

Funktionalisierte Oberflächen zur Adsorption von Schwermetallionen



Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen-Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität
zu Kiel

vorgelegt von

JÖRN KLEINERT

Kiel 2006

Referent: Prof. Dr. Dr. h.c. G. Lagaly

Koreferent: Prof. Dr. F. Tuzek

Tag der mündlichen Prüfung: 14.06.2006

Zum Druck genehmigt: Kiel, den 14.06.2006

Prof. Dr. J. Grotemeyer
(Dekan)

„Schämen sollten sich die Menschen, die sich gedankenlos der Wunder der Wissenschaft und Technik bedienen und nicht mehr davon geistig erfasst haben als die Kuh von der Botanik, die sie mit Wohlbehagen frisst.“

Albert Einstein (1879-1955)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. G. Lagaly für die Betreuung dieser Arbeit, seine hilfreichen Anregungen und die stets wohlwollende Unterstützung bedanken.

Mein Dank gilt der Süd-Chemie AG für die finanzielle Unterstützung und für die Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis Lagaly. Insbesondere möchte ich mich bei Herrn Dr. Norbert Schall, Herrn Dr. Friedrich Ruf und Herrn Dr. Christian Vogler für ihren Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit bedanken.

Ich möchte mich bei Herrn Dr. Heiko Frahm bedanken, der mir mit Rat und Tat bei meinem Einstieg in die experimentellen Arbeitsweisen der Kolloidchemie zur Seite stand.

Frau U. Cornelissen und Frau S. Pehlke danke ich für die Aufnahmen der FT-IR-Spektren und für die vielen Elementaranalyse-Messungen. Frau M. Schneeweiss bin ich für die zahlreichen atomabsorptionspektrometrischen Messung zu sehr großem Dank verpflichtet.

Meinen Kollegen Britta Bahn, Tanja Blum, Klaus Beneke und Dr. José Eduardo Gardolinski verdanke ich ein äußerst angenehmes und produktives Arbeitsklima.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern und meinem Bruder Niels, für die stete Unterstützung während meines Studium und meiner Freundin Britta Hartkopf für das entgegengebrachte Verständnis.

Inhaltsverzeichnis

ZUSAMMENFASSUNG

ABSTRACT

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

1. EINLEITUNG.....	1
1.1 Aufgabenstellung	1
1.2 Hintergrund	1
1.3 Alternative Komplexbildner in der Peroxidbleiche	2
1.4 Einsatz von Polymeren als Komplexbildner	3
1.5 Schwermetalle und Umweltaspekte	5
1.6 Adsorption von Makromolekülen	6
2. MATERIAL UND METHODEN.....	9
2.1 Materialien und Charakterisierung.....	9
2.1.1 Bentonite	10
2.1.2 Polymere	12
2.1.3 Silane	16
2.1.4 Metallsalze und Komplexbildner	17
2.1.5 Synthese von phosphonsäurefunktionalisiertem MPS	17
2.1.6 Chemikalien für organische Synthesen.....	20
2.1.7 Lösungsmittel.....	21
2.1.8 pH-Werte der Dispersionen	21
2.2 Methoden.....	24
2.2.1 Pulverdiffraktometrische Untersuchungen	25
2.2.2 Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	26
2.2.3 Gasadsorptionsisothermen	26
2.2.4 Kohlenstoff–Wasserstoff–Stickstoff–Analyse (CHN).....	27
2.2.5 NMR-Spektren.....	28
2.2.6 Massenspektren.....	28
2.2.7 Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)	29
2.2.8 Induktiv gekoppelte Hochfrequenz-Plasma Spektrometrie (ICP).....	33

I. ADSORPTION UND DESORPTION VON KOMPLEXBILDNERN UND POLYMEREN

3.	ADSORPTION UND DESORPTION VON KOMPLEXBILDNERN	35
3.1	Adsorption und Desorption von EDTA an Opazil AM und Perstab OA	35
3.2	Adsorption und Desorption von DTPA an Opazil AM und Perstab OA	38
3.3	Adsorption und Desorption von DEQUEST 2060 S an Opazil AM und Perstab OA	39
3.4	Adsorption und Desorption von Betain-Monohydrat an Opazil AM und Perstab OA	42
3.5	Adsorption und Desorption von Baypure CX-100 an Opazil AM und Perstab OA	46
3.6	Zusammenfassung	47
4.	ADSORPTION UND DESORPTION VON POLYMEREN.....	48
4.1	Adsorption und Desorption von Luvitec VPI 55K72W an Opazil AM und Perstab OA	49
4.2	Adsorption und Desorption von Luvitec VPI 55 K 72W an Bentonit-Gemisch...	53
4.3	Adsorption und Desorption von Luvitec an Copisil S401.....	54
4.4	Adsorption und Desorption von Luvitec an Kaolinit.....	54
4.5	Adsorption und Desorption von Luvitec an PES-Kaolinit	55
4.6	Adsorption und Desorption von Polyethylenimin (PEI) an Opazil AM und Perstab OA	56
4.7	Adsorption und Desorption von PEI an Bentonit-Gemisch	58
4.8	Adsorption und Desorption von PEI an Copisil S401.....	59
4.9	Adsorption und Desorption von PEI an Kaolinit	60
4.10	Adsorption und Desorption von Poly(acryl-co-maleinsäure) PAM an Opazil AM und Perstab OA	61
4.11	Adsorption und Desorption von Polymethylacrylsäure (PMA) an Opazil AM und Perstab OA	62
4.12	Adsorption und Desorption von Polyvinylpyrrolidon (PVP) an Opazil AM und Perstab OA	63

4.13	Adsorption und Desorption von Polyvinylalkohol (PVA) an Opazil AM und Perstab OA	65
4.14	Adsorption und Desorption der ISP-Polymere an Opazil AM	67
4.15	Adsorption und Desorption der Polymere an Perstab OA	69
4.16	Adsorption und Desorption von ISP-Polymeren an Opazil AM und Perstab OA bei hohen Polymerkonzentrationen	71
4.17	Zusammenfassung	73
5.	SILANISIERUNGSREAKTIONEN	74
5.1	Silanisierung von Adsorbentien mit 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan (DYNASYLAN MTMO)	77
5.2	Silanisierung von Bentoniten mit 3-Aminopropyltriethoxysilan (DYNASYLAN AMEO)	77
5.3	Silanisierung von Adsorbentien mit 3-(2-Aminoethylamino)-propyltrimethoxysilan (DYNASYLAN DIAMO)	78
5.4	Silanisierung von Adsorbentien mit 3-(2 (2-Aminoethylamino)ethylamino)-propyltrimethoxysilan (DYNASYLAN TRIAMO)	79
5.5	Silanisierung von Opazil AM und Perstab OA mit Diethylphosphatoethyltriethoxysilan (DPTS)	80
5.6	Silanisierung von Opazil AM und Perstab OA mit <i>p</i> -Diethylphosphatomethylphenyltrimethoxysilan (PDPTS)	81
5.7	Quellungsversuche	81
5.8	Zusammenfassung	85

II. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

6.	ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN.....	86
6.1	Adsorption und Desorption von Metallionen an Bentonit-Polymer-Komplexe ...	86
6.2	Adsorption und Desorption von Cu ²⁺ -Ionen an die Bentonite in Abwesenheit der Polymere	86
6.3	Adsorption und Desorption von Metallionen an Opazil AM- und Perstab OA-Luvitec-Komplexe.....	87
6.3.1	Adsorption von Mangan- und Eisen(III)ionen bei pH 1.5-2	87
6.3.2	Adsorption von Cu ²⁺ -Ionen	88

6.3.3	Adsorption von Fe ³⁺ -Ionen	90
6.3.4	Adsorption von Mn ²⁺ -Ionen.....	92
6.4	Adsorption und Desorption von Metallionen an PEI- und PEI-Acetat (pH 9)-Bentonite.....	95
6.4.1	Adsorption von Cu ²⁺ -Ionen an PEI- und PEI-Acetat-Bentonite	95
6.4.2	Adsorption von Fe ³⁺ -Ionen an PEI- und PEI-Acetat-Bentonite	100
6.4.3	Adsorption von Mn ²⁺ -Ionen an PEI- und PEI-Acetat-Bentonite	104
6.5	Adsorption und Desorption von Metallionen an PEI-Acetat-Bentonite bei pH = 4	107
6.6	Adsorption und Desorption von Metallionen an Opazil AM - und Perstab OA – PVP und PVA Komplexen.....	112
6.7	Adsorption und Desorption von Metallionen an Bentonit-ISP-Polymer-Komplexe.....	121
6.7.1	Adsorption und Desorption von Cu ²⁺ -Ionen an Bentonit-ISP-Polymer-Komplexe	122
6.7.2	Adsorption und Desorption von Fe ³⁺ -Ionen an Bentonit-ISP-Polymer-Komplexe	127
6.7.3	Adsorption und Desorption von Mn ²⁺ -Ionen an Bentonit-ISP-Polymer-Komplexe	132
6.8	Multielementanalyse.....	137
6.8.1	Luvitec-Bentonite	137
6.8.2	PEI-Acetat (pH 9)-Bentonite	142
6.9	Bestimmung des Calciumgehalts von Opazil AM, Perstab OA und Kieler Leitungswasser.....	146
6.10	Adsorption von Mn²⁺-Ionen an Bentonit-Luvitec-Komplexe in Leitungswasser.....	146
6.11	Adsorption von Mn²⁺-Ionen bei definiertem pH-Wert	149
6.12	Adsorption und Desorption von Metallionen an polymermodifizierte Bentonite bei definiertem pH-Wert	150
6.13	Adsorption und Desorption von Metallionen an Polymer-Bentonit-Gemische (Opazil AM/Perstab OA 1:1).....	160
6.14	Adsorption und Desorption von Metallionen an Luvitec-Kaolinit und PEI-Kaolinit	168
6.15	Adsorption und Desorption von Metallionen an phosphonsäuremodifiziertem MPS.....	171
6.16	Zusammenfassung	173
6.17	Adsorptions- und Desorption von Metallionen an silanisierte Bentonite.....	175

6.17.1	MPTMS-Bentonite und Cu ²⁺ -Ionen	175
6.17.2	APTES-Bentonite und Cu ²⁺ -Ionen.....	177
6.17.3	DIAMO-Bentonite und Cu ²⁺ -Ionen	178
6.17.4	TRIAMO-Bentonite und Cu ²⁺ -Ionen	179
6.17.5	MPTMS-Bentonite und Fe ³⁺ -Ionen.....	183
6.17.6	APTES-Bentonite und Fe ³⁺ -Ionen	185
6.17.7	DIAMO-Bentonite und Fe ³⁺ -Ionen	186
6.17.8	TRIAMO-Bentonite und Fe ³⁺ -Ionen.....	187
6.17.9	MPTMS-Bentonite und Mn ²⁺ -Ionen	190
6.17.10	APTES-Bentonite und Mn ²⁺ -Ionen.....	192
6.17.11	DIAMO-Bentonite und Mn ²⁺ -Ionen.....	193
6.17.12	TRIAMO-Bentonite und Mn ²⁺ -Ionen	194
6.18	Adsorption und Desorption von Metallionen an silanisierem Aerosil und Kaolinit	197
6.18.1	Adsorption von Cu ²⁺ -Ionen.....	197
6.18.2	Adsorption von Fe ³⁺ -Ionen	200
6.18.3	Adsorption von Mn ²⁺ -Ionen.....	202
6.19	Adsorption und Desorption von Metallionen an DPTS/PDPTS-Bentonite.....	205
6.19.1	Adsorption von Cu ²⁺ -Ionen an DPTS/PDPTS-Bentonite	205
6.19.2	Adsorption von Fe ³⁺ -Ionen an DPTS/PDPTS-Bentonite	209
6.19.3	Adsorption von Mn ²⁺ -Ionen an DPTS/PDPTS-Bentonite.....	213
6.20	Zusammenfassung	218

III. SYNTHESE NEUER KOMPLEXBILDNER

7.	SYNTHESEN	219
7.1	Modifizierungsversuche von EDTA (1).....	219
7.2	Synthese von p-Diethylphosphonatmethylphenyltrimethoxysilan (5).....	221
7.3	Synthese von Ethyl[(diethoxyphosphoryl)methylphenyl-(methylamino-methyl)]-4-trimethoxysilan (10)	222
7.4	Syntheseversuch von 2-Hydroxy-1-trimethylammonium-4,7,9,9-tetra(carboxymethyl)-9-amino-4,7-diaza-nonanchlorid (15).....	223
7.5	Synthese von 2-Hydroxy-1-trimethylammonium-9-amino-4,7-diaza-nonanchlorid (13)	224

7.6	Synthese von 2-Hydroxy-1-trimethylammonium-9-amino-4,7-diaza-nonan-chlorid-trihydrochlorid (16)	225
7.7	Synthese von 2-Hydroxy-1-trimethylammonium-4,7,9,9- <i>N,N',N'',N''</i> -tetra (carboxy-methyl) -9-amino-4,7-diaza-nonanchlorid (15).....	226
7.8	Syntheseversuch von 1- <i>N,N</i> -Di-[ethylen(<i>N',N'</i> -di-(carboxy-methyl))amino]amino-2-hydroxy-3-trimethylammonium-propanchlorid (21).....	227
7.9	Synthese von 1,5-Diphthalimido-3-azapentan (18).....	228
7.10	Synthese von 1- <i>N,N</i> -Di(<i>N'</i> -ethylenphthalimid)amino-2-hydroxy-3-trimethyl-ammonium-propanchlorid (19).....	228
7.11	Synthese von 2-Hydroxy-1-trimethylammonium-6-amino-4-aza-4- <i>N</i> -(2-ethylen-amin)-hexanchlorid (20).....	230
7.12	Synthese von 1- <i>N,N</i> -(Dinatriumsuccinat)-amino-hydroxy-3-trimethyl-ammonium-propanchlorid (23).....	230
7.13	Zusammenfassung	231
8.	BLEICHEVERSUCHE.....	232
9.	DISKUSSION UND AUSBLICK.....	237
10.	ZUSAMMENFASSUNG	242
11.	LITERATURVERZEICHNIS	243
12.	ANHANG.....	258

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Doktorarbeit soll nach einem ökologischen System zur Schwermetallionenadsorption gesucht werden, das sowohl in Bleichprozessen als auch in der Wasserreinigung und –aufbereitung eingesetzt werden kann. Der Einsatz von Chemikalien soll reduziert und der Energiebedarf verringert werden. Es ist von großem Interesse, nach alternativen Verbindungen zu suchen, welche die Nachteile klassischer Komplexbildner nicht aufweisen, oder zumindest gestatten, deren Einsatzmengen zu reduzieren.

Zur Adsorption für Schwermetallionen (Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+}) aus wässrigen Lösungen wurden verschiedene Feststoffe (Bentonite, Kaoline, Bleicherden, Aerosil, Kieselgele) durch Adsorption verschiedenartigster Polymere bzw. durch Graftreaktionen mit einer Reihe von Silanen modifiziert. Nur die polymermodifizierten sowie silanisierte Bentonite eignen sich zur Schwermetallionenadsorption.

Kupfer- und Eisenionen wurden sehr gut von den stickstoff-, schwefel- und phosphorfunktionalisierten Oberflächen, wobei die Kupferionen etwas besser als die Eisenionen adsorbiert wurden. Die beiden Metallionen konnten fast vollständig aus den Lösungen entfernt werden und wurden bei den Desorptionsversuchen nicht ausgewaschen.

Manganionen wurden von allen modifizierten Adsorbentien nur mäßig bis schlecht adsorbiert. Die Einführung von verschiedenen funktionellen Gruppen oder eine Änderung des pH-Bereichs erhöhte die adsorbierte Menge nicht.

In Bleicheversuchen als ein mögliches Anwendungsbeispiel konnte gezeigt werden, dass die Manganionen einen deutlichen Einfluss auf den Weißgrad besitzen, da sie Wasserstoffperoxid katalytisch zersetzen.

Schlüsselwörter: Bentonite, Polymere, Adsorption, Silanisierung, Schwermetallionen, Peroxidbleiche, Komplexbildner,

Abstract

The aim of the present work was to find adsorbents of heavy metal ions for application in bleaching processes and polluted water. An attempt was made to reduce the amount of chemicals and the required energy. Therefore, it is of great interest to search for compounds which do not have the disadvantages of classical complexing agents or allow to reduce their amounts.

Different kinds of solids (bentonite, kaoline, bleaching earth, aerosol, silica gels) were used in the adsorption experiments for heavy metal ions from aqueous solutions. These adsorbents were modified by adsorption of various polymers and complexing agents as well as by grafting reactions. Only the polymere- and silane-modified bentonites were suitable for adsorption of heavy metals.

Cu^{2+} - and Fe^{3+} -ions were almost quantitatively adsorbed by nitrogen-, sulphur- and phosphorous modified surfaces. The adsorbed metal ions were not removed by washing with water.

Mn^{2+} -ions were moderately adsorbed by all modified adsorbents. The introduction of other functional groups or pH-changes could not increase the amount adsorbed.

Bleaching experiments as a possible application revealed that Mn^{2+} -ions clearly influence the brightness of the paper. However, the large amount of Mn^{2+} -ions decomposes catalytically the bleaching agent hydrogen peroxide.

Keywords: bentonite, polymer, adsorption, bleaching, complexing agents, heavy metals, grafting reactions

Abkürzungsverzeichnis

Diese Liste enthält keine Symbole für Einheiten oder chemische Elemente.

AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
Aerosil 200	Kieselgel mit 200 m ² Oberfläche
APTES	3-Aminopropyltriethoxysilan
atro	absolut trocken
Baypure CX-100	Iminodibersteinsäure Tetranatriumsalz
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
CDCl ₃	Deuteriochloroform
CHN	Elementaranalyse
Copisil S 401	Bleicherde mit 346 m ² Oberfläche
d _L	Zwischenschichtabstand
Dequest 2060 S	Diethyltriaminpentakismethylphosphonsäure
DPTS	Diethylphosphonatoethyltriethoxysilan
DTPA	Diethyltriaminpentaessigsäure
Dynasylan AMEO	3-Aminopropyltriethoxysilan
Dynasylan DIAMO	3-(2-Aminoethylamino)-propyltrimethoxysilan
Dynasylan MTMO	3-Mercaptopropyltrimethoxysilan
Dynasylan TRIAMO	3-(2-(2-Aminoethyl)-ethylamino)-propyltrimethoxysilan
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
FTIR	Fourier Transform-Infrarot Spektroskopie
ICP	Induktive gekoppelte Hochfrequenz Plasma Spektrometrie
ISP	International Specialty Products
Luvitec VPI 55 K72W	Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol-Copolymer
M47	Bayrischer Calciumbentonit
MAS-NMR	Festkörper Magnetische Kernresonanz-Spektroskopie mit „magic angle spinning“ Methode
MIR	Fourier Transform Infrarot Spektroskopie in “medium region” des Spektrums: von 400 cm ⁻¹ bis 4000 cm ⁻¹
MPS	Mesoporous Silica
MPTMS	3-Mercaptopropyltrimethoxysilan

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

MS (ESI)	Massenspektometrie (Electrospray Ionisation)
NMR	Magnetische Kernresonanz-Spektroskopie
OES	Optische Emissions-Spektroskopie
Opazil AM	alkalisch aktivierter Bentonit
PAM	Poly-(acryl-co-maleinsäure)
PDPTS	<i>p</i> -Diethylphosphatomethylphenyltrimethoxysilan
PEI	Polyethylenimin
Perstab OA	natürlicher Calciumbentonit
PES	Natriumpolyethylensulfonat
PMA	Polymethylacrylsäure
PVA	Polyvinylalkohol
PVP	Polyvinylpyrrolidon
Sipernat 360	gefällte Kieselsäure mit 50 m ² Oberfläche
TMS	Tetrametylsilan
w/w	weight/weight in Prozent
δ	chem. Verschiebung (NMR) in ppm
λ	Wellenlänge in nm

1. Einleitung

1.1 Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Doktorarbeit soll nach einem ökologischen System zur Schwermetalladsorption gesucht werden, das sowohl in Bleichprozessen als auch in der Wasserreinigung und –aufbereitung eingesetzt werden kann. Der Einsatz von Chemikalien soll reduziert und der Energiebedarf verringert werden. Es ist von großem Interesse, nach alternativen Verbindungen zu suchen, welche die Nachteile klassischer Komplexbildner nicht aufweisen, oder zumindest gestatten, deren Einsatzmengen zu reduzieren.

Dazu können Kombinationen von geeigneten abbaubaren Komplexbildnern mit Bentoniten oder Produkte auf Bentonit/Zeolith-Basis verwendet werden. Tonminerale sind geeignete Materialien, da sie in der Industrie und Technik wegen ihrer großen Vielfalt an Eigenschaften, ihrer leichten Zugänglichkeit und der geringen Beschaffungskosten die verschiedenartigsten Anwendungen finden. Besondere Bedeutung haben Bentonite auch durch ihr Adsorptionsvermögen in der Umwelttechnik erlangt (LAGALY, 1994A; LAGALY, 1994B). Sie werden als Trägermaterial für Pestizide und zur Adsorption von toxischen Substanzen benutzt. Eine Übersicht über die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten von Bentoniten findet sich bei LAGALY (1993A) und MURRAY (1986, 1999A, B, 2000, 2003).

1.2 Hintergrund

Bleichmittel werden zum Bleichen von Papier, Pulpe, Rohbaumwolle und Flecken eingesetzt (KROSCWITZ & HOWE-GRANT, 1991). Diese sehr unterschiedlichen Substrate haben gemein, dass sie Chromophore enthalten, die farblos werden müssen. Ein Bleichmittel wird aufgrund seiner oxidativen oder reduktiven Eigenschaften eingesetzt, da es farbige Verbindungen abbaut und wasserlöslich macht, oder das Absorptionsspektrum in den nicht sichtbaren Bereich verschiebt (HAGE & LIENKE, 2006).

Im Bereich der Papierindustrie werden heute sauerstoffhaltige Oxidationsmittel (z. B. Ozon, Wasserstoffperoxid) zum Bleichen von Faserstoffen eingesetzt. Spuren von Schwermetallionen, wie Eisen (Fe)-, Kupfer (Cu)- oder Mangan (Mn)-Ionen bewirken eine katalytische Zersetzung des Wasserstoffperoxids und damit eine gravierende Verschlechterung des Wirkungsgrads des Bleichprozesses. An dieser Zersetzungsreaktion sind besonders die Manganionen beteiligt, die in relativ hohen Konzentrationen aus der Holz-

1. EINLEITUNG

substanz in den Faserstoffherstellungsprozess gelangen (VÖLKE ET AL., 2002). Um den Verlust der Bleichwirkung auszugleichen, muss mit höheren Konzentrationen von Bleichmitteln gearbeitet werden. In der Praxis werden Komplexbildner zur Bindung der Schwermetallionen und damit zur Unterdrückung der Peroxid-Zersetzung eingesetzt. Außerdem wird durch den Zusatz von Komplexbildnern die Abscheidung von Harz an Sortierern und Eindickern wesentlich verringert (MÖBIUS, 1978). Bis heute werden zur Schwermetallkomplexierung DTPA (Diethylentriaminpentaacetat) und in Nordamerika auch EDTA (Ethyldiamintetraacetat) eingesetzt. Diese Komplexbildner sind wirksame und kostengünstige Hilfsmittel für den Bleichprozess. Ihr Einsatz gerät jedoch immer mehr in die Diskussion, da sie aus Abwässern nur schwer zu entfernen und biologisch kaum abbaubar sind (LANGI ET AL., 1997, 1998). Durch ihr hohes Komplexierungsvermögen für Schwermetalle können sie die sedimentierten und im Klärschlamm adsorbierten Schwermetallionen remobilisieren (DIETZ, 1985).

1.3 Alternative Komplexbildner in der Peroxidbleiche

Es wurden bereits mehrere Untersuchungen mit alternativen Komplexbildnern durchgeführt (KINZE ET AL., 1999; HENECKER ET AL., 1998; VÖLKE ET AL., 2002). Die Ergebnisse von Laborversuchen mit alternativen Komplexbildnern wie Gluconat, Citrat, Iminodibernsteinsäure, Ethyldiamindisuccinat, Polyphosphonate, modifizierte Polyamine und anorganische Ionentauscher werden am Beispiel der Bleiche von Holzstoffen im Vergleich mit DTPA kurz dargestellt.

Die Untersuchungen zeigten, dass die heute angebotenen alternativen Komplexbildner vom Typ Gluconat, Citrat, Iminodibernsteinsäure-Salze oder Ethyldiamindisuccinat bei der Holzbleiche allein kein Substitut für DTPA sind. Bei gleichen Einsatzmengen (bezogen auf Wirksubstanz) konnten maximal 1.8 Weißpunkte unter dem mit DTPA erreichbaren Weißniveau erzielt werden. Die Probleme beim Einsatz alternativer Komplexbildner liegen vor allem in der zum Vergleich zu DTPA mangelnden Oxidationsstabilität unter den Bedingungen der Peroxidbleiche.

Die Bleichergebnisse hängen stark von Art und Menge der Schwermetallgehalte des Holzstoffes ab. Die Untersuchungen wurden bei Standard-Bleichbedingungen durchgeführt, um die Vergleichbarkeit der Versuchsergebnisse im Labor zu gewährleisten. In der Praxis können die Bleichergebnisse von den Idealbedingungen abweichen, so dass bei der

1. EINLEITUNG

Anwendung alternativer Komplexbildner eine Optimierung auf die vorliegenden Randbedingungen notwendig wird.

Bei der Kombination von Komplexbildnern mit anorganischen Ionentauschern in der Papierfabrik ist der Zugabeort besonders wichtig und hat einen entscheidenden Einfluss auf das Bleichergebnis. Die Calciumhärte spielt insofern eine große Rolle, als die meisten Komplexbildner bevorzugt mit den Calciumionen und erst in zweiter Linie mit den Schwermetallionen reagieren.

Bleichchemikalien stellen einen erheblichen Kostenfaktor dar. Daher ist DTPA mit seinem guten Preis-/Leistungsverhältnis derzeit noch nicht durch alternative Komplexbildner zu ersetzen, ohne höhere Chemikalienkosten in Kauf zu nehmen. Falls jedoch die biologische Abbaubarkeit wirklich durch gesetzliche Auflagen der wichtigste Parameter beim Einsatz der Komplexbildner werden sollte, können die vorgestellten Komplexbildner eine Alternative darstellen.

1.4 Einsatz von Polymeren als Komplexbildner

Polymere und ihre Eigenschaften wurden über mehrere Jahrzehnte untersucht. Der Einsatz von Polymeren als Komplexbildner ist vielfach in der Literatur beschrieben worden. Häufig wurden Polyvinylalkohole (MARMOR & KIDANE, 1978), Polyethylenimine (TAKAGISHI ET AL., 1985) und Polyacrylsäuren (NICEMOL ET AL., 1998) eingesetzt.

In den letzten dreißig Jahren wurde versucht, Metallkomplexe mit Polymeren herzustellen. Diese Komplexe sind von großem Interesse, da sie in verschiedenen Anwendungsgebieten einsetzbar sind, z. B. in der organischen Synthese (SAMUELSON, 1963), in der Abwasserbehandlung (BOLTO, 1980), in der Hydrometallurgie (VERNON, 1976), bei polymeren Arzneimittelerersatz (RAMIREZ ET AL., 1974), bei der Rückgewinnung von Spurenelementen (COLEMAN, 1975) und in der Kernchemie (SCHMUCKLER, 1965). Außerdem werden sie als Modelle für Enzyme verwendet (BANAZAK ET AL., 1965; PALUMBO ET AL., 1978). Die Komplexierung von Metallionen mit Polymermatrices, die funktionale Liganden enthalten, zeigen deutlich bessere Wirkung als vergleichsweise einfachere Verbindungen, die zur Komplexierung eingesetzt werden. Häufig werden mehrzählig funktionalisierte Harze für Metallionenadsorption verwendet (KALIYAAN ET AL., 2000).

Ein Polymermetallkomplex setzt sich aus einem meist synthetischen Polymer und Metallionen zusammen, wobei die Metallionen über eine koordinative Bindung an die

1. EINLEITUNG

Polymerliganden gebunden sind. Ein Polymerligand besitzt Bindungsstellen wie Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatome, die entweder durch Polymerisation von Monomeren mit entsprechenden Koordinationsstellen entstehen oder durch chemische Reaktionen zwischen Polymer und einer niedermolekularen Verbindung mit komplexierenden Eigenschaften. Durch Synthese können organische Polymere mit anorganischen Funktionen erhalten werden. Je nach Herstellungsmethode oder Lage des komplexierten Metallions können Polymermetallkomplexe in unterschiedliche Gruppen eingeteilt werden.

Komplexierende Polymere werden schon seit frühester Zeit verwendet. Zum Beispiel beruht das Gerben von Leder und Fellen auf der Komplexierung von Metallionen durch Proteine. Die Proteinmetallkomplexe sind resistent gegen Bakterien, die nicht-gegerbtes Leder befallen. Metallbindungen zu andern natürlichen Polymeren betreffen eine Vielzahl von enzymatischen Reaktionen und Membranwechselwirkungen (VALLEE, 1978).

Werden Metallionen zu Polymerlösungen gegeben wie z. B. Polyacrylsäure, Polyvinylalkohole, Polyethylenimin oder Polyvinylpyridin, werden Polymerchelatkomplexe sehr schnell gebildet (TSUCHIDA ET AL., 1977). Die Komplexierung von Palladium(II)-Ionen mit Poly(*N*-methacryloyl-*L*-asparagin) wurde von LEKCHIRI ET AL. (1987) untersucht. SIYAM und HENNA (1994) beschrieben die Cu^{2+} - und Mg^{2+} -Aufnahme durch wasserlösliche Acrylate. Ein neues Homopolymer, abgeleitet vom Zimtaldehyd und substituierten Anilin, adsorbierte Cu^{2+} , Ni^{2+} -, Co^{2+} -, Zn^{2+} -, Cd^{2+} - und Hg^{2+} -Ionen (EL-SONBATI ET AL., 1993).

BAJAPAI ET AL. (1993) synthetisierten Poly(ethylenasparat), das mit verschiedenen zweiwertigen Metallionen Komplexe bildete. Wurden Imidazol-Liganden Bis(imidazol-2-yl)methyl-aminomethan auf Poly(glycidylmethacrylat-co-trimethylpropantrimethacrylat)-copolymer verankert, erhielt man ein hydrophiles Harz, das hochselektiv zweiwertige Metallionen komplexierte (VAN BERKEL ET AL., 1995). Allerdings haben wasserunlösliche Polymerharze auch erhebliche Nachteile, z. B. bei Reaktionen in heterogenen Phasen, und benötigen lange Kontaktzeiten. Daher sind wasserlösliche Polymere von zunehmendem praktischen Interesse (GECKELER ET AL., 1980).

Unter den ersten chelatkomplexierenden Harzen waren abgeleitete Systeme von EDTA, Dowex A-1, Chelex-100 und Chelex-20. Aus diesen Komplexbildnern wurde eine Vielzahl unterschiedlicher Systeme mit komplexierenden Eigenschaften entwickelt.

KRACZVINSKY (1985) beschreibt die Synthese von porösen Phenol-Formaldehyd-Polymeren, die Iminodiessigsäure enthalten. Die Porösität wurde durch Zugabe von fein verteiltem, festen Material erhalten, das unter den Reaktionsbedingungen unlöslich ist und

1. EINLEITUNG

durch Ablösen nach erfolgter Polymerisation entfernt wurde. Es wurden Kieselgele, Carbonate und verschiedene andere Salze verwendet.

Ein wasserlösliches Poly(β -diketon)-Harz mit chelatkomplexierenden Eigenschaften wurde durch kontrollierte Oxidation von Polyvinylalkohol (PVA) mit Chromessigsäure hergestellt. Dieses Polymer bildet stabile Komplexe mit zwei- und dreiwertigen Metallionen wie z. B. Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Au^{3+} und UO_2^{2+} und entfernt die Ionen vollständig aus verdünnten wässrigen Lösungen (MARMOR & KIDANE, 1978).

1.5 Schwermetalle und Umweltaspekte

Die Suche nach und Entwicklungen von ökologischen Komplexbildnern spielt nicht nur bei den Umweltaspekten der Papier- und Textilherstellung eine große Rolle, sondern kann auch in anderen Bereichen des Umwelt- und Gewässerschutz eine bedeutende Anwendung finden. Schwermetallverunreinigungen kommen in vielen Abwasserkreisläufen der Industrie vor, wie z. B. bei Metallbeschichtungsanlagen, in der Bergbauindustrie oder in Gerbereien. Schwermetalle sind biologisch nicht abbaubar, reichern sich in lebenden Organismen an und rufen zahlreiche Erkrankungen und Beschwerden hervor. Es ist bereits möglich, die Umwelt durch teuer zu überwachende Maßnahmen zu schützen.

Als Beispiel für ein häufig vorkommendes Schwermetall im Abwasser sollen die Eigenschaften von Kupfer kurz diskutiert werden. In der Natur sind Kupferverbindungen allgegenwärtig und wurden auch oft in Oberflächengewässern gefunden. Kupferhaltiger Bergbauabfall und saure Grubenentwässerung bringen signifikante Mengen Kupferionen ins Abwasser. Zusätzliche Quellen für Kupferionen stammen aus der Galvano-, Düngemittel-, Farben- und Pigmentindustrie, sowie aus Gemeinde- und Abwasserzuflüssen (AJMAL ET AL., 1998). Kupfer(II)-Ionen sind die am häufigsten vorkommende Spezies. Man findet sie häufig in der Umwelt. Sie sind im Vergleich zu seinen beiden anderen Oxidationsstufen (Cu^0 , Cu^+) giftig für lebende Organismen. Die Toxizität von Kupferionen in lebenden Organismen wird dadurch hervorgerufen, dass sie mit Enzymen wechselwirken, deren Aktivität von Thiol- oder Aminogruppen abhängt. Diese Enzyme werden von Kupferionen, wie auch von den meisten anderen Schwermetallionen, durch die hohe Affinität von Cu^{2+} zu Liganden mit Nitro- oder Schwefeldonoren bevorzugt (FLEMMING, TREVORS, 1989). Auch können Nucleinsäuren Ziele

1. EINLEITUNG

für Angriffe der Kupfer(II)-Ionen bilden. Die Toxizität von Kupferionen bei Menschen wurde intensiv untersucht (AASETH & NORSETH, 1986). Beim Menschen wurden keine chronischen Kupfervergiftungen beschrieben. Akute Kupfervergiftungen nach Nahrungsaufnahme können systematische Effekte hervorrufen, z. B. Hämolyse, Leber- und Nierenschäden und Fieber mit Grippesymptomen. Bei den beschriebenen lokalen Effekten handelt es sich um Reizungen der oberen Atemwege, Darmstörungen mit Erbrechen, Sodbrennen, Diarrhoe und eine Form von Kontaktdermatitis. Es gibt keine Beweise zwischen Kupferaufnahme und Krebserkrankung. Es ist jedoch bewiesen, dass Kupferionen Fehlfunktionen des zentralen Nervensystems bei menschlichen Föten verursacht. Auch sind Auswirkungen von Kupferionen auf andere lebende Organismen gut untersucht und dokumentiert (FLEMMING, TREVORS, 1989). Daher soll die Kupferkontaminierung auf ein Mindestmaß im Abwasser reduziert werden, bevor die Kupferionen in den Wasserkreislauf gelangen. Zahlreiche Prozesse zur Entfernung von gelösten Schwermetallionen sind verfügbar, z. B. Ausfällung als schwerlösliche Verbindungen, Phytoextraktion, Ultrafiltration, reverse Osmose und Elektrodialyse (RENGARAJ ET AL., 2004). Jedoch sind viele dieser Ansätze sehr kostenintensiv, und in Entwicklungsländern mit aufstrebender Industrie ist die Durchführung dieser Reinigungsprozesse extrem schwierig. Daher besteht die Notwendigkeit einer Behandlungsstrategie, die einfach und robust ist, und die die lokalen Ressourcen und Nebenbedingungen berücksichtigt. Adsorption und Ionenaustausch sind potentielle Alternativen für die Wasser- und Abwasserbehandlung.

1.6 Adsorption von Makromolekülen

Es existiert eine Terminologie, welche die Wechselwirkungen gelöster Moleküle mit einer festen Oberfläche regelt (SING, 1982). Es muss bei der Adsorption von Ionen unterschieden werden, ob es sich tatsächlich um eine Adsorption oder um einen Ionenaustausch handelt. Bei einer Adsorption konkurrieren gelöste Moleküle bzw. Ionen mit dem Lösungsmittel um freie Adsorptionsplätze, wobei die Bindung der Teilchen unterschiedlich stark ist. Handelt es sich dagegen um einen Ionenaustausch, werden bereits gebundene Ionen auf der voll belegten Oberfläche je nach Affinität komplett oder teilweise gegen eine andere Ionenart ausgetauscht.

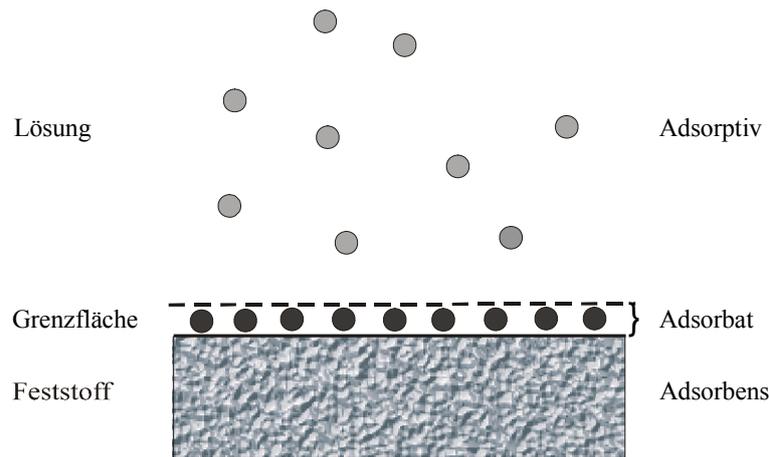


Abb. 1: Nomenklatur für die Adsorption (SING, 1982).

Ist das Adsorbens eine Schichtverbindung, kann das Adsorptiv auch zwischen die Schichten wandern und dort zu einer Schichtaufweitung führen, wobei Diffusionsvorgänge eine große Rolle spielen.

Zur Untersuchung von Adsorptionsvorgängen werden zunächst Adsorptionsisothermen aufgestellt. Bei der Adsorption kleiner Moleküle können verschiedene Isothermentypen auftreten (GILES ET AL., 1960), während bei Polymeren oft Langmuir- oder high-affinity Isothermen vorkommen.

Die Polymeradsorption an Festkörperoberflächen ist nicht einfach zu beschreiben. Die ersten theoretischen Beschreibungen der Adsorption von Polymeren stammen von SIMHA, FRISCH und EIRICH (s. SATO und RUCH (1980) und dortige Literaturstellen). Für ihre Berechnungen verwandten sie Parameter, die eine allgemeine Behandlung des Problems nicht möglich machten. Schließlich entwickelten SCHLEUTJENS und FLEER (1979) eine „self-consistent-field theory“, die nicht nur die Berechnung von Adsorptionsisothermen erlaubt, sondern auch eine Segmentverteilung an der Oberfläche und daraus resultierend die Dicke der adsorbierten Schicht liefert und schließlich Wechselwirkungen zweier mit Polymeren bedeckten Oberflächen behandelt (DAU, 1991).

Allerdings ergeben sich zwei Probleme. Makromoleküle werden als Ketten aus Segmenten betrachtet, welche die gleiche Größe haben wie ein Lösungsmittelmolekül. Jedoch können diese nicht miteinander gleichgesetzt werden, sondern es muss zuerst die Anzahl der Segmente des betrachteten Makromoleküls festgelegt werden. Weiterhin müssen einige Wechselwirkungsparameter bekannt sein. Diese Größen können kaum aus den Messwerten

1. EINLEITUNG

bestimmt werden, da die Theorie einen sehr komplexen Ausdruck liefert, so dass eine Anpassung der Werte nur schwer möglich ist.

Jedoch weist die Theorie aus, welche Faktoren den Adsorptionsvorgang beeinflussen. Neben der Temperatur haben die Polymerkonzentration, die Kettenlänge, die Wechselwirkung von Polymersegmenten untereinander und die Adsorptionsenergie, d.h. die Wechselwirkung der Polymersegmente mit der Oberfläche, Einfluss auf den Adsorptionsvorgang. Eine weitere wichtige Größe ist die maximale Polymermenge Γ_{\max} . In den meisten Fällen lässt sich der funktionelle Zusammenhang zwischen Γ_{\max} und der Molmasse des adsorbierten Polymers M durch eine empirische Formel beschreiben.

$$\Gamma_{\max} = KM^a \quad \text{bzw.} \quad \log \Gamma_{\max} = \log K + a \cdot \log M$$

($K, a = \text{Konstanten}$)

Von großem Interesse ist die Konformation der adsorbierten Makromoleküle an der Oberfläche und die daraus resultierende Dicke der adsorbierten Schicht (Abb. 2). Es gibt mehrere Möglichkeiten, wie sich ein Makromolekül auf der Oberfläche verhalten kann. Es kann sich flach auf die Oberfläche legen (Züge, trains), wobei sich sehr viele Berührungspunkte zwischen der Oberfläche und dem Makromolekül bilden. Ein Makromolekül kann sich mit nur einigen Segmenten an der Oberfläche anhaften, so dass der Rest des Moleküls schleifenförmig in die Lösung ragt (Schlaufen, loops), oder es ist nur mit einem Segment an der Oberfläche verbunden und der restliche Teil des Polymers ragt als Schwanz (tail) in die Lösung. In den wenigsten Fällen werden sich Makromoleküle so auf die Oberfläche setzen, dass die Knäuelkonformation der Lösung im wesentlichen erhalten bleibt. Dabei bilden sich nur wenige Haftstellen aus, so dass das Knäuel auf der Oberfläche „zusammengedrückt“ wird (THENG, 1982).

Wie sich die Segmentdichte auf der Oberfläche verteilt, wurde von SCHLEUTJENS und FLEER theoretisch beschrieben. Durch Kleinwinkelneutronenbeugungsaufnahmen kann die Segmentdichteverteilung experimentell bestimmt werden. Alle anderen Messverfahren liefern nur Aussagen über die Dicke der adsorbierten Schicht.

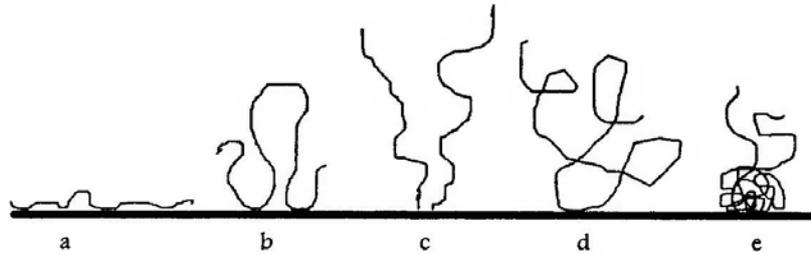


Abb. 2: Mögliche Konformationen eines adsorbierten Makromoleküls an einer Oberfläche.

a) Das Makromolekül liegt mit vielen Segmenten flach auf der Oberfläche (trains); b) das Molekül ist nur mit wenigen Segmenten gebunden und ragt schleifenförmig in die Lösung (loops); c) das Molekül ist nur mit einem Segment gebunden (Schwanz, tail); d) das Makromolekül behält die Knäuel-Konformation, mit wenigen Kontaktstellen; e) das Makromolekül behält die Knäuel-Konformation, mit einigen Kontaktstellen (DAU, 1996).

2. Material und Methoden

2.1 Materialien und Charakterisierung

Für die Untersuchungen wurden die von der Süd-Chemie AG gelieferten Bentonite Perstab OA (Calciumbentonit), Opazil AM (alkalisch aktivierter Calciumbentonit) und ein bayrischer Calciumbentonit mit unserer Bezeichnung M47 verwendet. Weiterhin wurden gefällte Kieselsäure (Sipernat 360, Degussa), pyrolytisch hergestellte Kieselsäure (Aerosil 200, Degussa), aufgearbeitete Bleicherde (Copisil S401, Süd-Chemie AG) und Kaolinit (China Clay, Cornwell, UK) verwendet. Die Bentonite wurden nicht weiter aufgearbeitet.

Von den Firmen Fluka, Degussa und ABCR Gelest wurden die Silane DYNASYLAN MTMO, AMEO, DIAMO und TRIAMO, *p*-Chlormethylphenyltrimethoxysilan und Diethylphosphonatotriethoxysilan bezogen. Die Polymere Advantage S, Viviprint 300, Gafquat HS-100, Gafquat 734, Polyethylenimin, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylalkohol, Polymethacrylsäure und Poly(acryl-co-maleinsäure), sowie die Komplexbildner EDTA, DTPA, Diethylentriaminpentakis(methylphosphonsäure) und Betain-Monohydrat wurden bei Merck, Fluka und Sigma-Aldrich erworben. Alle Reagenzien waren kommerziell erhältlich und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Für die Untersuchungen mit dem wasserlöslichen Polymer Luvitec VPI 55K72W und dem Komplexbildner Baypure CX-100

2. MATERIAL UND METHODEN

wurden jeweils ein Muster der Firma BASF und LANXESS verwendet. Die Metallsalz-Standardlösungen für die Atomabsorptionsspektroskopie wurden von Fluka bezogen.

2.1.1 Bentonite

Tab. 1: Bentonite

Bentonit	Zwischenschichtkation	Montmorillonitgehalt [%] ¹⁾
Bayr. Bentonit (M47)	Ca ²⁺	87
Opazil AM	Na ⁺	91
Perstab OA	Ca ²⁺	80

¹⁾nach der Methylenblaumethode

Spezifische Oberfläche

Die N₂-Adsorptionsisothermen wurden volumetrisch mit einer BET-Apparatur (Eigenbau) bei 77 K bestimmt.

Die Proben wurden einen Tag bei Raumtemperatur im einem Vakuum von ca. 10⁻² Torr getrocknet. Vor Beginn der Messung wurde mit Helium die Gefäßkonstante ermittelt und der Probenraum auf einen Druck von weniger als 10⁻² Torr evakuiert. Die Messung dauerte zwischen 12 und 24 Stunden. Nach Beendigung wurde die Probe 30 min bei 77 K evakuiert und schließlich auf Raumtemperatur erwärmt und das Restvolumen durch Druckmessung bestimmt. Zur Kontrolle der Funktionsfähigkeit der Apparatur wurde Aerosil 200 (Degussa) gemessen.

Tab. 2: Auswertung der Stickstoffisothermen nach der BET-Methode

Probe	Adsorptionszweig		Desorptionszweig	
	C _{BET} -Wert	Oberfläche [m ² /g]	C _{BET} -Wert	Oberfläche [m ² /g]
Aerosil 200	116.0 ± 21.8	190.5 ± 0.57	69.0 ± 3.7	181.8 ± 0.24
Opazil AM	216.2 ± 31.5	23.7 ± 0.03	208.3 ± 23.6	24.6 ± 0.02
Perstab OA	265.0 ± 50.0	55.9 ± 0.08	-1566.2 ± 3397.1	69.1 ± 0.21

2. MATERIAL UND METHODEN

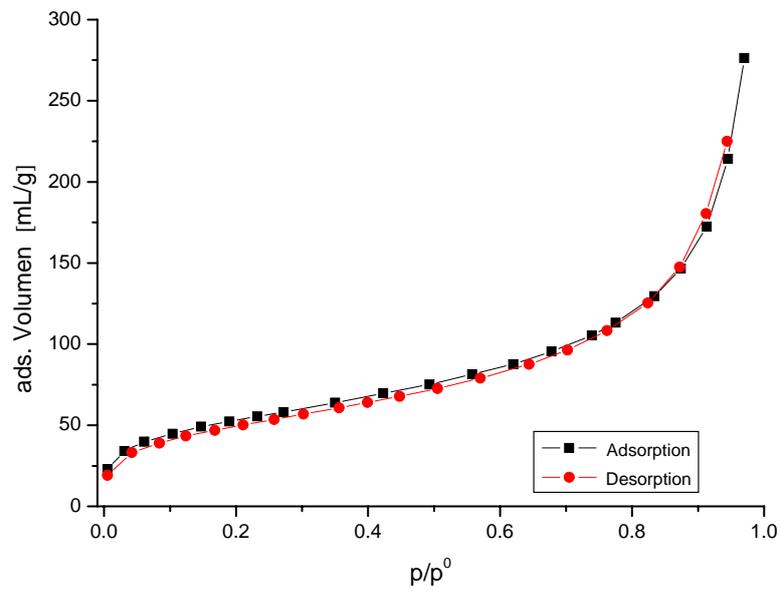


Abb. 3: BET-Isothermen von Aerosil 200

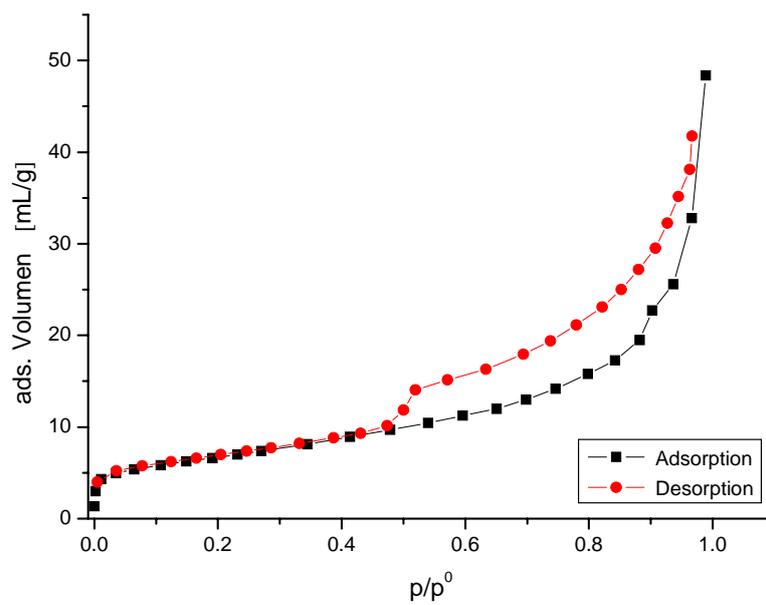


Abb. 4: BET-Isothermen von Opazil AM

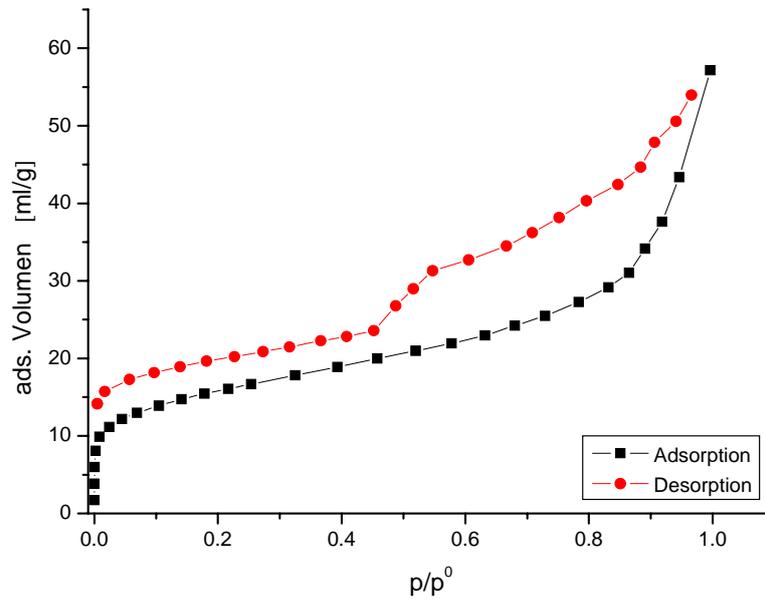


Abb. 5: BET-Isothermen von Perstab OA

2.1.2 Polymere

Tab. 3: Polymere

Polymer	Firma	rel. Molmasse
Advantage S	ISP über Süd-Chemie AG	83000
Gafquat 734	ISP über Süd-Chemie AG	85000
Gafquat HS-100	ISP über Süd-Chemie AG	1050000
Luvitec VPI 55 K72W	BASF	1200
Poly(acryl-co-maleinsäure)	Sigma-Aldrich	3000
Polyethylenimin	Sigma-Aldrich	25000
Polymethacrylsäure	Fluka	2000
Polyvinylalkohol	Fluka	49000
Polyvinylpyrrolidon	Fluka	10000
Viviprint 300	ISP über Süd-Chemie AG	325000

Synthese von modifizierten PEI auf Bentonit (Bentonit·PEI-Acetat)

Es werden die Bentonite Opazil AM und Perstab OA verwendet.

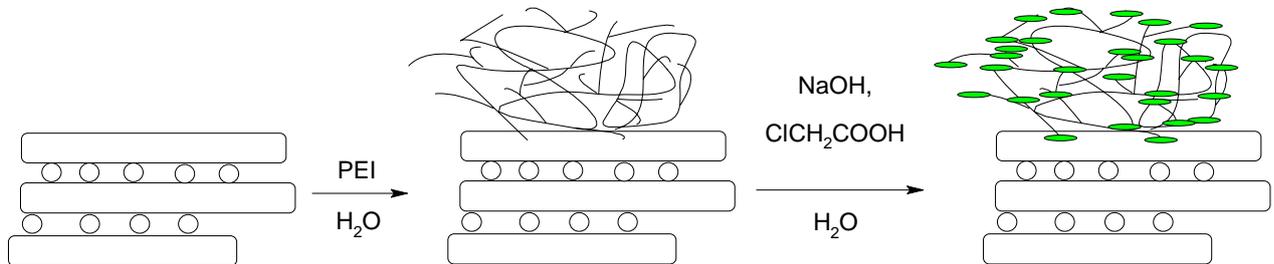


Abb. 6: Syntheschema von Opazil AM·PEI-Acetat aus Opazil AM und PEI, analog Perstab OA.

Die Umsetzung des bentonitgebundenen PEI mit Chloroessigsäure wurde in Anlehnung an eine Synthese von HÄGGMAN ET AL. (2003) durchgeführt, in der prim. Alkylamine mit Chloracetatlösung zu Alkyl-*N*-iminodiessigsäuren umgesetzt wurden. Da die Umsetzung im Alkalischen stattfindet, ist eine Hydrolyse des Chloracetats durch Hydroxidionen denkbar. Nach REMIZOV (1963) kann diese Konkurrenzreaktion unter diesen Bedingungen jedoch vernachlässigt werden.

Adsorption von Polyethylenimin (PEI) an Bentonite (Bentonit·PEI)

Der Bentonit wurde mit einer wässrigen Lösung des Polymers 24 h geschüttelt und anschließend zentrifugiert. Das PEI lagerte sich dabei vermutlich an die Oberfläche der dispergierten Teilchen an. Im Pulverdiffraktogramm waren nur geringe Unterschiede der Schichtabstände zwischen den modifizierten und den eingesetzten Bentoniten festzustellen (Abb. 7, Tab. 4).

2. MATERIAL UND METHODEN

Tab. 4: Schichtabstand d_L von Opazil AM und Perstab OA mit PEI und PEI-Acetat, getrocknet bei Raumtemperatur im Vakuum

Ausgangskonz. [mg/L]	2θ [°]	d_L [Å]
Opazil AM		
0	7.22	12.2
3.125	6.46	13.7
15.625	6.48	13.7
21.875	6.39	13.8
Perstab OA		
0	6.16	14.3
3.125	6.42	13.8
15.625	6.36	13.9
21.875	6.33	14.0
Opazil AM PEI-Acetat bei pH 4		
21.875	6.7	13.3
Opazil AM PEI-Acetat bei pH 9		
21.875	6.9	12.7

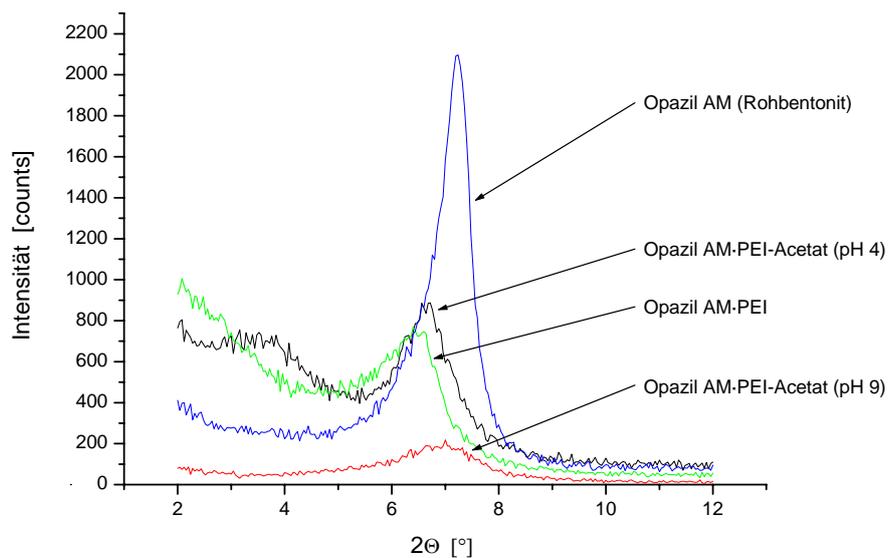


Abb. 7: Pulverdiffraktogramme des eingesetzten Opazils AM (Rohbentonit), des beladenen Opazil AM·PEI und des beladenen und funktionalisierten Opazil AM·PEI-Acetat bei pH = 4 und 9.

2. MATERIAL UND METHODEN

Im Vergleich zu Luvitec VPI 55 K72W (0.33 g/g) und Polyvinylpyrrolidon (0.38 g/g) wurde Polyethylenimin deutlich besser an Opazil AM (0.5 g/g) und Perstab OA (0.75 g/g) adsorbiert, der Schichtabstand blieb aber niedrig (Opazil AM: 12.2 Å – 13.8 Å; Perstab OA: 14.3 Å – 14.0 Å).

Wird das PEI mit Chloressigsäure umgesetzt, so findet ebenfalls kaum eine Änderung des Schichtabstands statt (Opazil AM bei pH 4: 13.3 Å; bei pH 9: 12.7 Å). PEI wird somit überwiegend an der Bentonitoberfläche adsorbiert. Das verwendete Polyethylenimin ist ein hochmolekulares und stark verzweigtes Polymer. Wahrscheinlich kann dieses Polymer aus sterischen Gründen nicht zwischen die Schichten dringen.

Funktionalisieren des bentonitgebundenen PEI mit Chloressigsäure (Bentonit-PEI-Acetat)

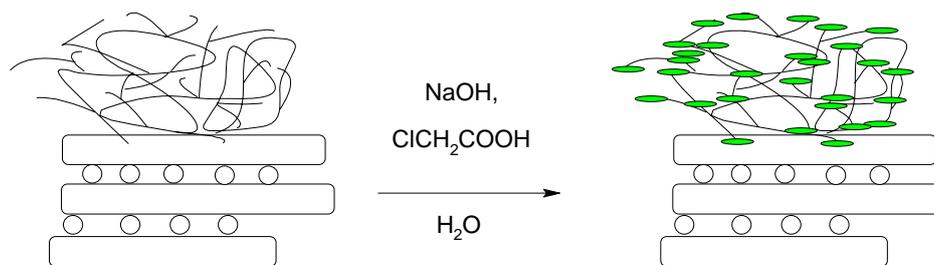


Abb. 8: Synthese von Opazil AM-PEI-Acetat aus Opazil AM-PEI, analog Perstab OA.

Der PEI-Bentonit wurde mit einer alkalischen Chloracetatlösung erst bei Raumtemperatur gerührt, anschließend unter Rückfluss erhitzt und nach Erkalten abgesaugt. Die Chloressigsäure wurde dabei äquimolar bezogen auf die N-H-Protonen eingesetzt. Da bei der Reaktion Salzsäure entsteht, kann der Reaktionsverlauf grob an der pH-Änderung abgeschätzt werden. Ohne ein Puffersystem oder überschüssige Natronlauge würde sich ein stark saurer pH-Wert einstellen, der das Herauslösen der Aluminium(III)-Ionen aus der Oktaederschicht des Bentonits zur Folge hätte. Ein längeres Erhitzen mit Säure führt zur Bildung von Bleicherde. Aus diesem Grund wurde die Natronlauge in äquimolarer Menge zugesetzt. Der pH-Wert lag bei den durchgeführten Ansätzen bei pH 4 bzw. bei pH 9. Eine genauere pH-Einstellung war nur durch ein Puffersystem oder, wie bei HÄGGMAN ET AL. (2003) durchgeführt, durch elektronische pH-Wertmessung und Laugendosierung möglich. Die Messung der Schichtaufweitung aller beladenen Bentonite zeigte keine signifikante

2. MATERIAL UND METHODEN

Änderung. Selbst die Umsetzung bei einem End-pH = 4 bewirkte keine Veränderung (vgl. Abb. 7 und Tab. 4).

2.1.3 Silane

Zu 20 g eines zu modifizierenden Bentonits wurden 25 mL Silan, 250 mL Toluol und 50 mL Ethanol gegeben und 4 h bei ca. 90 °C erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde filtriert, der Feststoff wurde mit 50 mL Ethanol und 50 mL Toluol gewaschen und über Nacht bei ca. 60 °C getrocknet. Die Proben wurden mit der Elementaranalyse untersucht.

Tab. 5: Silane

Name	Produktname	Firma	Dichte [g/cm ³]	Molmasse [g/mol]
3-Mercaptopropyltrimethoxysilan	DYNASYLAN MTMO	Degussa, Sigma Aldrich	1.05	196.22
3-Aminopropyltriethoxysilan	DYNASYLAN AMEO	Degussa, Fluka	0.95	221.19
3-(2-Aminoethylamino)-propyltrimethoxysilan	DYNASYLAN DIAMO	Fluka	1.028	222.36
3-(2-(2-Aminoethylamino)-ethylamino)-propyltrimethoxysilan	DYNASYLAN TRIAMO	Fluka	1.031	265.43
<i>p</i> -Chlormethylphenyltrimethoxysilan	-	ABCR Gelest	1.14	246.77
1,2-Bismethyl(trimethoxysilyl)ethan	-	Sigma Aldrich	1.073	270.43
Diethylphosphatoethyltriethoxysilan	-	ABCR Gelest	1.031	328.41

2. MATERIAL UND METHODEN

2.1.4 Metallsalze und Komplexbildner

Tab. 6: Metallsalz-Lösungen

Metall	Firma	Konz. [g/L]	Zusammensetzung	Dichte [g/cm ³]
Kupfer	Fluka	1000	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O in 0.05 M HNO ₃	1.0
Eisen	Fluka	1000	Fe(NO ₃) ₃ in 0.05 M HNO ₃	1.0
Mangan	Fluka	1000	Mn(NO ₃) ₂ in 0.05 M HNO ₃	1.02

Tab. 7: Komplexbildner

Komplexbildner	Handelsname	Firma	rel. Molmasse [g/mol]
Betain-Monohydrat	-	Fluka	135.16
Diethylentriaminpentakisphosphorsäure	Dequest S 2060	Fluka	573.20
DTPA	Titriplex V	Merck	393.34
EDTA-Diammoniumsalz	-	Fluka	326.31
Iminodibereinsteinsäure	Baypure CX-100	Lanxess	337.1

2.1.5 Synthese von phosphonsäurefunktionalisiertem MPS

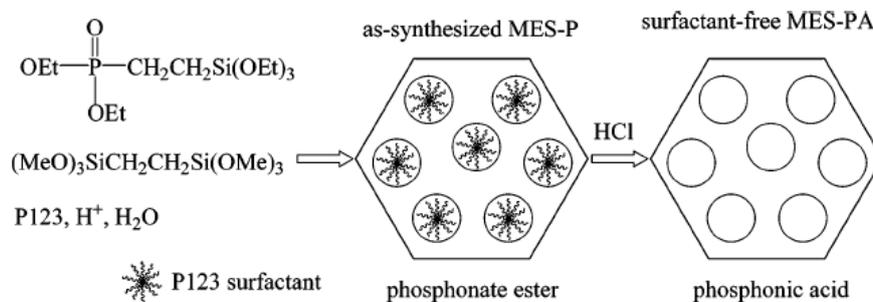


Abb. 9: Schematische Beschreibung der Synthese von MES-P und MES-PA (YANG ET AL., 2005)

2. MATERIAL UND METHODEN

In den folgenden Kapiteln wurden durch nachträgliche Adsorption von Polymeren oder durch Silanisierung Systeme hergestellt, die Metallionen aus Lösungen entfernen können. Diese Systeme haben meist eine große Oberfläche, Poren oder Schichten, an denen Adsorption oder Intercalation stattfinden kann.

Die Synthese von porösen oder mesoporösen Materialien ist in der Literatur mehrfach beschrieben und gut bekannt, z. B. Zeolithe oder MCM-Systeme (KUMAR ET AL., 2001; ZHAO ET AL., 1998; LEE ET AL., 2005). Anstatt einer nachträglichen Modifizierung des Testsystems sollten schon während der Synthese komplexierende Gruppen eingeführt werden. Dieses Verfahren ist ebenfalls bekannt (ASEFA ET AL., 2001; YANG ET AL., 2005).

Da einige stickstoff- und schwefelfunktionalisierte Systeme auf ihre Komplexierungsfähigkeit getestet wurden, sollte ein phosphonsäurefunktionalisiertes Organosilicat nach der Vorschrift von YANG ET AL. (2005) hergestellt werden.

Dazu wurde in einer Mischung aus Wasser und verdünnter Salzsäure bei 45 °C und unter starkem Rühren Kaliumchlorid und das „Templat“ Pluronic (P 123) gelöst. Anschließend wurde eine Mischung aus 1,2-Bismethyl(trimethoxysilyl)ethan und Diethoxyphosphorylethyltriethoxysilan dazugegeben und der Reaktionsansatz bei 45 °C gerührt. Dann wurde der Ansatz bei 100 °C 24 h gealtert. Nach dem Abkühlen wurde der Feststoff abgesaugt und getrocknet. Um aus dem Ester die Säure zubekommen, wurde das Produkt mit Salzsäure umgesetzt. Man erhielt einen weißen Feststoff, der pulverdiffraktometrisch und mit ^{31}P -MAS-NMR charakterisiert wurde.

Die chemischen Verschiebungen von $\text{PO}(\text{OH})_2$ und von $\text{PO}(\text{OEt})_2$ im ^{31}P -MAS-NMR lagen nahe beieinander. YANG ET AL. (2005) hatte das Signal bei 32.3 ppm der Phosphonsäure zugeordnet. Ein zusätzliches Signal bei 23.2 ppm wurde dem Phosphoratom zugeordnet, das die Bindung der Phosphonsäure an Si-OH ausbildet. Der Schichtabstand konnte bei einem 2θ -Wert von 0.835 mit 10.56 nm bestimmt werden. Diese Ergebnisse stimmen mit den Messungen von YANG überein.

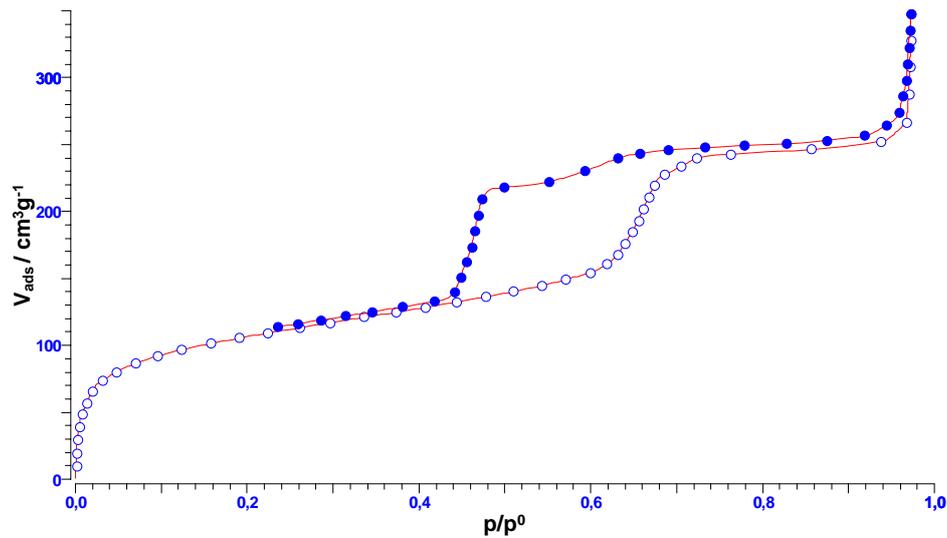


Abb. 10: N₂-Gasadsorptionsisotherme von phosphonsäuremodifiziertem MPS

Die N₂-Gasadsorptionsisotherme vom phosphonsäuremodifiziertem MPS ist eine typische Typ IV-Isotherme mit einer H₂-Hysterese, bei der der Desorptionszweig breiter und steiler verläuft als der Adsorptionszweig. Die Oberfläche wurde nach BET mit 400 m²/g bestimmt. Das phosphonsäurefunktionalisierte MPS wies eine enge Porenverteilung auf. Die Porenverteilung wurde nach der BJH-Methode (**B**arrett-**J**oyner-**H**alenda) aus dem Desorptionszweig bestimmt und ein Porendurchmesser von 3.7 nm ermittelt. Als Referenz wurde „Hydroxylated Silca“ verwendet.

Die BJH-Methode (BARRETT ET AL., 1951) stößt im Bereich von kleinen Mesoporen (von 2-4 nm) an ihre Grenzen, weil die Voraussetzung der Ausbildung eines Meniskus und die Gültigkeit der Kelvin-Gleichung bei einer Pore, in die weniger als 20 Moleküldurchmesser das adsorbierten Gases passen, nicht mehr gegeben ist. Dadurch wird der Porenradius um etwa 0.3 nm zu klein berechnet (KRUK ET AL., 1997). Trotzdem ist es allgemeiner Standard, den Porenradius bzw. die Porenverteilung nach der BJH-Methode zu ermitteln. Auch wenn es sich um keine absoluten Werte handelt, ist doch eine Abschätzung und ein Vergleich zu anderen Proben möglich.

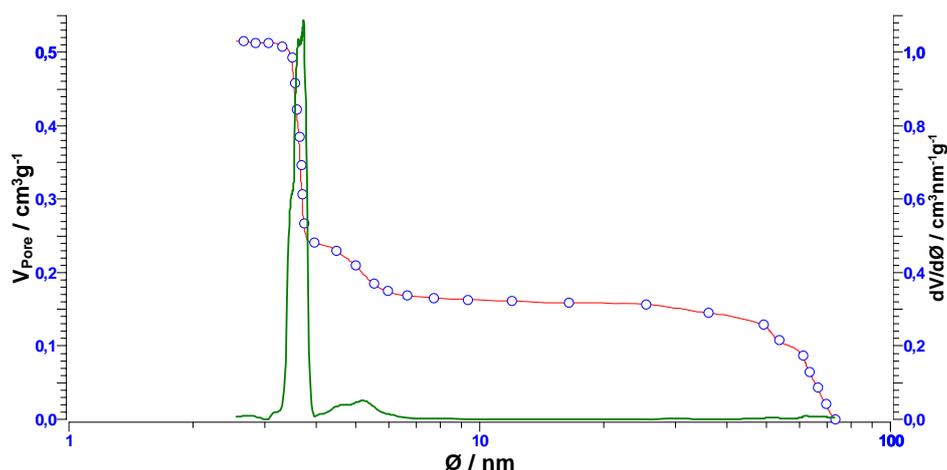


Abb. 11: Porendurchmesser von phosphonsäuremodifiziertem MPS

2.1.6 Chemikalien für organische Synthesen

Ammoniumformiat	Aldrich, 97 %
Benzylamin	Fa. Fluka, purum ≥ 98 %
Cäsiumcarbonat	Fa. Merck, reinst
Chloressigsäure	Laborbestand
Diethylentriamin	Fa. Fluka, purum ≥ 97 %
Diethylphosphit	Fa. Fluka, purum ≥ 99 %
Formaldehyd-Lösung (35 %)	Fa. Merck, reinst
Formaldehyd-Lösung (37 %)	Fa. Merck, zur Analyse
Glycidyltrimethylammoniumchlorid	Fa. Fluka, technisch ≥ 90 %
Kaliumchlorid	Fa. Merck, zur Analyse
Natronlauge	Laborbestand
Pd-Katalysator auf Aktivkohle (10%)	Aldrich
Phthalsäureanhydrid	Fa. Merck, zur Synthese ≥ 98 %
Pluronic	Aldrich
Salzsäure	Laborbestand
Schwefelsäure	Laborbestand
Thionylchlorid	Fa. Fluka, purum ≥ 99 %
Triethylphosphit	Fa. Fluka, purum ≥ 95 %

2. MATERIAL UND METHODEN

Tab. 8: pH-Werte der silanisierten Bentonite

Probe	pH-Wert Glaselektrode, sofort	pH-Wert nach 20 h	pH-Wert Indikator, sofort
dest. H ₂ O	5.6	5.6	5
MPTMS-Perstab OA	9.2	9.5	8
MPTMS-M47	6.4	5.6	5
APTES-Opazil AM	10.3	10.3	10.5
APTES-Perstab OA	9.0	9.3	10
APTES-M47	10.0	9.4	10
DIAMO-Copisil S 401	9.6	9.2	10
DIAMO-Opazil AM	10.7	10.5	10.5
DIAMO-Perstab OA	10.7	10.0	10.5
DIAMO-Sipernat 360	9.4	10.3	9
TRIAMO-Copisil S 401	9.5	9.1	9
TRIAMO-Opazil AM	10.7	9.9	10.5
TRIAMO-Perstab OA	10.7	10.0	10.5
TRIAMO-Sipernat 360	9.4	9.4	9

Für die Bestimmung der pH-Werte von Opazil AM, Perstab OA, Copisil S401 und Sipernat 360 wurden jeweils 1.6 g Substanz eingewogen und mit 20 mL Wasser aufgefüllt. Die Dispersion wurde 30 min bis zur Gleichgewichtseinstellung gerührt, anschließend wurde der pH-Wert mit der Glaselektrode bestimmt.

Opazil AM	pH 9.5
Perstab OA	pH 8.5
Copisil S 401	pH 4.3
Sipernat 360	pH 8.9

2. MATERIAL UND METHODEN

pH-Werte nach der Metallsalzadsorption

Zur Untersuchung der pH-Werte der mit Metallionen belegten Bentonite wurde 1.0 g Bentonit eingewogen und mit 20 mL Metallsalzlösung versetzt. Anschließend wurden die pH-Werte mit einer Glaselektrode bestimmt. Die meisten pH-Werte lagen im basischen bis neutralen Bereich. Nur die mit Manganionen versetzten Lösungen reagierten sauer. Da die Metallsalzlösungen mit Salpetersäure stabilisiert sind, überrascht das Ergebnis der pH-Wert-Messung nicht (Tab. 9)

Tab. 9: pH-Werte nach der Metallsalzadsorption

Perstab OA		
Metallion	pH-Wert sofort	pH-Wert nach 20 h
Cu^{2+}	7.2	7.4
Fe^{3+}	6.7	6.9
Mn^{2+}	3.3	3.4

Opazil AM		
Metallion	pH-Wert sofort	pH-Wert nach 20 h
Cu^{2+}	7.9	8.1
Fe^{3+}	7.2	7.5
Mn^{2+}	3.7	3.9

Tab. 10: pH-Werte der verwendeten Metallsalzlösungen

Metallion	Konz. [g/L]	Zusammensetzung	pH-Wert
Cu^{2+}	1000	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in 0.05 M HNO_3	1.5
Fe^{3+}	1000	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ in 0.05 M HNO_3	1.5
Mn^{2+}	1000	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ in 0.05 M HNO_3	0-0.5

2.2 Methoden

In diesem Kapitel werden sowohl die Herstellung der Bentonit-Polymer-Komposite, die Probenvorbereitung für die Adsorptions- und Desorptionsuntersuchungen von Metallionen als auch die Charakterisierungsmethoden zur Untersuchung der Bentonit-Polymer-Komposite und Schwermetalladsorptionsversuche erläutert.

Zur Bestimmung der Adsorption der Komplexbildner bzw. der Polymere wurden in acht Probengefäße jeweils 250 mg Bentonit eingewogen. Die Proben wurden in unterschiedlichen Mengen Wasser dispergiert, durch zwanzigstündiges Schütteln equilibriert und anschließend mit einer Stammlösung der verwendeten Komplexbildner oder des Polymers auf 20 mL Gesamtvolumen aufgefüllt. Nach der Gleichgewichtseinstellung wurden die Proben in einer Heraeus Cryofuge 8500 i 30 Minuten zentrifugiert. Der Rückstand wurde im Vakuum (10 mbar) bei Raumtemperatur getrocknet. Aus dem gemessenen Kohlenstoffgehalt wurde die adsorbierte Menge der Komplexbildner und des Polymers berechnet.

Für die Untersuchung der Desorption der Komplexbildner bzw. der Polymere wurden parallel zwei Messreihen erstellt. Während bei den Proben für die Adsorption nach dem Entfernen des Überstands und dem Trocknen der Kohlenstoffgehalt bestimmt wurde, wurde für die Desorptionsversuche das Nassgewicht ermittelt. Das Nassgewicht wurde bestimmt, um die restliche Wassermenge in der Probe zu berücksichtigen. Das verbleibende Wasser in der Probe verdünnt die zugesetzte Stammlösung, so dass sich die Konzentration der Proben ändert. Daher mussten die gemessenen Desorptionswerte korrigiert werden, um den Fehler zu minimieren. Anschließend wurden die Proben mit 20 mL Wasser versetzt und durch zwanzigstündiges Schütteln redispergiert, bevor sie erneut zentrifugiert wurden. Der Überstand wurde entfernt. Die Proben wurden im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Der Kohlenstoffgehalt wurde wiederum durch Elementaranalyse bestimmt.

Die Komplexfähigkeit der Testsysteme wurde untersucht, indem in jeweils zehn Probengefäße 250 mg der modifizierten Bentonite eingewogen wurden. Dazu wurden 20 mL Metallsalzlösungen in verschiedenen Konzentrationen (10-100 mg/L) zugegeben und anschließend zwanzig Stunden durch Schütteln equilibriert. Nach der Gleichgewichtseinstellung wurden die Proben in einer Heraeus Cryofuge 8500 i zentrifugiert. Der Überstand wurde vorsichtig entfernt, filtriert und die Metallionenkonzentration durch Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) gemessen. Für die Desorptionsversuche wurde der Rückstand in 20 mL Wasser redispergiert und ebenfalls zwanzig Stunden bis zur Gleichgewichtseinstellung

2. MATERIAL UND METHODEN

geschüttelt. Danach wurden die Proben zentrifugiert, der Überstand wurde entfernt, filtriert und atomabsorptionsspektrometrisch untersucht

Für die Multielementanalyse wurden die Proben ähnlich wie für die AAS-Untersuchungen vorbereitet. Es wurden in jeweils drei Probengefäße 250 mg bzw. 1 g Bentonit eingewogen. Dazu wurden jeweils 10 mL Metallsalzlösungen (Cu^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+}) in verschiedenen Konzentrationen (10, 50, 100 mg/L) zugegeben und anschließend zwanzig Stunden durch Schütteln equilibriert. Nach der Gleichgewichtseinstellung wurden die Proben in einer Heraeus Cryofuge 8500 i zentrifugiert. Der Überstand wurde vorsichtig abdekantiert und mit ICP (Inductively Coupled Plasma Spektroskopie) untersucht.

Für die Desorptionsversuche wurde der Rückstand in 40 mL Wasser redispergiert und ebenfalls zwanzig Stunden bis zur Gleichgewichtseinstellung geschüttelt. Danach wurden die Proben zentrifugiert, der Überstand entfernt und die Metallionenkonzentration wurde mit ICP-Spektroskopie bestimmt. Diese Untersuchungen wurden von der analytischen Abteilung der Süd-Chemie AG in Moosburg durchgeführt.

2.2.1 Pulverdiffraktometrische Untersuchungen

Zur Kontrolle der Polymerinterkalation und zur Bestimmung der Schichtabstände der eingesetzten Rohstoffe wurden Pulverdiffraktogramme an einem Siemens D5000 Pulverdiffraktometer mit Reflexionsprimär-Monochromator ($\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ 1.5405 Å) aufgenommen.

Die Proben wurden in einem Bereich von 2 bis 12° 2 Θ mit einer Aufnahmegeschwindigkeit von 0.04°s⁻¹ und einer Schrittzeit von 8 s vermessen. Aus den erhaltenen Diffraktogrammen wurde die Lage der Reflexe bestimmt und in die Schichtabstände umgerechnet.

2.2.2 Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FT-IR-Spektroskopie) zur Untersuchung der pulverförmigen Rohstoffe eingesetzt. Es wurden Spektren im MIR-Bereich ($\tilde{\nu} = 4000$ bis 500 cm^{-1}) aufgenommen.

Zur Messung wurde 1 mg der Substanz in einem Achatmörser mit etwa der dreihundertfachen Menge an Kaliumbromid vermischt und zu transparenten Pillen gepresst. Diese wurden in einem FT-IR-Spektrometer (ATI Mattson Genesis IR-Spektrometer) mit 2 cm^{-1} Auflösung vermessen.

2.2.3 Gasadsorptionsisothermen

Stickstoffadsorptions- und desorptionsisothermen wurden volumetrisch bei der Temperatur des siedenden Stickstoffs ($T = 77 \text{ K}$) bestimmt (KRUSE & LAGALY, 1988). Dazu wurde eine automatische, computergesteuerte Gasadsorptionsapparatur verwendet (EWALD, 1993). Die spezifische Oberfläche S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) wurde ohne Einbeziehung von Mikroporen nach der **Brunauer-Emmett-Teller (BET)**-Methode berechnet (BRUNAUER ET AL., 1938; GREGG & SING, 1982; ROUQUEROL ET AL., 1999). Falls die Probe Mesoporen (Porendurchmesser $d > 2 \text{ nm}$) enthält, schließen Adsorptions- und Desorptionsisotherme eine Hysterese fläche ein.

Wenn die Substanz mikroporös ist (Porendurchmesser $d < 2 \text{ nm}$), ergibt die Auswertung der Adsorptionsisothermen nach dem BET-Modell keinen physikalisch sinnvollen Wert für die Oberfläche. Dies resultiert aus den theoretischen Voraussetzungen des Modells, die für die Adsorption in Mikroporen nicht zutreffen (KLANK, 2003). Die mit der BET-Gleichung errechneten spezifischen Oberflächen mikroporöser Proben sind falsch. Deshalb ist eine Porenanalyse sehr wichtig.

Die Messpunkte wurden in Schritten von $p/p^0 = 0.04$ aufgenommen. Der Endpunkt des Adsorptionszweiges wurde bei $p/p^0 = 0.965$, der des Desorptionszweiges bei $p/p^0 = 0.005$ gewählt. Die Isothermen wurden mit einem von EWALD geschriebenen Programm ausgewertet (EWALD, 1993).

2. MATERIAL UND METHODEN

2.2.4 Kohlenstoff–Wasserstoff–Stickstoff–Analyse (CHN)

Um den Anteil an organischen Material an der Oberfläche der Bentonite zu bestimmen, wurde ein Kohlenstoff-Wasserstoff-Stickstoff-Analyse (CHN-Analyse) (CHN Euro EA Elemental Analyser, Euro Vector, Instruments + Software) durchgeführt.

Einige Milligramm des Standards (Sulphanilamid) und der Proben wurden in Zinnbehälter eingewogen und in den Probenhalter des Autosamplers eingefüllt. Bei einer Ofentemperatur von 1010 °C findet unter Trägergas in einer konzentrierten Sauerstoffatmosphäre die Oxidation als dynamische Spontanverbrennung statt. Die gasförmigen Verbrennungsprodukte werden durch ein Katalysatorrohr geleitet. Die resultierende Gasmischung besteht aus NO_x , CO_2 , H_2O , SO_2 und nicht verbrauchtem Sauerstoff. Der Gasstrom wird über ein Reduktionsrohr geleitet, der Sauerstoff wird am Kupfer gebunden und aus den Stickoxiden entsteht N_2 . Die Gase werden über einen Gaschromatographen getrennt und mit einem Detektor registriert.

Beispiel zur Berechnung der adsorbierten Menge (Luvitec VPI 55 K72W)

Gemessener Kohlenstoffgehalt: 16.899 % (w/w). 100 g Probe enthalten 16.899 g Kohlenstoff \equiv 1.2568 mol Kohlenstoff. Berücksichtigt man die Anzahl der Kohlenstoffatome in einer Luvitec-Einheit (11), so erhält man 1.4083 mol Kohlenstoff \equiv 0.128 mol Luvitec \equiv 26.02 g Luvitec. Der Silicatgehalt ist dann $100 - 26.02 = 73.98$ g Silicat

Man erhält dann die adsorbierte Menge Luvitec pro g Silicat $26.02 / 73.98 = 0.3517$ g/g.

Beispiel zur Berechnung der Gleichgewichtskonzentration

Es werden 250 mg Bentonit eingewogen und mit 20 mL Polymerlösung mit einer Konzentration von 18.75 g/L versetzt. Die Lösung von 20 mL enthält dann

$$\frac{18.75 \cdot 20}{1000} = 0.375 \text{ g Luvitec} / 20 \text{ mL.}$$

2. MATERIAL UND METHODEN

Aus dem Kohlenstoffgehalt wurde die adsorbierte Menge bestimmt (0.244 g/g). Da 250 mg

Bentonit eingewogen waren, wurden $\frac{0.244 \cdot 250}{1000} = 0.0611 \text{ g} / 20 \text{ mL}$ adsorbiert. Man erhält

die verbliebene Menge Luvitec durch Subtraktion $0.375 \text{ g} / 20 \text{ mL} - 0.0611 \text{ g} / 20 \text{ mL} \approx$

$0.313 \text{ g} / 20 \text{ mL}$ bzw. die Gleichgewichtskonzentration zu $0.313 \cdot \frac{1000}{20} = 15.7 \text{ g/L}$.

2.2.5 NMR-Spektren

Es wurden folgende Spektrometer verwendet:

¹H-NMR-Spektren:

FT-NMR-Spektrometer AC 200 (¹H: 200.1 MHz), Fa. Bruker, Karlsruhe.

FT-NMR-Spektrometer ARX 300 (¹H: 300.1 MHz), Fa. Bruker, Karlsruhe.

¹³C-NMR-Spektren:

FT-NMR-Spektrometer AC 200 (¹³C: 50.3 MHz), Fa. Bruker, Karlsruhe.

FT-NMR-Spektrometer ARX 300 (¹³C: 75.5 MHz), Fa. Bruker, Karlsruhe.

*¹H-NMR-Spektren und ¹³C-NMR-Spektren wurden bei 300 K in Deuteriochloroform (CDCl₃) mit Tetramethylsilan (TMS) als internem Standard gemessen. Des Weiteren wurde als Lösungsmittel Dimethylsulfoxid (DMSO-*d*₆), Methanol (CD₃OD) und deuteriertes Wasser (D₂O) verwendet. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm angegeben. Die Kopplungskonstanten *J* werden in Hertz (Hz) angegeben.*

2.2.6 Massenspektren

Massenspektrometer MAT 8230, Fa. Finnigan, Bremen (Elektronenstoß und chemische Ionisation).

Massenspektrometer MAT 8200, Fa. Finnigan, Bremen (Elektronenstoß und chemische Ionisation).

2. MATERIAL UND METHODEN

ESI-Massenspektrometer Mariner Spectrometry Workstation, Fa. Applied Biosystems, Darmstadt.

Zur chemischen Ionisation (CI) wurde Isobutan verwendet. Die Elektronenstoßionisation (EI) erfolgte bei 70 eV. Als Lösungsmittel für ESI-MS-Messungen wurde Methanol bzw. ein Gemisch aus Methanol/Chloroform 1:1 verwendet. Alle Signale sind in Masse pro Ladung m/z angegeben. In runden Klammern ist die Signalintensität in Prozent angegeben, die Molekülfragmente sind in eckigen Klammern angegeben.

2.2.7 Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)

Die Bestimmung der Komplexfähigkeit von Metallionen wurde über AAS durchgeführt (WELZ, 1983). Zur AAS-Messung wurde ein Atomabsorptionsspektrometer AAnalyst 300 von Perkin Elmer verwendet.

Grundlage der Atomabsorptionsspektroskopie ist die so genannte Resonanzabsorption in Gasen. Wird ein polychromatischer Lichtstrahl durch ein Gas im atomaren Zustand geschickt, so wird Strahlung einer bestimmten Wellenlänge absorbiert. Ein angeregtes Atom emittiert ein Lichtquant, das von einem nicht angeregten Atom absorbiert werden kann. Eine Hohlkathodenlampe (HKL) mit dem zu analysierenden Element als Kathode erzeugt wegen einer elektrischen Glimmladung das Emissions-Spektrum des betreffenden Elementes. Im Strahlengang befindet sich im so genannten Atomizer (die Atomisierungseinheit), die zu analysierende gasförmige Probe, deren Atome im Bereich der Resonanzlinie absorbieren. Dabei wird die Intensität des Primärstrahls geschwächt. Spektrallinien, die nicht in Absorption treten, werden nicht geschwächt. Mit Hilfe eines Monochromators wird nur der Bereich der Resonanzlinie betrachtet. Die Schwächung wird vom Detektor registriert und in Form eines reziproken Spektrums ausgegeben. Die Intensität der Resonanzlinie steht im unmittelbaren Zusammenhang zur Zahl der absorbierten Teilchen.

Atomisierungsverfahren. Als Atomisierungseinheiten werden in der AAS neben Graphitrohröfen vor allem Flammen eingesetzt, z.B. die Luft-Acetylen-Flamme, mit der etwa eine Temperatur von 2550 K erreichbar ist. Im Gegensatz zur Atomemissions-Spektroskopie (s. ICP) hat die Flamme die Aufgabe, die Probe zu verdampfen und thermisch zu zersetzen.

2. MATERIAL UND METHODEN

Man versprüht die Probenlösung in speziellen Zerstäubern mit Mischkammern und führt die entstandenen Nebeltröpfchen mit einem Gasstrom in die Brennkammer. Größere Tröpfchen werden als Kondensat abgeschieden. In der Brennkammer erfolgt eine Vermischung mit dem Brenngas (z.B. Acetylen) und einem zusätzlichen Oxidanten (z. B. Luft). Die Flamme verdampft das Lösungsmittel. Es bleiben im Aerosol feste Teilchen im Gasstrom zurück. Als unerwünschte Reaktion kann hier die Bildung von Oxiden erfolgen. Das Ziel eines Atomisierungsverfahrens besteht in der Erzeugung von Atomen in der Gasphase. Eine Verringerung in der Empfindlichkeit sowie spektrale Störungen treten durch die Bildung von Molekülen (im Grundzustand), von angeregten Molekülen, Ionen, angeregten Atomen und Radikalen auf.

Eine Optimierung der Flamme hat das Ziel, diese „Nebenreaktionen“ möglichst gering zu halten. Die Atomisierung hat somit die Aufgabe, einen möglichst hohen Anteil des zu bestimmenden Elementes in den atomaren Zustand zu bringen, gegebenenfalls auch unter reduzierenden Bedingungen, z. B. mit einer Acetylen/Distickstoffmonoxid-Flamme.

Anstelle von Flammen kann auch ein Graphitrohrfen zur elektrothermischen Atomisierung einer Probe eingesetzt werden. Die Vorteile der flammenlosen AAS in Graphitöfen liegen unter anderem in der Möglichkeit zur Entfernung störender Stoffe im Verlauf eines Temperaturprogramms und in der Konzentrierung des atomaren Dampfes. Der Lichtweg ist zwar kürzer als in der Flamme, jedoch wird im Ofen die Verdünnung des Dampfes durch das Lösungsmittel vermieden.

Interferenzen. In der AAS wird zwischen spektralen und nichtspektralen (chemisch-physikalischen) Interferenzen unterschieden. Spektrale Interferenzen haben einen unspezifischen Untergrund zur Folge. Sie entstehen aufgrund der Absorption von Strahlung durch Moleküle gasförmiger Stoffe oder Strahlungsstreuung an Partikeln.

Nichtspektrale Interferenzen führen zu einer Veränderung der Zahl der Atome des Analyten im Absorptionsvolumen (Flammenraum, Graphitrohr, Quarzküvette). Man unterscheidet zwischen Transport-, Verdampfungs- und Gasphasen-Interferenzen.

Untergrundkorrekturen. Spektrale Interferenzen treten immer dann auf, wenn eine Absorption von Strahlung aus der HKL durch Überlappung von scharfen Atomlinien und breiten Moleküllinien der Begleitsubstanzen oder eine Streuung von Strahlung an nicht verdampften Partikeln möglich ist. Diese so genannte Untergrundabsorption wird vor allem durch Moleküle gasförmiger Stoffe und durch Strahlungsstreuung an Partikeln verursacht.

Aus den spektralen Unterschieden zwischen Atom- und Molekülabsorption ergeben sich auch Möglichkeiten für eine Korrektur des unspezifischen Untergrundes. Neben HKL, die ein

2. MATERIAL UND METHODEN

Linienpektrum emittieren, werden auch Kontinuumstrahler (Deuterium-Bogenlampe) eingesetzt. Mit Hilfe des Monochromators wird aus dem Spektrum der HKL nur die Resonanzlinie mit einer Bandbreite von 0.002 nm ausgeblendet, aus dem Spektrum des Kontinuumstrahlers wird dagegen eine Bandbreite von 0.2-0.7 nm isoliert.

Bei gleicher Strahlungsintensität verteilt sich die Resonanzlinie beim Kontinuumstrahler auf den gesamten Bereich von 0.2-0.7 nm, beim Linienstrahler dagegen auf wenige 0.001 nm.

Die Resonanzlinie wird sowohl durch den unspezifischen Untergrund als auch durch die Atome des zu bestimmenden Elementes geschwächt. Der gleichen Schwächung unterliegt das um den Faktor 100 breitere Band der Deuterium-Lampe. Die Intensitätsabnahme der Strahlung von der Deuterium-Lampe beruht ausschließlich auf der Wirkung des Untergrundes. Beim Deuterium-Untergrundkompensator wird die Strahlung der HKL und des Deuterium-Strahlers abwechselnd durch die Flamme zum Detektor geschickt. Durch Differenzbildung wird die Atomabsorption um den Betrag der Untergrundabsorption verringert. Somit erfolgt eine Korrektur direkt auf der Resonanzlinie.

Ein AAS-Gerät mit Graphitrohren besteht aus einer HKL zur Erzeugung des Emissionsspektrums, einer Vorrichtung zur Untergrundkompensation, der Atomisierungseinheit mit einer Bohrung zur Probeneingabe mit den erforderlichen Anschlüssen an eine Spannungsversorgung und einer Inertgaszufuhr. Im Atomizer bildet sich eine Atomwolke. Der Monochromator hat die Aufgabe, den Bereich der Hauptresonanzlinie auszublenden. Über einen Detektor wird schließlich das Absorptionssignal als Schwächung der Intensität des Primärlichtes nach entsprechender Verstärkung und Umwandlung aufgezeichnet (DITTRICH, 1989).

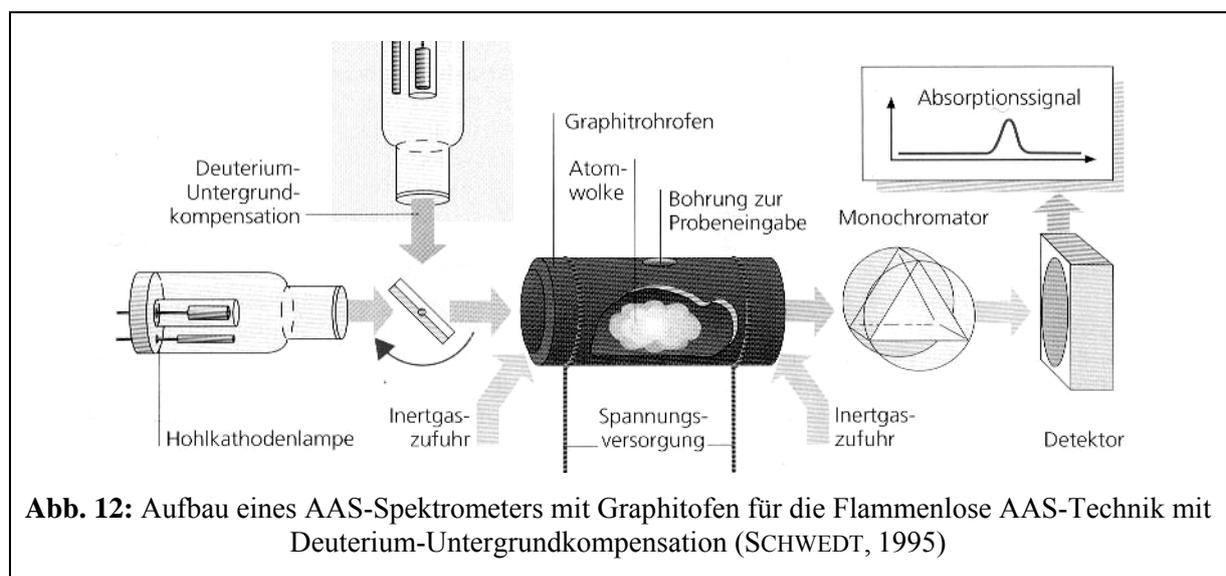


Abb. 12: Aufbau eines AAS-Spektrometers mit Graphitofen für die flammenlose AAS-Technik mit Deuterium-Untergrundkompensation (SCHWEDT, 1995)

2. MATERIAL UND METHODEN

In der Flammen-AAS ist zur Erzielung einer möglichst hohen Empfindlichkeit u.a. ein möglichst langer Lichtweg durch die absorbierende Flammenzone erforderlich. Die

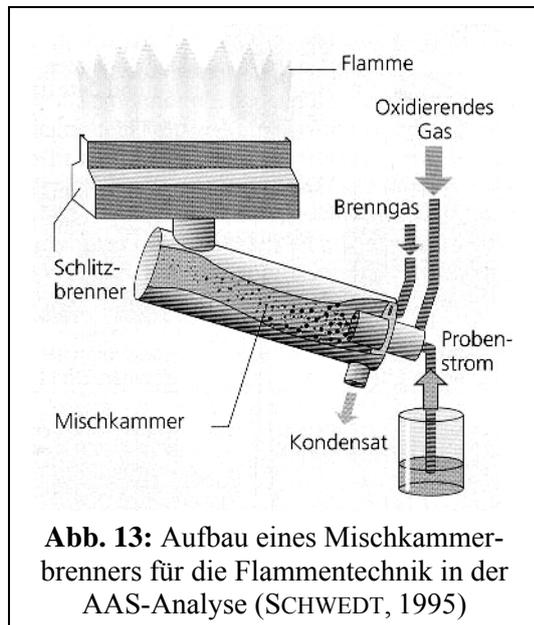


Abb. 13: Aufbau eines Mischkammerbrenners für die Flammtechnik in der AAS-Analyse (SCHWEDT, 1995)

Anforderung wird durch Verwendung von Schlitzbrennern verwirklicht. Der Lichtweg verläuft in der Längsachse der Flamme. Die Probenlösung wird pneumatisch in einer Mischkammer zerstäubt. Das entstandene Aerosol wird dort zusammen mit dem Brenngasgemisch aus Brenngas und oxidierendem Gas nach einer Vermischung in die gestreckte Flamme des Schlitzbrenners geführt. Besonders günstig ist ein Acetylen-Luft-Gemisch mit Brenngasgeschwindigkeiten von 1.6 m/s und Temperaturen um 2300 °C. Höhere Temperaturen werden mit

Acetylen-Sauerstoff- oder Acetylen-Lachgas-Flammen erreicht. In der Mischkammer werden an den Prallflächen größere Flüssigkeitströpfchen abgeschieden, nur das feine Aerosol erreicht die Flamme.

Beispiel zur Berechnung der adsorbierten Metallionenmenge (Cu^{2+} -Ionen) an Luvitec VPI 55 K72W)

Man wiegt 250 mg des Bentonit-Polymer-Komposits ein und gibt 20 ml einer Kupfersalzlösung mit einer Konzentration von 10 mg/L dazu. Gemessene Gleichgewichtskonzentration im Überstand: 0.256 mg/L Cu^{2+} -Ionen. Die Konzentrationsabnahme in der überstehenden Lösung beträgt: $10 \text{ mg/l} - 0.256 \text{ mg/L} = 9,744 \text{ mg/L } \text{Cu}^{2+}$ -Ionen. 9.744 mg/L Cu^{2+} -Ionen werden von 250 mg Adsorbens adsorbiert. Da 20 mL Lösung und 250 mg Adsorbens vorgelegt worden sind, erhält man:

$$\left(\frac{9.744 \cdot 20}{1000} \right) \cdot 4 = 0.78 \text{ mg/g } \text{Cu}^{2+}\text{-Ionen.}$$

2.2.8 Induktiv gekoppelte Hochfrequenz-Plasma Spektrometrie (ICP)

Die Bestimmung der Komplexfähigkeit von mehreren Metallionen nebeneinander wurde über die ICP-Spektroskopie durchgeführt (SKOOG, 1985). Zur ICP-Messung wurde ein Spektrometer Optima 3300 DV von Perkin-Elmer verwendet.

Die charakteristische Strahlungsenergie, die von angeregten Atomen emittiert wird, wird in der optischen Atomemissions-Spektrometrie (OES) zum Nachweis und zur quantitativen Analyse von Elementen verwendet. Je nach Wellenlänge der emittierten Strahlung unterscheidet man in der spektrochemischen Analyse zwischen optischen Atomspektren (UV/Vis-Bereich) und Röntgenspektren. Eine weitere Differenzierung der OES erfolgt anhand der Anregungsquellen. Die OES verwendet Flammen, elektrische Funken, Bögen, Plasmen und Laser als Anregungsquellen. In der Röntgen-Emissions-Spektrometrie wird dazu Röntgenstrahlung eingesetzt. In Funken tritt neben einer Anregung auch eine Ionisierung auf.

Da die Zahl aller Elektronenübergänge, und damit die Zahl der Linien, durch die Zahl und die Anordnung der äußeren Elektronen eines Elementes bestimmt wird, weisen Atome mit einer geringen Anzahl an Außenelektronen relativ linienarme Spektren auf.

Das Gleichstrom-Plasma (DCP: direct current plasma) entsteht in einem elektrischen Gleichstrombogen, der zwischen Kohlenstoff- und Metall-Elektroden (hier eine Wolfram-Elektrode) gebildet wird. Durch die Drei-Elektroden-Anordnung bildet sich eine geeignete Form eines Plasmas aus, die eine optimale Zufuhr des Proben-Aerosols ermöglicht. Es werden Temperaturen zwischen 5000 und 7000 K erreicht.

Am häufigsten werden in der OES induktiv gekoppelte Hochfrequenz-Plasmen (ICP) verwendet. Die geladenen Teilchen entstehen bei der ICP durch Ionisierung in der Induktionsspule eines Hochfrequenz-Generators (HF-Spule), die um das durchströmende Quarzrohr gelegt ist. Argon stellt das eigentliche Plasma-Gas dar, das sich leicht ionisieren lässt. Im Zentrum des Plasmas entsteht ein Tunnel mit Temperaturen von 6000-8000 K.

In die Mitte des Plasmas kann ohne Verlust an Stabilität ein gerichteter Gasstrom aus dem Zerstäuber eingebracht werden. Weitere Merkmale sind die hohen Temperaturen und die relativ lange Verweildauer des Aerosols (~1 ms) als Voraussetzung einer effizienten Energieübertragung vom ionisiertem Gas auf die Probe. Da die Probe durch einen axialen Kanal mit einer nahezu homogenen Temperaturverteilung geführt wird, erhält man ein so genanntes optisch dünnes Plasma. Die sonst durch Aerosolanteile in kühleren Randzonen auftretenden Phänomene der Selbstabsorption treten bei der ICP kaum auf. Die guten

2. MATERIAL UND METHODEN

Anregungsbedingungen eignen sich vor allem für die Verwendung für eine Multielementanalyse.

Für die ICP-OES werden unterschiedliche Zerstäubertypen eingesetzt. Prinzipiell kann für den Flüssigkeitstransport entweder ein System, das den Venturi-Effekt (freies Ansaugen des Treibgases) nutzt oder eine peristaltische Pumpe eingesetzt werden. Das Zerstäuben lässt sich auf pneumatischem Weg oder mittels Ultraschall erzielen.

Mit dem Einsatz des Ultraschallzerstäubers konnte die Nachweisgrenze in der ICP-OES um den Faktor 10 verbessert werden. Für die Erzeugung der erwünschten kleinen Tröpfchen wird ein mit Ultraschall schwingendes Plättchen genutzt. Mit höherem Anteil an Probenvolumen gelangt auch mehr Substanz in das Plasma. Die Folge kann eine Destabilisierung des Plasmas sein. Um diesen Nachteil zu beseitigen, können die Tröpfchen eingedampft werden, wobei die Matrix entfernt wird und ein quasi-trockenes Aerosol entsteht, das dem Plasma zugeführt wird.

I. ADSORPTION UND DESORPTION VON KOMPLEXBILDNERN UND POLYMEREN

3. Adsorption und Desorption von Komplexbildnern

3.1 Adsorption und Desorption von EDTA an Opazil AM und Perstab OA

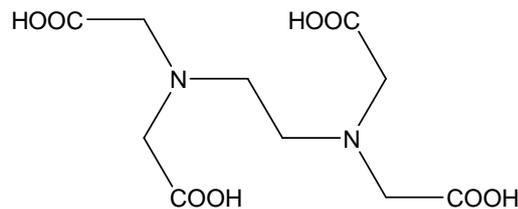


Abb. 14: Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA)

Zur Bestimmung der Adsorption des Komplexbildners wurden in jeweils acht Probengefäße 250 mg Bentonit eingewogen. Die Proben wurden in unterschiedlichen Mengen Wasser dispergiert, durch zwanzigstündiges Schütteln equilibriert und anschließend mit einer Stammlösung des verwendeten Komplexbildners auf 20 mL Gesamtvolumen aufgefüllt. Nach der Gleichgewichtseinstellung wurden die Proben zentrifugiert. Der Rückstand wurde im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Aus dem gemessenen Kohlenstoffgehalt wurde die adsorbierte Menge des Komplexbildners berechnet.

Für die Untersuchung der Desorption des Komplexbildners wurden die Proben mit 20 mL Wasser versetzt und durch zwanzigstündiges Schütteln redispergiert, bevor sie erneut zentrifugiert wurden. Der Überstand wurde entfernt. Die Proben wurden im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Der Kohlenstoffgehalt wurde wiederum durch Elementaranalyse bestimmt.

Diese Versuche wurden in zwei unterschiedlichen pH-Bereichen durchgeführt. Eine Versuchsreihe wurde ohne pH-Einstellung durchgeführt. Die andere Dispersion wurde mit verdünnter Salzsäure auf einen pH-Bereich von 4.0-5.0 eingestellt.

3. ADSORPTION UND DESORPTION VON KOMPLEXBILDNERN

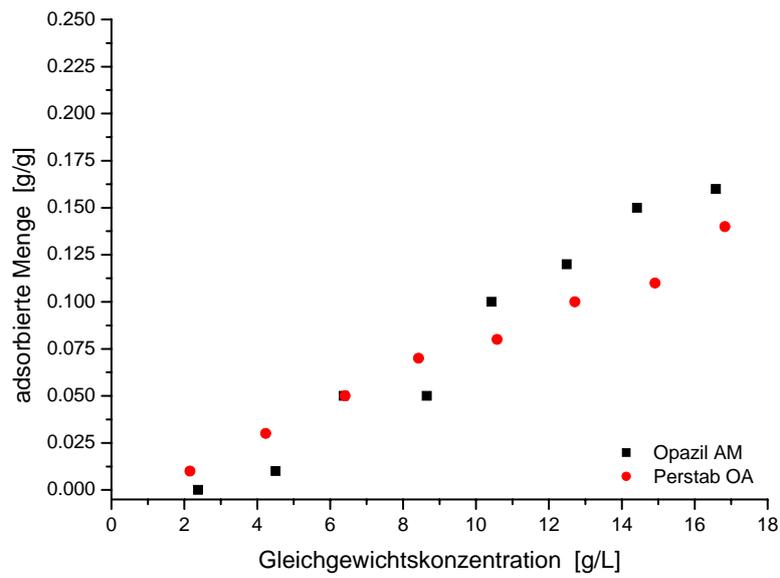


Abb. 15: Adsorptionisotherme von EDTA an Opazil AM und Perstab OA (pH 9-10)

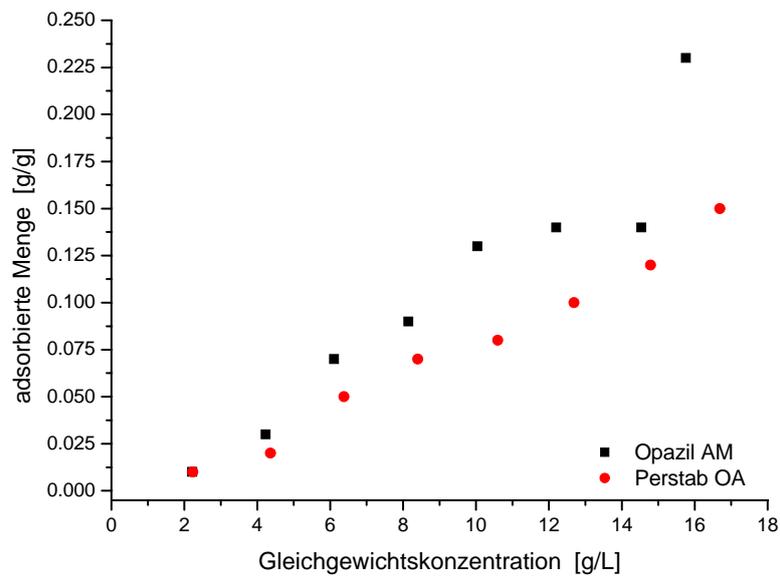


Abb. 16: Adsorptionisotherme von EDTA an Opazil AM und Perstab OA (pH 4-5)

3. ADSORPTION UND DESORPTION VON KOMPLEXBILDNERN

Tab. 11: Adsorbierte und zurückgehaltene Menge EDTA an Opazil AM bei pH 4-5 und 9-10

Probe	Ausgangskonz. g/L	pH = 9-10		pH = 4-5	
		adsorbierte Menge g/g	zurück- gehaltene Menge ¹⁾ g/g	adsorbierte Menge g/g	zurück- gehaltene Menge ¹⁾ g/g
1	2.325	0.00	0	0.01	0
2	4.65	0.01	0	0.03	0
3	6.975	0.05	0	0.07	0
4	9.3	0.05	0	0.09	0
5	11.625	0.10	0	0.13	0
6	13.95	0.12	0	0.14	0.02
7	16.275	0.15	0	0.14	0
8	18.6	0.16	0	0.23	0.02

¹⁾ nicht desorbierte Menge bei den Desorptionsversuchen

Tab. 12: Adsorbierte und zurückgehaltene Menge EDTA an Perstab OA bei pH 4-5 und 9-10

Probe	Ausgangskonz. g/L	pH = 8-9		pH = 4-5	
		adsorbierte Menge g/g	zurück- gehaltene Menge ¹⁾ g/g	adsorbierte Menge g/g	zurück- gehaltene Menge ¹⁾ g/g
1	2.325	0.01	0	0.01	0.005
2	4.65	0.03	0	0.02	0
3	6.975	0.05	0	0.05	0
4	9.3	0.07	0	0.07	0.006
5	11.625	0.08	0	0.08	0.023
6	13.95	0.10	0	0.10	0.018
7	16.275	0.11	0	0.12	0.023
8	18.6	0.14	0	0.15	0.063

¹⁾ siehe Tab. 11

3. ADSORPTION UND DESORPTION VON KOMPLEXBILDNERN

Der Komplexbildner wurde nur in geringen Mengen an Opazil AM und Perstab OA adsorbiert. Durch einen leicht sauren pH-Bereich konnte die Adsorption von EDTA an Opazil AM leicht verbessert werden, während der pH-Wert keinen Einfluss bei Perstab OA hatte. Opazil AM besaß die größte Aufnahmefähigkeit und adsorbierte maximal 0.23 g/g, Perstab OA nur 0.15 g/g.

An Opazil AM bleibt nach der Desorption kein EDTA zurück. Bei Perstab OA wurde der Komplexbildner im alkalischen Bereich komplett ausgewaschen, während bei eine pH = 4-5 noch Spuren von EDTA gefunden wurden. Jedoch war die detektierte Menge zu gering, um einen Effekt auf die Papierbleiche haben zu können.

3.2 Adsorption und Desorption von DTPA an Opazil AM und Perstab OA

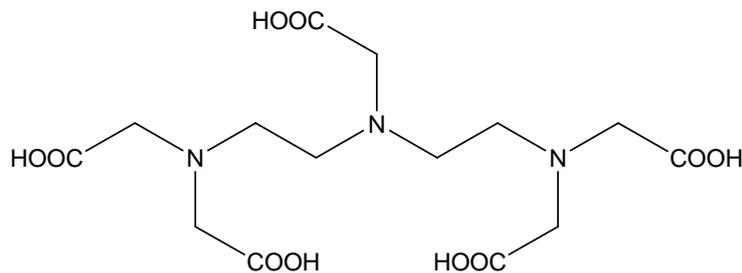


Abb. 17: Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA)

In ähnlicher Weise wie EDTA wurden die Proben mit DTPA vorbereitet. Zunächst wurde nicht berücksichtigt, dass DTPA schlecht wasserlöslich ist. Es wurde deutlich, dass bei hohen Konzentrationen von DTPA die adsorbierten Mengen nicht stimmen konnten. Beim Eintitrieren der Stammlösung war auch ungelöstes DTPA in die Proben gelangt, das sich auch innerhalb der Probengefäße nicht gelöst hatte. Damit lassen sich auch die Schwankungen und starken Abweichungen in der adsorbierten und zurückgehaltenen Menge erklären. Um diesen Fehler vorzubeugen, wurde in einer zweiten Messreihe die Konzentration von der DTPA Stammlösung so gewählt, dass diese gerade bei der maximal möglichen Löslichkeit (4.8 g/L) lag. Bei dieser Versuchsreihe stellte man fest, dass DTPA weder im alkalischen noch im leicht sauren pH-Bereich von Opazil AM und Perstab OA adsorbiert wurde.

3. ADSORPTION UND DESORPTION VON KOMPLEXBILDNERN

Vermutlich ist es bei DTPA noch schwieriger, eine positive Ladung zu stabilisieren. Da das Molekül sterisch sehr anspruchsvoll ist, werden die positivierten Stickstoffatome nicht mit der Bentonitoberfläche in Kontakt kommen. Somit kommt es zu keiner ausreichend attraktiven Wechselwirkung und DTPA wird nicht an der Oberfläche adsorbiert. Eine Lokalisierung der positiven Ladung am Stickstoffatom durch ein Alkylierungsreagenz wird vermutlich fehlschlagen, da dieses nicht an den sterisch abgeschirmten Stickstoffatomen angreifen kann. DTPA besitzt zwar eine Ethylengruppe mehr und somit auch ein Stickstoffatom mehr als EDTA, jedoch auch eine weitere Acetateinheit. Somit können die Acetatgruppen die Stickstoffatome noch stärker abschirmen. Infolge der Größe des Moleküls können auch weitere Konformationen eingenommen werden, die es schwierig machen, DTPA am Stickstoffatom mit einem Alkylierungsreagenz zu modifizieren. Daher wurde auf den Versuch, eine positive Ladung zu erzwingen, verzichtet.

3.3 Adsorption und Desorption von DEQUEST 2060 S an Opazil AM und Perstab OA

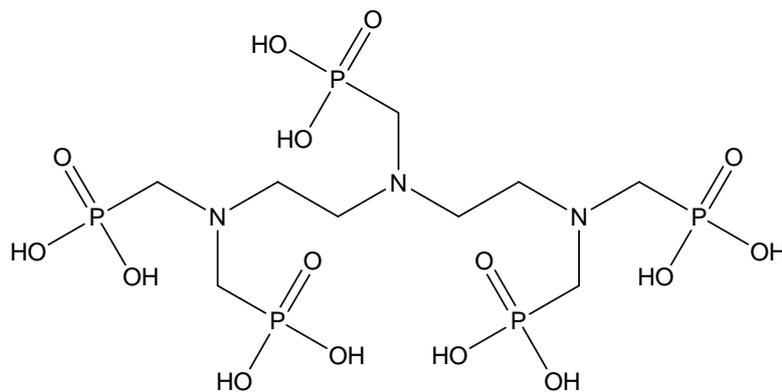


Abb. 18: Diethylentriaminpentakismethylphosphonsäure

3. ADSORPTION UND DESORPTION VON KOMPLEXBILDNERN

Tab. 13: Adsorbierte und zurückgehaltene Mengen Phosphonat an Opazil AM

Probe	Ausgangskonz. [g/L]	pH 7-8		pH 4-5	
		adsorb. Menge [g/g]	zurückgehaltene Menge [g/g]	adsorb. Menge [g/g]	zurückgehaltene Menge [g/g]
1	3.55	0.004	-	0.003	0
2	7.1	0.002	-	0.021	0
3	10.65	0.043	0.013	0.035	0.002
4	14.2	0.026	0.012	0.046	0.009
5	17.75	0.069	0.023	0.060	0.013
6	21.3	0.085	0.011	0.068	0.009
7	24.85	0.078	0.010	0.114	0.022
8	28.4	0.132	0.020	0.120	0.037

Tab. 14: Adsorbierte und zurückgehaltene Mengen Phosphonat an Perstab OA

Probe	Ausgangskonz. [g/L]	pH 7-8		pH 4-5	
		adsorb. Menge [g/g]	zurückgehaltene Menge [g/g]	adsorb. Menge [g/g]	zurückgehaltene Menge [g/g]
1	3.55	0.029	-	0.039	-
2	7.1	0.050	0.049	0.057	0.045
3	10.65	0.050	-	0.074	0.047
4	14.2	0.083	0.066	0.088	0.054
5	17.75	0.094	0.075	0.108	0.055
6	21.3	0.099	0.077	0.114	0.065
7	24.85	0.114	0.090	0.136	0.071
8	28.4	0.143	0.012	0.138	0.086

3. ADSORPTION UND DESORPTION VON KOMPLEXBILDNERN

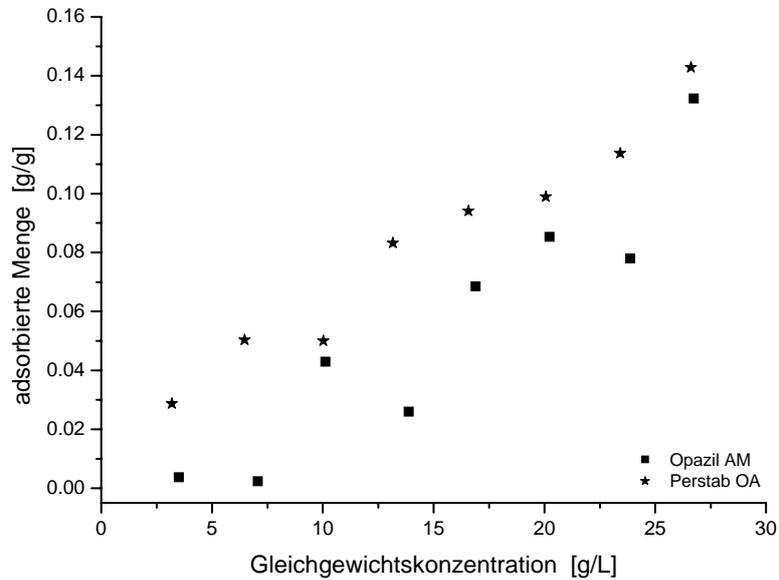


Abb. 19: Adsorptionsisothermen von Phosphonat (DEQUEST 2060 S) an Opazil AM und Perstab OA bei neutralem pH-Wert

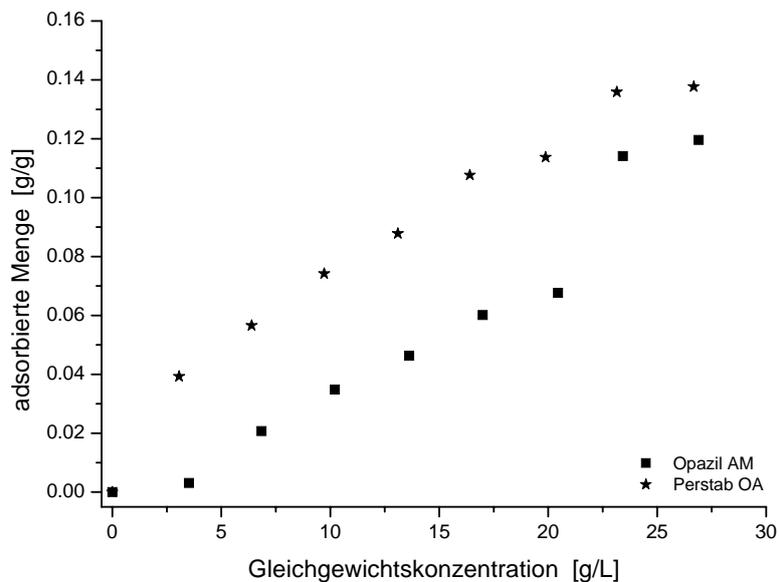


Abb. 20: Adsorptionsisothermen von Phosphonat (DEQUEST 2060 S) an Opazil AM und Perstab OA bei pH-Wert 4-5

3. ADSORPTION UND DESORPTION VON KOMPLEXBILDNERN

Das Phosphonat DEQUEST 2060 S wurde an Opazil AM und Perstab OA nur in sehr geringen Mengen adsorbiert. Perstab OA und Opazil AM adsorbieren etwa ähnlich große Mengen. Opazil AM adsorbierte maximal 0.13 g/g und Perstab OA 0.14 g/g. Bei saurem pH-Wert verringerten sich bei Opazil AM sogar noch die adsorbierten Mengen, wobei die adsorbierten Mengen über einen großen Konzentrationsbereich nahezu unverändert blieb.

Bei den Desorptionsversuchen wiesen beide Bentonite ein ähnliches Verhalten auf. Opazil AM und Perstab OA desorbierten ähnlich große Mengen, so dass die Menge des zurückgehaltenen Phosphonats bei beiden Bentoniten in einem Bereich von 0-0.01 g/g lag.

3.4 Adsorption und Desorption von Betain-Monohydrat an Opazil AM und Perstab OA

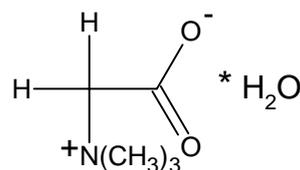


Abb. 21: Betain-Monohydrat

Der Einsatz von Aminosäuren ist möglich (BRIGATTI ET AL., 2003). Aminosäuren sind Zwitterionen. Die negative Ladung sollte die Kationenaustauschfähigkeit aufrechterhalten, die positive Ladung das Zwitterion an die Silicatschicht anheften. Positive Gruppen können Ammonium-, Sulfonium- oder Phosphoniumgruppen sein. Die negative Ladung ist meist an Sauerstoffatomen von Carbonyl- oder Sulfoniumgruppen lokalisiert. Hydroxysulfonsäuren (Sultone) sind jedoch wegen ihrer hohen carcinogenen Wirkung ungeeignet. Phosphoniumsalze hydrolysieren leicht und sind zum Teil starke Nervengifte. Die Verwendung von α,ω -Aminosäuren ist möglich (SCHMIDT & LAGALY, 1993), ihr Einsatz ist jedoch wegen der starken pH-Abhängigkeit der Aminogruppe nicht sehr sinnvoll. Bei steigenden pH-Werten würden

3. ADSORPTION UND DESORPTION VON KOMPLEXBILDNERN

die Aminogruppen der Aminosäure oberhalb des isoelektrischen Punktes nicht mehr im Zwischenschichttraum gebunden werden. Aminosäuren, deren Aminogruppe z. B. durch Methylgruppen quarternisiert worden sind, tragen die positive Ladung weitestgehend pH-unabhängig. Als Zwitterion sind solche Trimethylammoniocarbonsäuren, allgemein als Betaine bezeichnet, prädestiniert. Betaine sind Naturstoffe, deren geradzahlige Homologe toxikologisch unbedenklich sind. Der große Vorteil dieser Substanzen liegt darin, dass sie umweltneutral reagieren.

Im sauren Milieu (unterhalb des isoelektrischen Punktes) liegt das Betain als gestrecktes Molekül vor, die Carboxylgruppe ist undissoziiert. Mit steigendem pH-Wert und Dissoziation des Protons kommt es zu einem Ringschluß innerhalb eines Moleküls. Eine Einlagerung der Betaine in 2:1 Tonminerale ist nur bei gestreckten Molekülen sinnvoll und daher nur bis zu einem pH = 4.5-7 möglich.

Tab. 15: Adsorbierte und zurückgehaltene Mengen Betain-Monohydrat an Opazil AM

Probe	Ausgangskonz. [g/L]	pH 7-8		pH 4-5	
		adsorb. Menge [g/g]	zurückgehaltene Menge [g/g]	adsorb. Menge [g/g]	zurückgehaltene Menge [g/g]
1	0.845	0.003	0	0	0
2	1.69	0.009	0	0.003	0
3	2.535	0.018	0	0.013	0
4	3.38	0.035	0	0.020	0
5	4.225	0.044	0	0.026	0
6	5.07	0.060	0	0.029	0
7	5.915	0.058	0	0.038	0
8	6.76	0.073	0	0.055	0

3. ADSORPTION UND DESORPTION VON KOMPLEXBILDNERN

Tab. 16: Adsorbierte und zurückgehaltene Mengen Betain-Monohydrat an Perstab OA

Probe	Ausgangskonz. [g/L]	pH 7-8		pH 4-5	
		adsorb. Menge [g/g]	zurückgehaltene Menge [g/g]	adsorb. Menge [g/g]	zurückgehaltene Menge [g/g]
1	0.845	0.004	0	0.001	0
2	1.69	0.010	0	0.006	0.001
3	2.535	0.018	0	0.012	0.003
4	3.38	0.026	0	0.023	0.006
5	4.225	0.034	0	0.024	0.003
6	5.07	0.042	0.002	0.035	0.003
7	5.915	0.054	0.004	0.047	0.003
8	6.76	0.062	0.005	0.051	0.008

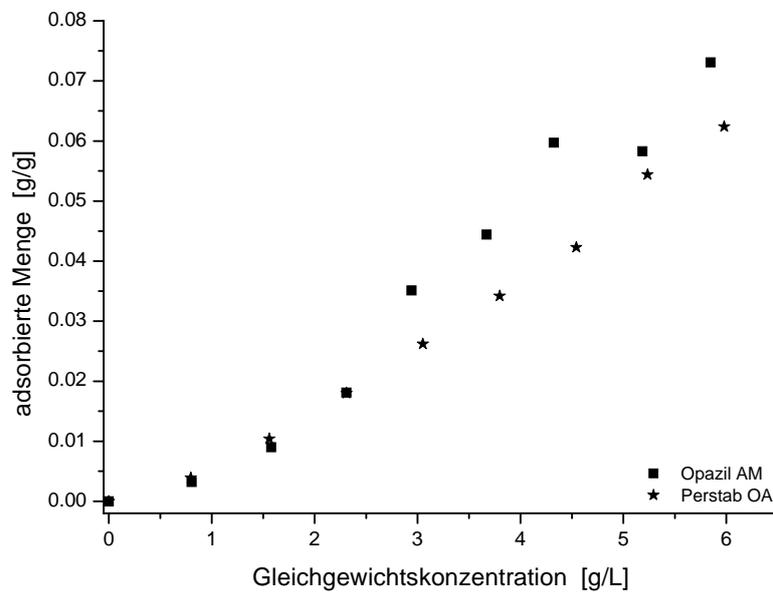


Abb. 22: Adsorptionsisothermen von Betain-Monohydrat an Opazil AM und Perstab OA bei neutralen pH-Wert

3. ADSORPTION UND DESORPTION VON KOMPLEXBILDNERN

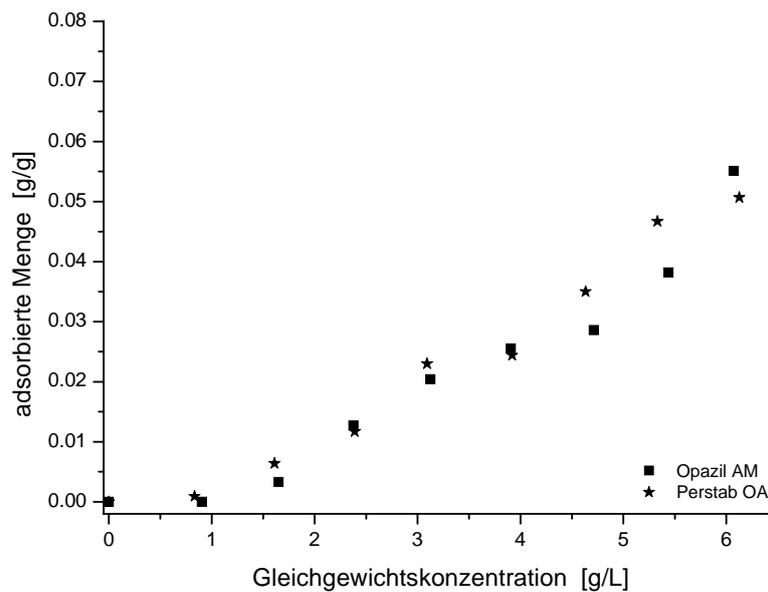


Abb. 23: Adsorptionsisothermen von Betain-Monohydrat an Opazil AM und Perstab OA bei pH-Wert 4-5

Betain-Monohydrat wurde von Opazil AM und Perstab OA nur sehr geringfügig adsorbiert. Die Mengen waren noch geringer als die adsorbierten Phosphonatmengen. Beide Bentonite besaßen eine ähnlich große Aufnahmefähigkeit. Opazil AM adsorbierte bei gegebener Konzentration maximal 0.07 g/g, Perstab OA 0.06 g/g. Im sauren pH-Bereich verringerte sich die adsorbierte Betain-Menge an Opazil AM und Perstab OA.

Betain-Monohydrat wurde bei Opazil AM im neutralen und sauren pH-Bereich vollständig ausgewaschen. Bei Perstab OA blieben nach dem Waschen mit Wasser keine signifikanten Mengen an Betain-Monohydrat zurück.

Grund für die Untersuchungen war die Annahme, dass durch den protonierten Stickstoff eine Wechselwirkung zur Bentonitoberfläche entsteht, die so stabil ist, dass das Betain nicht ausgewaschen wird. Durch das Verschieben der Reaktion in den sauren pH-Bereich sollte sichergestellt werden, dass die Aminogruppe des Betains durchgehend protoniert bleibt und dass sich das Gleichgewicht auf diese Seite verschoben wird. Vermutlich ist dies auch der Fall, jedoch sind die Wechselwirkungen zu schwach, um das Betain ausreichend an der Oberfläche zu binden. Längerkettige Betaine werden besser adsorbiert (SCHMIDT & LAGALY, 1993).

3. ADSORPTION UND DESORPTION VON KOMPLEXBILDNERN

3.5 Adsorption und Desorption von Baypure CX-100 an Opazil AM und Perstab OA

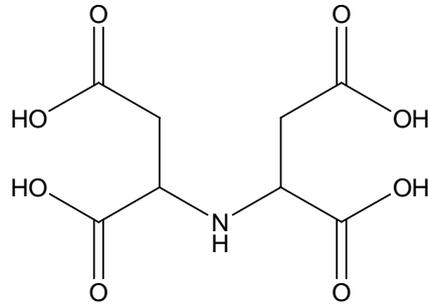


Abb. 24: Baypure CX-100 (Iminodibersteinsäure)

Tab. 17: Adsorbierte und zurückgehaltene Menge Baypure CX-100 an Opazil AM

Probe	Ausgangskonz. [g/L]	pH 12	pH 4-5
		ads. Menge [g/g]	ads. Menge [g/g]
1	6.25	0.03	0
2	12.5	0.09	0.03
3	18.75	0.18	0.02
4	25	0.33	0.07
5	31.25	0.27	0.14
6	37.5	0.40	0.11
7	43.75	0.34	0.13
8	50	0.12	0.11

3. ADSORPTION UND DESORPTION VON KOMPLEXBILDNERN

Tab. 18: Adsorbierte und zurückgehaltene Menge Baypure CX-100 an Perstab OA

		pH 12	pH 4-5
Probe	Ausgangskonz. [g/L]	ads. Menge [g/g]	ads. Menge [g/g]
1	6.25	0.03	0,03
2	12.5	0.06	0,06
3	18.75	0.08	0,08
4	25	0.10	0,09
5	31.25	0.11	0,11
6	37.5	0.11	0,11
7	43.75	-	0,11
8	50	0.14	0,12

Der Komplexbildner Baypure CX-100 wurde von Opazil AM und Perstab OA nur in geringen Mengen adsorbiert. Opazil AM adsorbierte deutlich größere Mengen (0.4 g/g) als Perstab OA (0.14 g/g).

Durch einen sauren pH-Wert verringerten sich bei Opazil AM die adsorbierten Mengen sehr stark, bei Perstab OA nur geringfügig.

Opazil AM und Perstab OA desorbierten die gesamte Menge Baypure, so dass die zurückgehaltene Menge des Komplexbildners unter 0.01 g/g sank.

3.6 Zusammenfassung

Die klassischen Komplexbildner EDTA und DTPA wurden nur sehr schlecht oder gar nicht von Opazil AM und Perstab OA adsorbiert. Die Adsorptions- und Desorptionsversuche mit Betain-Monohydrat und DEQUEST 2060 S waren nicht erfolgreich. Zwar wurden geringe Mengen adsorbiert, jedoch wurden sie bei den Desorptionsversuchen nahezu komplett ausgewaschen. Der Komplexbildner Baypure CX-100 wurde ebenfalls nur sehr gering adsorbiert. Durch eine Änderung des pH-Werts konnte keine Erhöhung der adsorbierten Menge beobachtet werden. Bei den Desorptionsversuchen wurde die gesamte adsorbierte Menge Baypure CX-100 ausgewaschen, so dass die zurückgehaltene Menge des Komplexbildners unter 0.01 g/g sank.

4. Adsorption und Desorption von Polymeren

Zur Bestimmung der Adsorption und Desorption der Polymere wurden in jeweils 250 mg Bentonit eingewogen. Die Proben wurden in unterschiedlichen Mengen Wasser dispergiert, durch zwanzigstündiges Schütteln equilibriert und anschließend mit einer Stammlösung des verwendeten Polymers auf 20 mL Gesamtvolumen aufgefüllt. Nach der Gleichgewichtseinstellung wurden die Proben in einer Heraeus Cryofuge 8500 i (4200 U/min) zentrifugiert. Der Rückstand wurde im Vakuum (10 mbar) bei Raumtemperatur getrocknet. Aus dem gemessenen Kohlenstoffgehalt wurde die adsorbierte Menge von den Komplexbildnern und dem Polymer berechnet.

Während bei den Proben für die Adsorption nach dem Entfernen des Überstands und dem Trocknen der Kohlenstoffgehalt bestimmt wurde, wurde für die Desorptionsversuche das Nassgewicht ermittelt. Das Nassgewicht wurde bestimmt, um die restliche Wassermenge in der Probe zu berücksichtigen. Das restliche Wasser in der Probe verdünnt die zugesetzte Stammlösung, so dass sich die Konzentration der Proben ändert. Daher müssen die gemessenen Desorptionswerte korrigiert werden, um den Fehler zu minimieren. Danach wurden die Proben mit 20 mL Wasser versetzt und durch zwanzigstündiges Schütteln redispergiert, bevor sie erneut zentrifugiert wurden. Der Überstand wurde entfernt. Die Proben wurden im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Der Kohlenstoffgehalt wurde wiederum durch Elementaranalyse bestimmt.

4. ADSORPTION UND DESORPTION VON POLYMEREN

4.1 Adsorption und Desorption von Luvitec VPI 55K72W an Opazil AM und Perstab OA

Tab. 19: Adsorbierte und zurückgehaltene Menge Luvitec VPI 55K72W an Opazil AM (Desorption unter Ultraschall)

Probe	pH = 7.93			pH = 4-5	
	Ausgangskonz. [g/L]	adsorbierte Menge [g/g]	zurück- gehaltene Menge ¹⁾ [g/g]	adsorbierte Menge [g/g]	zurück- gehaltene Menge ¹⁾ [g/g]
1	6.25	0.096	0.092	0.091	0.088
2	12.5	0.180	0.180	0.184	0.175
3	18.75	0.238	0.235	0.222	0.236
4	25	0.263	0.253	0.273	0.269
5	31.25	0.282	0.267	0.297	0.294
6	37.5	0.304	0.286	0.302	0.290
7	43.75	0.329	0.311	0.363	0.315
8	50	0.290	0.290	0.279	0.225

¹⁾ nicht desorbierte Menge bei den Desorptionsversuchen

Tab. 20: Adsorbierte und zurückgehaltene Menge Luvitec VPI 55K72W an Perstab OA (Desorption unter Ultraschall)

Probe	pH = 7.93			pH = 4-5	
	Ausgangskonz. [g/L]	adsorbierte Menge [g/g]	zurück- gehaltene Menge ¹⁾ [g/g]	adsorbierte Menge [g/g]	zurück- gehaltene Menge ¹⁾ [g/g]
1	6.25	0.089	0.081	0.093	0.081
2	12.5	0.155	0.147	0.131	0.165
3	18.75	0.177	0.177	0.186	0.193
4	25	0.204	0.191	0.210	0.232
5	31.25	0.202	0.209	0.288	0.214
6	37.5	0.232	0.225	0.321	0.231
7	43.75	0.256	0.235	0.282	0.268
8	50	0.226	0.207	0.313	0.239

¹⁾ nicht desorbierte Menge bei den Desorptionsversuchen

4. ADSORPTION UND DESORPTION VON POLYMEREN

Es sollte der Einfluss unterschiedlicher Dispergierv Verfahren auf die Desorption untersucht werden. Dazu wurden die Bentonit-Luvitec-Komplexe durch Schütteln und mit Ultraschall dispergiert. Es wurden nur geringe Unterschiede beobachtet. Unabhängig vom Dispergierv Verfahren wurde das Polymer fest am Bentonit gebunden und nur geringfügig ausgewaschen.

Tab. 21: Zurückgehaltene Mengen Polymer nach Desorption im Überkopfschüttler

pH = 7.93		Opazil		Perstab	
Probe	Ausgangskonz. [g/L]	zurückgehaltene Menge (Überkopfschüttler) [g/g]	zurückgehaltene Menge (Ultraschall) [g/g]	zurückgehaltene Menge (Überkopfschüttler) [g/g]	zurückgehaltene Menge (Ultraschall) [g/g]
1	6.25	0.086	0.092	0.090	0.089
2	12.5	0.176	0.180	0.140	0.155
3	18.75	0.221	0.235	0.166	0.177
4	25	0.249	0.253	0.175	0.204
5	31.25	0.261	0.267	0.204	0.202
6	37.5	0.289	0.286	0.212	0.232
7	43.75	0.183	0.311	0.239	0.235
8	50	0.263	0.290	0.208	0.226

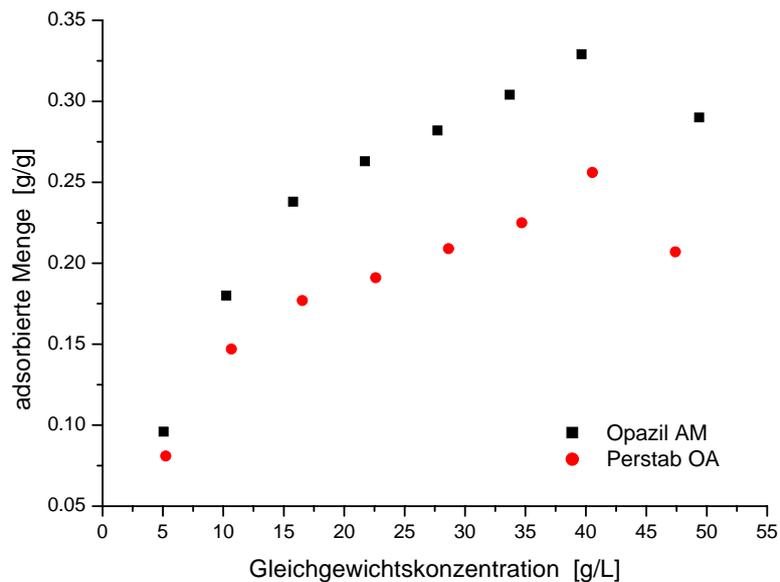


Abb. 25: Adsorbierte Menge Polymer an Opazil AM und Perstab OA

4. ADSORPTION UND DESORPTION VON POLYMEREN

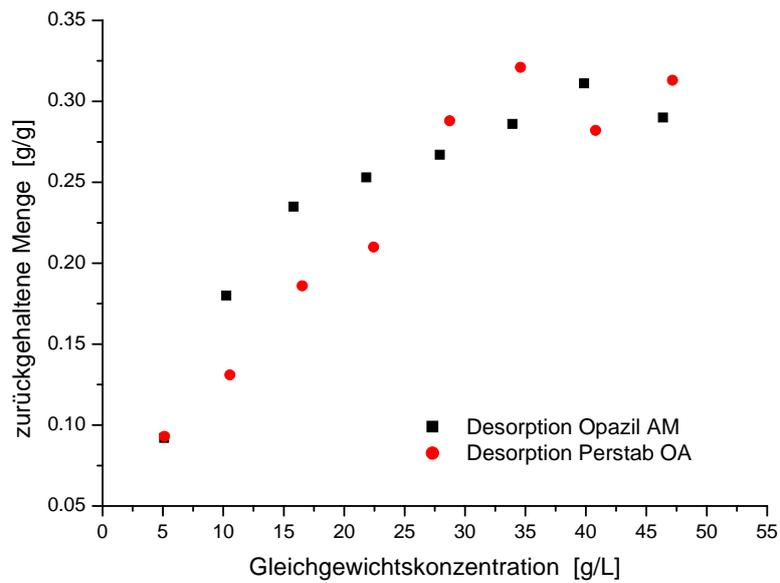


Abb. 26: Zurückgehaltene Menge Polymer an Opazil AM und Perstab OA

Um das Adsorptionsvermögen bei höherer Polymerkonzentration zu untersuchen, wurden die Bentonite mit 75, 100 und 125 g/L Luvitec-Lösung versetzt.

Tab. 22: Adsorbierte und zurückgehaltene Menge Luvitec VPI 55 K72W an Opazil AM und Perstab OA bei Polymerkonzentrationen > 50 g/L

Ausgangskonz. [g/L]	Opazil AM		Perstab OA	
	adsorbierte Menge [g/g]	zurückgehaltene Menge [g/g]	adsorbierte Menge [g/g]	zurückgehaltene Menge [g/g]
43.75	0.33	0.31	0.26	0.24
75	0.24	0.22	0.20	0.16
100	0.28	0.23	0.24	0.20
125	0.31	0.24	0.25	0.21

4. ADSORPTION UND DESORPTION VON POLYMEREN

Das wasserlösliche Polymer Luvitec VPI 55 K72W wurde deutlich besser adsorbiert als die Komplexbildner. Das Polymer wurde sowohl im neutralen als auch im leicht sauren pH-Bereich sehr gut von den Bentoniten adsorbiert. Opazil AM adsorbierte im neutralen pH-Bereich maximal 0.33 g/g, bei einem leicht sauren pH-Wert 0.36 g/g. Nach der Desorption fand man am Opazil AM noch 0.31 g/g bzw. 0.32 g/g. Perstab OA adsorbierte im Vergleich zum alkalisch aktivierten Bentonit etwas schwächer. Im neutralen Bereich betrug die adsorbierte Menge 0.26 g/g und im leicht sauren Bereich 0.28 g/g. Nach der Desorption fand man bei beiden Perstab OA Messreihen noch große Mengen Polymer (0.24 g/g und 0.27 g/g).

Bei beiden Bentoniten fiel die adsorbierte Menge bei der höchsten Polymerkonzentration ab. Die höchsten Adsorptionswerte wurden bei einer Polymerkonzentration von 43.75 g/L erreicht. Bei weiteren Messungen, bei denen die maximal adsorbierbare Polymermenge ermittelt werden sollte, wurde die Ausgangskonzentration von 50 g/L auf 75, 100 und 125 g/L erhöht. In allen drei Fällen wurden die Adsorptionsmaxima nicht überboten (Tab. 22). Es wurde auch beobachtet, dass die zurückgehaltene Menge deutlich geringer ausfiel als bei den Desorptionsversuchen im Konzentrationsbereich von 6-50 g/L. Vermutlich kommt es bei höheren Konzentrationen zu einer Mehrfachadsorption an der Bentonitoberfläche. Die erste adsorbierte Polymerschicht wird fest auf der Oberfläche gebunden, während die Wechselwirkungen mit den folgenden Polymermolekülen immer geringer werden und daher diese Moleküle beim Waschen mit Wasser ausgewaschen werden.

4. ADSORPTION UND DESORPTION VON POLYMEREN

4.2 Adsorption und Desorption von Luvitec VPI 55 K 72W an Bentonit-Gemisch

Adsorption und Desorption von Luvitec wurde auch für Opazil AM und Perstab OA 1:1-Mischung untersucht.

Tab. 23: Adsorption und Desorption von Luvitec an Bentonit-Gemisch

Probe	Ausgangskonz. Luvitec [mg/L]	ads. Menge Luvitec [g/g]	zurückgeh. Menge Luvitec [g/g]
1	6.25	0.08	0.08
2	12.5	0.14	0.14
3	18.75	0.17	0.16
4	25	0.20	0.19
5	31.25	0.19	0.18
6	37.5	0.20	0.19
7	43.75	0.22	0.21
8	50	0.16	0.15

Tab. 24: Adsorbierte und zurückgehaltene Mengen Luvitec an Opazil AM, Perstab OA und Bentonit-Gemisch

Ausgangs- konz. [mg/L]	Bentonit-Gemisch		Opazil AM		Perstab OA	
	ads. Menge [mg/g]	zurückgeh. Menge [mg/g]	ads. Menge [mg/g]	zurückgeh. Menge [mg/g]	ads. Menge [mg/g]	zurückgeh. Menge [mg/g]
6.25	0.08	0.08	0.1	0.09	0.09	0.08
25	0.20	0.19	0.26	0.25	0.20	0.19
43.75	0.22	0.21	0.33	0.31	0.26	0.24

Es sind deutliche Unterschiede zwischen den von den Bentoniten und dem Bentonit-Gemisch adsorbierten und zurückgehaltenen Polymermengen zu erkennen. Bei niedriger Konzentration wurden die Polymere von allen drei Adsorbentien gleich gut adsorbiert. Mit steigender Konzentration wurde weniger Polymer am Bentonit-Gemisch gebunden. Eine Verbesserung und Erhöhung der adsorbierten Polymermenge wurde also nicht beobachtet.

4. ADSORPTION UND DESORPTION VON POLYMEREN

4.3 Adsorption und Desorption von Luvitec an Copisil S401

Tab. 25: Adsorption und Desorption von Luvitec an Copisil S401

Probe	Ausgangskonz. Luvitec [mg/L]	ads. Menge Luvitec [g/g]	zurückgeh. Menge Luvitec [g/g]
1	6.25	0.05	0.05
2	12.5	0.06	0.06
3	18.75	0.09	0.09
4	25	0.09	0.09
5	31.25	0.10	0.09
6	37.5	0.10	0.10
7	43.75	0.11	0.11
8	50	0.11	0.10

Luvitec wurde in geringerer Menge (maximal 0.11 g/g) an Copisil S401 adsorbiert als PEI (maximal 0.19 g/g). Nach der Desorption wurde kaum Polymer ausgewaschen, d. h. die Polymere wurden fest an Copisil S401 gebunden.

Copisil S401 adsorbierte deutlich weniger Luvitec als an Opazil AM und Perstab OA. Die Unterschiede zwischen adsorbierter und zurückgehaltener Menge waren bei Copisil S401 geringer, d.h. Copisil S401 adsorbierte weniger Polymer, jedoch waren die Polymermoleküle stärker gebunden als an Opazil AM und Perstab OA.

Mit steigender Konzentration stieg die adsorbierte Menge Polymer nur geringfügig. Luvitec wurde nahezu konstant an Copisil S401 adsorbiert. Die Unterschiede der einzelnen adsorbierten Mengen waren gering.

4.4 Adsorption und Desorption von Luvitec an Kaolinit

Für die Adsorptions- und Desorptionsversuche wurden zwei Messreihen erstellt. Es wurden jeweils 250 mg Kaolinit eingewogen. Bis zur Gleichgewichtseinstellung wurden beide Messreihen identisch behandelt. Während die Proben für die Adsorption getrocknet und der Kohlenstoffgehalt zu bestimmt war, wurde bei den Desorptionsversuchen das Nassgewicht

4. ADSORPTION UND DESORPTION VON POLYMEREN

der Proben ermittelt, bevor diese erneut in Wasser dispergiert wurden. Nach Trocknen wurde der Kohlenstoffgehalt dieser Proben bestimmt.

Tab. 26: Adsorbierte und zurückgehaltene Menge Luvitec an Kaolinit

Probe	Ausgangskonz. [g/L]	ads. Menge [g/g]	zurückgeh. Menge [g/g]
1	6.25	0.02	0.03
2	12.5	0.03	0.03
3	18.75	0.04	0.03
4	25	0.04	0.03
5	31.25	0.04	0.03
6	37.5	0.04	0.03
7	43.75	0.06	0.03
8	50	0.06	0.04

Luvitec wurde nur sehr gering und nahezu konstant an Kaolinit adsorbiert. Nach der Desorption blieb eine konstante Menge Luvitec am Kaolinit. Der Unterschied der adsorbierten und nicht desorbierbaren Menge Luvitec war sehr gering.

4.5 Adsorption und Desorption von Luvitec an PES-Kaolinit

Es wurden 250 mg Kaolinit eingewogen und mit 10 mL PES-Lösung (0.001 n) versetzt. Anschließend wurden die Proben 20 h geschüttelt. Danach wurden 20 mL Luvitec-Stammlösung zugegeben und weitere 20 h geschüttelt. Ein Teil der Proben wurden mit 20 mL Wasser versetzt. Nach dem Trocknen wurde der Kohlenstoffgehalt durch Elementaranalyse ermittelt.

4. ADSORPTION UND DESORPTION VON POLYMEREN

Tab. 27: Adsorbierte und zurückgehaltene Menge Luvitec an PES modifizierten Kaolinit

Probe	PES-Konz. [g/L]	Ausgangskonz. Luvitec [g/L]	ads. Menge [g/g]	zurückgeh. Menge [g/g]
1	0.144	3.125	0.04	0.03
2	0.144	6.25	0.04	0.03
3	0.144	9.375	0.05	0.03
4	0.144	12.5	0.04	0.03
5	0.144	15.625	0.04	0.03
6	0.144	18.75	0.04	0.03
7	0.144	21.875	0.04	0.03
8	0.144	25	0.04	0.03

Durch Behandeln des Kaolinites mit PES sollte die Polymeradsorption erhöht werden. Eine Erhöhung der Polymermenge wurde nur bedingt beobachtet. Beim Waschen mit Wasser wurden alle Polymermoleküle auf einen konstanten Wert desorbiert. Die zurückgehaltene Menge Polymer lag im Bereich des unbehandelten Kaolinites. Kaolinit adsorbierte sehr wenig Polymer im Vergleich zu Opazil AM und Perstab OA.

4.6 Adsorption und Desorption von Polyethylenimin (PEI) an Opazil AM und Perstab OA

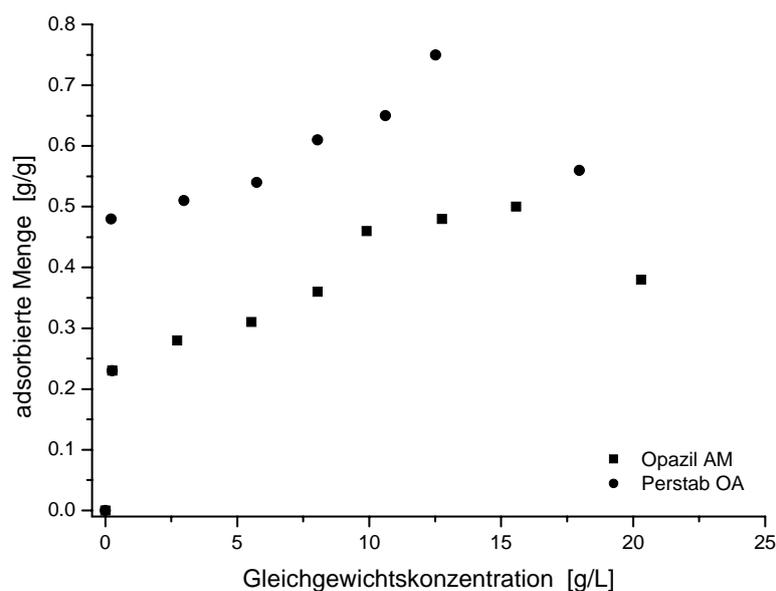


Abb. 27: Adsorptionsisothermen von PEI an Opazil AM und Perstab OA

4. ADSORPTION UND DESORPTION VON POLYMEREN

Tab. 28: Adsorbierte und zurückgehaltene Mengen PEI an Opazil AM und Perstab OA

Probe	Ausgangskonz. PEI [mg/L]	Opazil AM		Perstab OA	
		ads. Menge PEI [g/g]	zurückgeh. Menge PEI [g/g]	ads. Menge PEI [g/g]	zurückgeh. Menge PEI [g/g]
1	3.125	0.23	0.23	0.23	0.19
2	6.25	0.28	0.28	0.48	0.21
3	9.375	0.31	0.29	0.51	0.22
4	12.5	0.36	0.34	0.54	0.11
5	15.625	0.46	0.36	0.61	0.23
6	18.75	0.48	0.43	0.65	0.23
7	21.875	0.50	0.44	0.75	0.24
8	25	0.38	0.27	0.56	0.19

Polyethylenimin (PEI) wurde von Opazil AM und Perstab OA sehr gut adsorbiert. Bei beiden Bentoniten durchliefen die Adsorptionsisothermen ein Maximum. Perstab OA adsorbierte deutlich mehr Polymer (0.75 g/g) als Opazil AM (0.5 g/g).

Bei Perstab OA wurde aber deutlich mehr Polymer ausgewaschen. Bei dem maximalen Adsorptionswert wurde noch etwa ein Drittel der adsorbierten Polymermenge zurückgehalten. Bei Opazil AM hingegen wurden nur sehr geringe Mengen PEI ausgewaschen.

4. ADSORPTION UND DESORPTION VON POLYMEREN

4.7 Adsorption und Desorption von PEI an Bentonit-Gemisch

Tab. 29: Adsorption und Desorption von PEI an Bentonit-Gemisch

Probe	Ausgangskonz. PEI [mg/L]	ads. Menge PEI [g/g]	zurückgeh. Menge PEI [g/g]
1	3.125	0.24	0.24
2	6.25	0.29	0.29
3	9.375	0.25	0.25
4	12.5	0.28	0.28
5	15.625	0.31	0.31
6	18.75	0.25	0.24
7	21.875	0.26	0.26
8	25	0.26	0.26

Tab. 30: Adsorbierte und zurückgehaltene Mengen PEI an Opazil AM, Perstab OA und Bentonit-Gemisch

Ausgangs- konz. [mg/L]	Bentonit-Gemisch		Opazil AM		Perstab OA	
	ads. Menge [mg/g]	zurückgeh. Menge [mg/g]	ads. Menge [mg/g]	zurückgeh. Menge [mg/g]	ads. Menge [mg/g]	zurückgeh. Menge [mg/g]
3.125	0.24	0.24	0.23	0.23	0.23	0.19
12.5	0.28	0.28	0.36	0.34	0.54	0.11
21.87	0.26	0.26	0.50	0.44	0.75	0.24

Es sind deutliche Unterschiede zwischen den von den Bentoniten und dem Bentonit-Gemisch adsorbierten und zurückgehaltenen Polymermengen zu erkennen. Bei niedriger Konzentration wurden die Polymere von allen drei Adsorbentien gleich gut adsorbiert. Mit steigender Konzentration wurde weniger Polymer am Bentonit-Gemisch gebunden. Die Unterschiede waren bei PEI stärker als bei Luvitec ausgeprägt. Eine Verbesserung und Erhöhung der adsorbierten Polymermenge wurde also nicht beobachtet.

4. ADSORPTION UND DESORPTION VON POLYMEREN

4.8 Adsorption und Desorption von PEI an Copisil S401

Tab. 31: Adsorption und Desorption von PEI an Copisil S401

Probe	Ausgangskonz. PEI [g/L]	ads. Menge [g/g]	zurückgehaltene Menge [g/g]
1	3.125	0.09	0.09
2	6.250	0.16	0.16
3	9.375	0.18	0.18
4	12.50	0.19	0.18
5	15.625	0.19	0.18
6	18.750	0.19	0.19
7	21.875	0.19	0.18
8	25	0.09	0.09

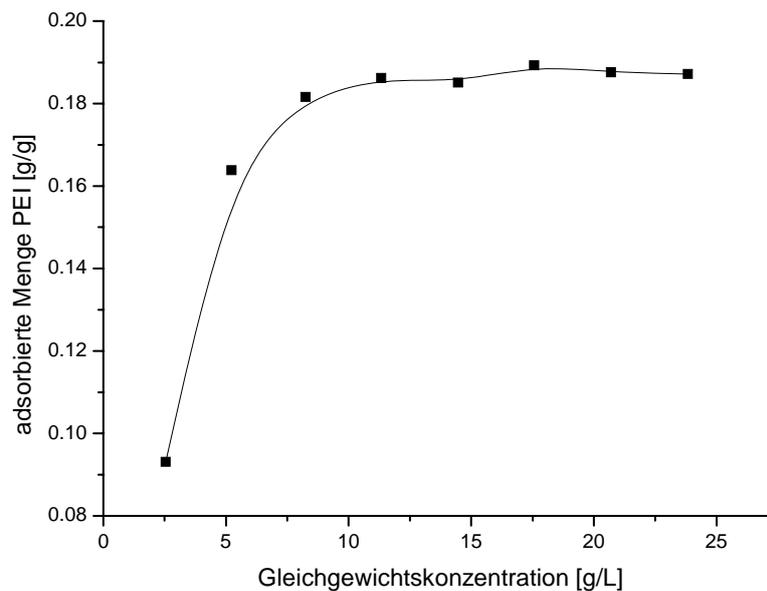


Abb. 28: Adsorptionsisotherme von PEI an Copisil S401

PEI wurde in geringer Menge (maximal 0.19 g/g) an Copisil S401 adsorbiert. Nach der Desorption wurde kaum Polymer ausgewaschen, d.h. die Polymere wurden fest an Copisil S401 gebunden.

An Copisil S401 wurde deutlich weniger Polymer adsorbiert als an Opazil AM und Perstab OA. Die Unterschiede zwischen adsorbierter und zurückgehaltener Menge waren bei

4. ADSORPTION UND DESORPTION VON POLYMEREN

Copisil S401 gering, d.h. Copisil S401 adsorbierte weniger Polymer, jedoch waren die Polymermoleküle stärker gebunden als an Opazil AM und Perstab OA.

Die Adsorptionsisotherme lief mit steigendem Polymerangebot in einen Sättigungsbereich.

4.9 Adsorption und Desorption von PEI an Kaolinit

Tab. 32: Adsorbierte und zurückgehaltene Menge PEI an Kaolinit

Probe	Ausgangskonz. [g/L]	ads. Menge [g/g]	zurückgeh. Menge [g/g]
1	3.125	0.02	0.02
2	6.25	0.03	0.02
3	9.375	0.05	0.02
4	12.5	0.05	0.02
5	15.625	0.05	0.02
6	18.75	0.07	0.02
7	21.875	0.07	0.02
8	25	0.07	0.02

PEI wurde nur sehr geringen Mengen an Kaolinit adsorbiert. Die adsorbierte Menge lag im Bereich der adsorbierten Luvitec-Menge. Nach der Desorption blieb eine konstante Menge Luvitec am Kaolinit. Der Unterschied der nicht desorbierbaren Menge zwischen PEI und Luvitec war gering.

Tab. 33: Adsorbierte und zurückgehaltene Menge PEI an Kaolinit (mit PES behandelt)

Probe	PES-Konz. [g/L]	Ausgangskonz. PEI [g/L]	ads. Menge [g/g]	zurückgeh. Menge [g/g]
1	0.144	3.125	0.06	0.01
2	0.144	6.25	0.06	0.01
3	0.144	9.375	0.05	0.01
4	0.144	12.5	0.07	0.01
5	0.144	15.625	0.05	0.01
6	0.144	18.75	0.06	0.01
7	0.144	21.875	0.05	0.01
8	0.144	25	0.06	0.01

4. ADSORPTION UND DESORPTION VON POLYMEREN

Nach Behandeln des Kaolinitis mit PES wurde nur bedingt eine höhere Adsorption beobachtet. Beim Waschen mit Wasser wurden alle Polymermoleküle erneut auf einen konstanten Wert desorbiert. Die adsorbierte und zurückgehaltene Menge Polymer lag im Bereich des unbehandelten Kaolinitis.

4.10 Adsorption und Desorption von Poly(acryl-co-maleinsäure) PAM an Opazil AM und Perstab OA

Die Isothermen der PAM-Adsorption erreichten kein Sättigungsplateau, sondern stiegen linear an. Das bedeutet, dass es sich eher um ein Verteilungsgleichgewicht als um eine direkte Adsorption handelt. Dafür spricht auch, dass PAM beim Auswaschen entfernt wird. Opazil AM besaß ein größeres Adsorptionsvermögen als Perstab OA.

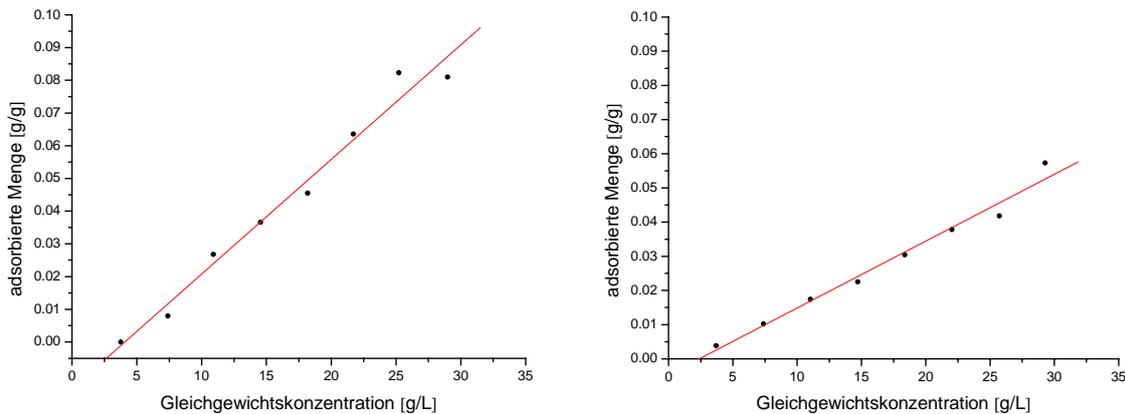


Abb. 29: Adsorptionsisothermen von Poly(acryl-co-maleinsäure) an Opazil AM und Perstab OA

4. ADSORPTION UND DESORPTION VON POLYMEREN

Tab. 34: Adsorbierte und zurückgehaltene Mengen¹⁾ PAM an Opazil AM und Perstab OA

Probe	Ausgangskonz. PAM [g/L]	Opazil AM		Perstab OA	
		ads. Menge [g/g]	zurückgeh. Menge [g/g]	ads. Menge [g/g]	zurückgeh. Menge [g/g]
1	3.75	0	0	0.0038	0.0017
2	7.5	0.0080	0	0.0102	0.0004
3	11.25	0.0268	0	0.0174	0.0001
4	15	0.0366	0	0.0225	0.0009
5	18.75	0.0455	0	0.0304	0.0001
6	22.5	0.0636	0	0.0378	0.0002
7	26.25	0.0823	0	0.0418	0.0004
8	30	0.0810	0	0.0573	0.0002

¹⁾ nach dem Auswaschen noch vorhandene Polymermengen

4.11 Adsorption und Desorption von Polymethylacrylsäure (PMA) an Opazil AM und Perstab OA

PMA verhält sich ähnlich wie PAM (was nicht überraschend ist).

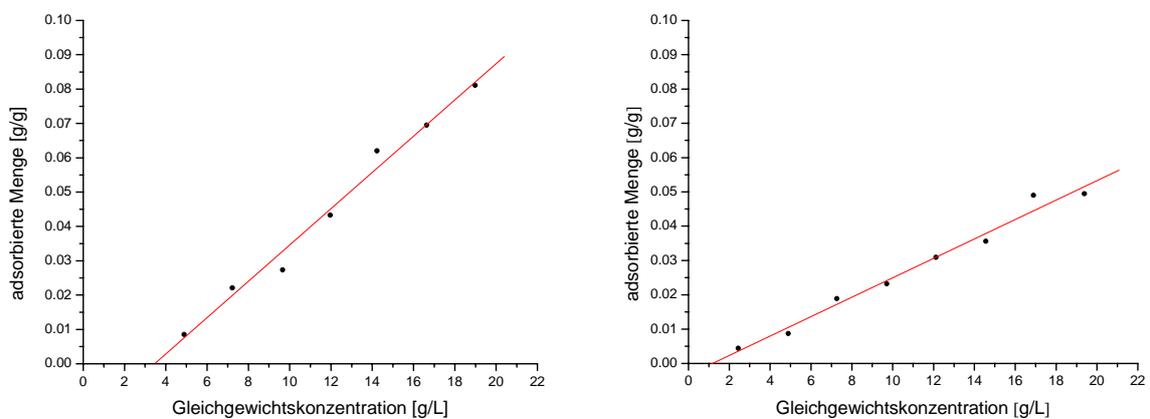


Abb. 30: Adsorptionsisothermen von Polymethylacrylsäure an Opazil AM und Perstab OA

4. ADSORPTION UND DESORPTION VON POLYMEREN

Tab. 35: Adsorbierte und zurückgehaltene Mengen PMA an Opazil AM und Perstab OA

Probe	Ausgangskonz. PMA [g/L]	Opazil AM		Perstab OA	
		ads. Menge [g/g]	zurückgeh. Menge [g/g]	ads. Menge [g/g]	zurückgeh. Menge [g/g]
1	2.5	0	0	0.0044	0.0045
2	5	0.0085	0	0.0087	0.0005
3	7.5	0.0221	0	0.0189	0.0036
4	10	0.0273	0	0.0232	0.0024
5	12.5	0.0433	0	0.0309	0.0030
6	15	0.0620	0	0.0356	0.0028
7	17.5	0.0695	0	0.0490	0.0039
8	20	0.0811	0	0.0495	0.0042

4.12 Adsorption und Desorption von Polyvinylpyrrolidon (PVP) an Opazil AM und Perstab OA

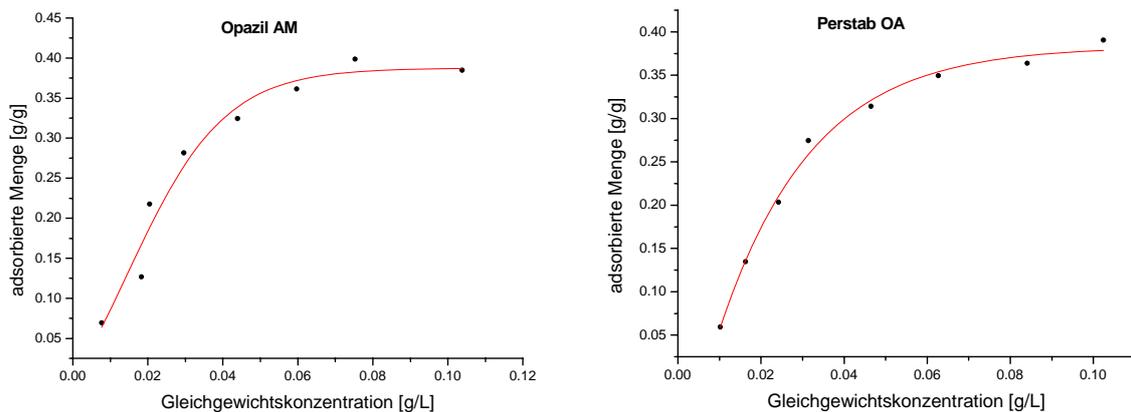


Abb. 31: Adsorptionsisothermen von Polyvinylpyrrolidon (PVP) an Opazil AM und Perstab OA

4. ADSORPTION UND DESORPTION VON POLYMEREN

Tab. 36: Schichtabstände d_L von PVP/Opazil- und PVP-Perstab-Komplexen

Probe	Opazil AM		Perstab OA	
	Gleichgewichts-konz. [g/L]	d_L [Å]	Gleichgewichts-konz. [g/L]	d_L [Å]
1	0	12.2	0	14.3
2	0.5	14.3	0.5	14.9
3	2	21.3	2.5	23.3
4	5	23.3	5	22.2

Die Adsorption von PVP an Montmorillonite wurde bereits mehrmals untersucht (ISCHIDUKI, ESUMI, 1997, SÉQUARIS ET AL., 2000, SÉQUARIS ET AL., 2002). LEVY und FRANCIS (1975) erhielten eine maximalen Schichtabstand von 26 Å. Die Änderung des Schichtabstands hängt von mehreren Faktoren ab, z. B. vom Verhältnis von PVP zum Tonmineral, von der Adsorptionszeit und von der Anzahl der Waschvorgänge. LEVY und FRANCIS stellten fest, dass die optimalen Bedingungen für eine Interkalation von PVP eine 24stündige Adsorptionszeit, ein Verhältnis von PVP zu Tonmineral von 2:1 sowie zweimaliges Waschen mit Wasser waren, bevor die Proben in Glasbehälter aufbewahrt wurden.

Tab. 37: Adsorbierte und zurückgehaltene Menge PVP an Opazil AM und Perstab OA

PVP Ausgangskonz. [g/L]	Opazil AM		Perstab OA	
	ads. Menge [g/g]	zurückgeh. Menge [g/g]	ads. Menge [g/g]	zurückgeh. Menge [g/g]
1.25	0.07	0.06	0.06	0.06
2.5	0.13	0.12	0.13	0.13
3.75	0.22	0.19	0.20	0.20
5	0.28	0.26	0.27	0.27
6.25	0.32	0.32	0.85	0.31
7.5	0.36	0.34	0.35	0.25
8.75	0.40	0.34	0.36	0.32
10	0.39	0.33		

4. ADSORPTION UND DESORPTION VON POLYMEREN

4.13 Adsorption und Desorption von Polyvinylalkohol (PVA) an Opazil AM und Perstab OA

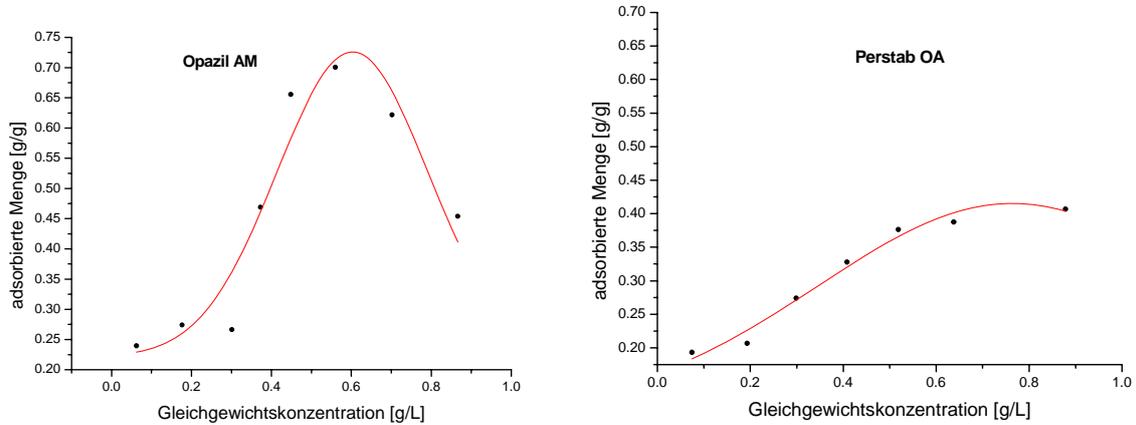


Abb. 32: Adsorptionsisothermen von Polyvinylalkohol (PVA) an Opazil AM und Perstab OA

Tab. 38: Adsorbierte und zurückgehaltene Menge PVA an Opazil AM und Perstab OA

PVA Ausgangskonz. [g/L]	Opazil AM		Perstab OA	
	ads. Menge [g/g]	zurückgeh. Menge [g/g]	ads. Menge [g/g]	zurückgeh. Menge [g/g]
6.13	0.24	0.24	0.19	0.16
12.25	0.27	0.27	0.21	0.21
18.38	0.27	0.27	0.27	0.19
24.5	0.47	0.31	0.33	0.25
30.63	0.65	0.39	0.38	0.24
36.75	0.70	0.42	0.39	0.25
42.88	0.62	0.41	0.34	0.28
49	0.45	0.38	0.41	0.24

4. ADSORPTION UND DESORPTION VON POLYMEREN

Die Adsorption von PVA an Montmorillonite wurde bereits mehrfach in der Literatur beschrieben (GREENLAND, 1963, STRAWHECKER ET AL., 2000).

Die Menge des adsorbierten PVA hängt stark von den Adsorptionsbedingungen ab. Die Adsorption ist ein langsamer Prozess und ist abhängig von der Konzentration des Adsorbents in Lösung sowie von der Konzentration des Adsorptivs. GREENLAND (1963) erhielt eine maximale Polymeradsorption von 0.8 g/g PVA an Natriumbentonit, wenn er die Polymerlösung zu einer 0.5%igen Bentonitdispersion (luftgetrocknet) gegeben hatte. Bei höherer Konzentration sanken die adsorbierten Mengen. Die Reaktion war nach 24 h beendet.

GREENLAND konnte einen Schichtabstand, je nach adsorbierter Polymermenge, von 18-19 Å bei luftgetrockneten Bentoniten messen. Mit zunehmenden Trocknungsgrad verringerte sich der Schichtabstand bis auf 14.7 Å, stieg aber nach Anfeuchten wieder bis auf 18 Å.

Bei der Adsorptions- und Desorptionsmessung erreichten die Adsorptionsisothermen von PVP an Opazil AM und Perstab OA, sowie PVA an Perstab OA ein Sättigungsplateau. Die Adsorptionsisotherme von PVA an Opazil AM durchlief ein Maximum bei einer Gleichgewichtseinstellung von 0.56 g/L, bevor der Kurvenverlauf abfiel.

Das größte Adsorptionsvermögen besaß Opazil AM gegenüber PVA. Etwas geringer war das von Perstab OA mit PVP.

4. ADSORPTION UND DESORPTION VON POLYMEREN

4.14 Adsorption und Desorption der ISP-Polymere an Opazil AM

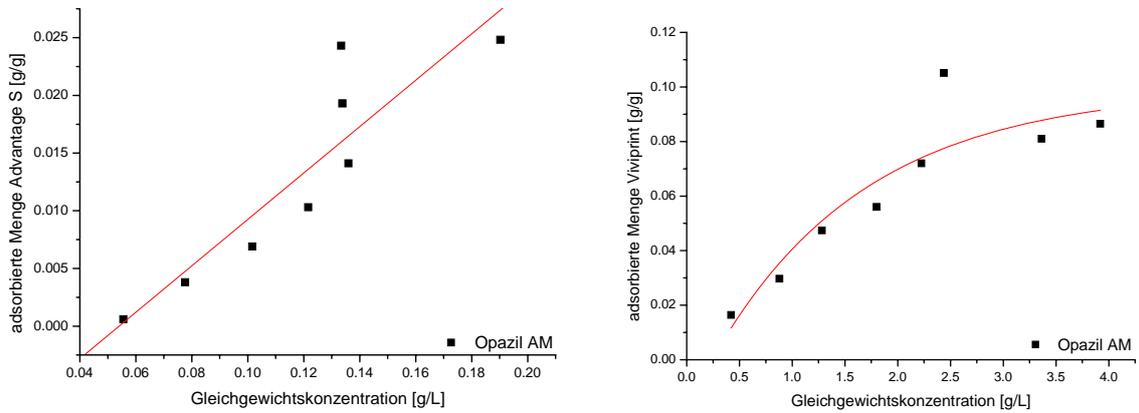


Abb. 33: Adsorptionsisotherme von Advantage S und Viviprint 300 an Opazil AM.

Tab. 39: Adsorption und Desorption von Advantage S und Viviprint 300 an Opazil AM

Advantage S			Viviprint 300		
Ausgangskonz. [mg/L]	ads. Menge [g/g]	zurückgeh. Menge [g/g]	Ausgangskonz. [mg/L]	ads. Menge [g/g]	zurückgeh. Menge [g/g]
0.0625	0.0006	0.0000	0.625	0.0164	0.0102
0.1250	0.0038	0.0032	1.25	0.0297	0.0153
0.1875	0.0069	0.0051	1.875	0.0474	0.0426
0.2500	0.0103	0.0102	2.5	0.0560	0.0431
0.3125	0.0141	0.0128	3.125	0.0720	0.0624
0.375	0.0193	0.0160	3.75	0.1051	0.0611
0.4375	0.0243	0.0117	4.375	0.0810	0.0560
0.5	0.0248	0.0240	5	0.0865	-

4. ADSORPTION UND DESORPTION VON POLYMEREN

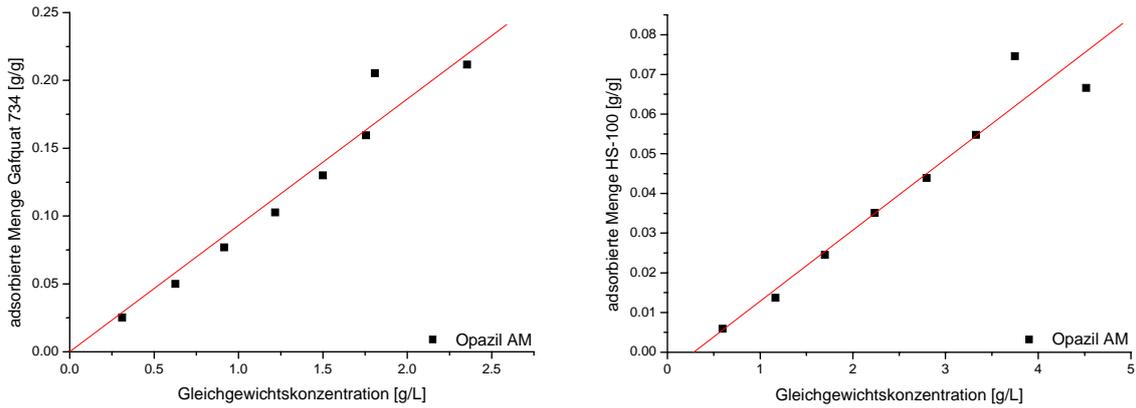


Abb. 34: Adsorptionsisothermen von Gafquat 734 und Gafquat HS-100 an Opazil AM

Tab. 40: Adsorption und Desorption von Gafquat 734 und Gafquat HS-100 an Opazil AM

Gafquat b734			Gafquat HS-100		
Ausgangskonz. [mg/L]	ads. Menge [g/g]	zurückgeh. Menge [g/g]	Ausgangskonz. [mg/L]	ads. Menge [g/g]	zurückgeh. Menge [g/g]
0.625	0.0252	0.0207	0.67	0.0059	0.0046
1.25	0.0499	0.0467	1.34	0.0137	0.0123
1.875	0.0768	0.0747	2.01	0.0245	0.0224
2.5	0.1027	0.1013	2.68	0.0351	0.0329
3.125	0.1300	0.1251	3.34	0.0439	0.0391
3.75	0.1595	0.1520	4.01	0.0548	0.0547
4.375	0.2053	0.1853	4.68	0.0746	0.0679
5	0.2117	0.1913	5.35	0.0666	0.0428

4. ADSORPTION UND DESORPTION VON POLYMEREN

4.15 Adsorption und Desorption der Polymere an Perstab OA

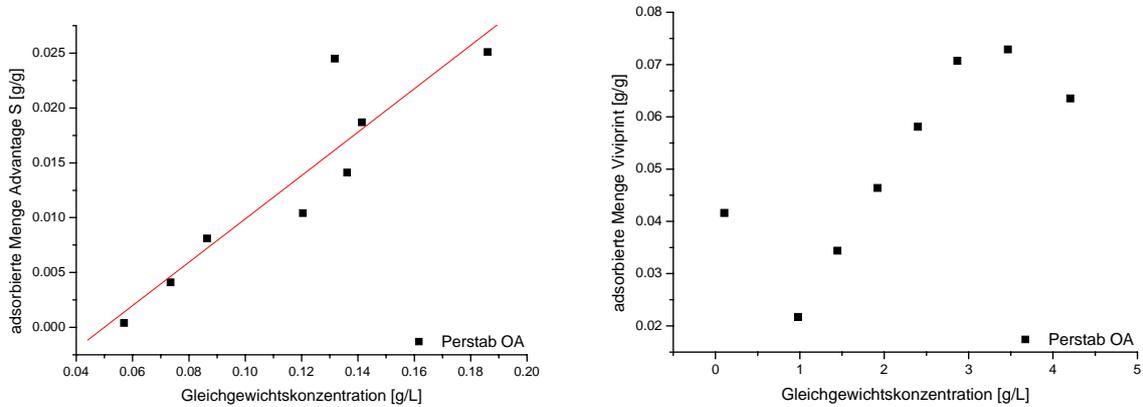


Abb. 35: Adsorptionsisothermen von Advantage S und Viviprint 300 an Perstab OA.

Tab. 41: Adsorption und Desorption von Advantage S und Viviprint 300 an Perstab OA

Advantage S			Viviprint 300		
Ausgangskonz. [mg/L]	ads. Menge [g/g]	zurückgeh. Menge [g/g]	Ausgangskonz. [mg/L]	ads. Menge [g/g]	zurückgeh. Menge [g/g]
0.0625	0.0004	0.0001	0.625	0.0416	0.0324
0.125	0.0041	0.0032	1.25	0.0217	0.0222
0.1875	0.0081	0.0065	1.875	0.0344	0.0329
0.25	0.0104	0.0099	2.5	0.0464	-
0.3125	0.0141	0.0162	3.125	0.0581	0.0551
0.375	0.0187	0.0191	3.75	0.0707	0.0586
0.4375	0.0245	0.0227	4.375	0.0729	0.0714
0.5	0.0251	0.0241	5	0.0635	0.0159

4. ADSORPTION UND DESORPTION VON POLYMEREN

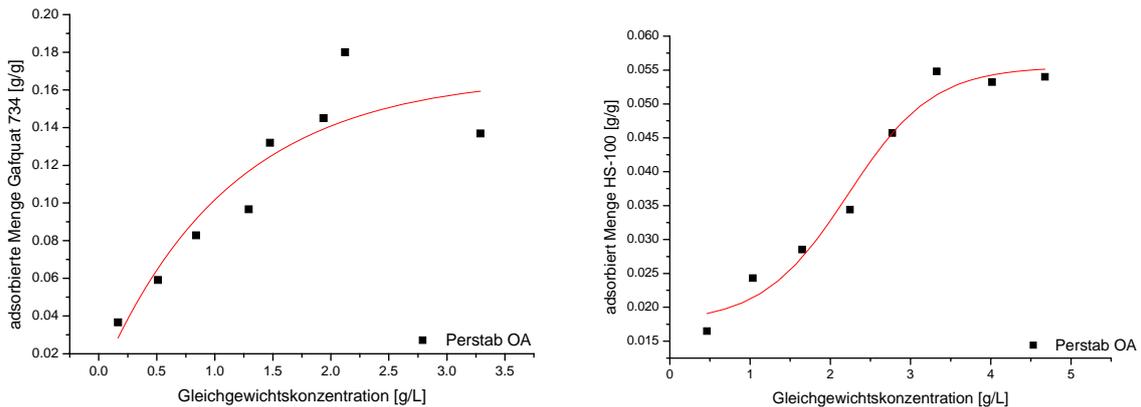


Abb. 36: Adsorptionsisotherme von Gafquat 734 und Gafquat HS-100 an Perstab OA

Tab. 42: Adsorption und Desorption von Gafquat 734 und Gafquat HS-100 an Perstab OA

Gafquat 734			Gafquat HS-100		
Ausgangskonz. [mg/L]	ads. Menge [g/g]	zurückgeh. Menge [g/g]	Ausgangskonz. [mg/L]	ads. Menge [g/g]	zurückgeh. Menge [g/g]
0.625	0.0367	0.0258	0.67	0.0165	0.0089
1.25	0.0591	0.0496	1.34	0.0243	0.0184
1.875	0.0829	0.0763	2.01	0.0285	0.0274
2.5	0.0966	0.0956	2.68	0.0344	0.0334
3.125	0.1319	0.1242	3.34	0.0457	0.0437
3.75	0.1450	0.1442	4.01	0.0548	0.0542
4.375	0.1800	0.1764	4.68	0.0532	0.0492
5	0.1368	0.1351	5.35	0.0540	0.0494

Die Isothermen von Advantage S, Gafquat HS-100 und Gafquat 734 an Opazil AM verliefen linear und erreichten keinen Sättigungsbereich. Die Isotherme von Viviprint 300 an Opazil AM verlief flacher und strebte einem Sättigungsplateau zu. Von Gafquat 734 wurden deutlich höhere Mengen an Opazil AM adsorbiert (0.21 g/g), während Gafquat HS-100 und Viviprint 300 ähnlich gut adsorbiert wurden (0.075 g/g und 0.087 g/g). Advantage S wurde in sehr geringen Mengen von Opazil AM gebunden (0.025 g/g). Advantage S wurde in deutlich geringeren Konzentrationen eingesetzt als die anderen drei Polymere, da es in nur sehr begrenzten Mengen zur Verfügung stand.

4. ADSORPTION UND DESORPTION VON POLYMEREN

Die Isotherme des Perstab OA-Advantage S-Komplexes verlief ähnlich wie bei dem entsprechenden Opazil AM-Komplex. Die Isothermen der anderen drei Polymere zeigten deutliche Unterschiede. Die Isothermen von Viviprint 300 an Perstab OA stieg steil an und durchlief ein Maximum bei einer Gleichgewichtseinstellung von 4.375 g/L bevor der Kurvenverlauf abfiel. Der Kurvenverlauf von Gafquat HS-100 und Gafquat 734 unterschied sich von denen der Opazil AM-Komplexe. Die Isothermen verliefen nicht mehr linear. Die Isotherme von Gafquat 734 verlief flacher und strebte den Sättigungsbereich an. Auch die Isotherme von Gafquat HS-100 strebte einer Sättigung zu, jedoch war der Kurvenverlauf nicht so flach. Auch bei Perstab OA wurde Gafquat 734 stärker adsorbiert (0.18 g/g). Die Adsorptionswerte von Gafquat HS-100 und Viviprint 300 lagen mit 0.055 g/g und 0.073 g/g nahe beieinander. Advantage S wurde wegen seiner niedrigen Ausgangskonzentration nur sehr gering adsorbiert (0.025 g/g). Während bei Advantage S keine Unterschiede in der adsorbierten Menge zwischen Opazil AM und Perstab OA beobachtet wurden, adsorbierte Perstab OA die anderen drei Polymere weniger gut.

Die Eigenschaften der Bentonite scheinen einen Einfluss auf die Adsorption der Polymere zu haben, so dass leicht größere Mengen Polymer an Opazil AM gebunden werden können (mit Ausnahme von Advantage S). Die Molmasse der Polymere variierte zwischen 83000 und 1050000. Daraus konnte jedoch nicht auf die Adsorption geschlossen werden. Viviprint 300 und Gafquat HS-100 werden ähnlich gut adsorbiert, wobei Viviprint 300 eine deutlich geringere relative Molmasse (325000) besitzt als Gafquat HS-100 (1050000). Wahrscheinlich spielt eher die Form des Polymers eine wichtige Rolle bei der Adsorption auf der Bentonitoberfläche. Liegt das Polymer eher knäuelartig vor, so wird die Anzahl der möglichen Bindungsstellen stark reduziert im Vergleich zu einem gestreckten oder weniger verknäulten Polymer.

4.16 Adsorption und Desorption von ISP-Polymeren an Opazil AM und Perstab OA bei hohen Polymerkonzentrationen

Für die Adsorptions- und Desorptionsversuche bei Polymerkonzentrationen 5 und 20 g/L wurden zwei Messreihen erstellt. Bis zur Gleichgewichtseinstellung wurden beide Messreihen identisch behandelt. Zur Bestimmung der Adsorption über den Kohlenstoffgehalt wurden die Proben im Vakuum getrocknet. Für die Desorptionsversuche wurde das Nassgewicht der Proben ermittelt, bevor die Proben ein weiteres Mal in Wasser dispergiert wurden. Nach Abtrennen und Trocknen wurde der Kohlenstoffgehalt bestimmt.

4. ADSORPTION UND DESORPTION VON POLYMEREN

Tab. 43: Adsorbierte und zurückgehaltene Menge Viviprint 300 an Opazil AM und Perstab OA bei hohen Polymerkonzentrationen

Ausgangskonz. [g/L]	Opazil AM		Perstab OA	
	ads. Menge [g/g]	zurückgeh. Menge [g/g]	ads. Menge [g/g]	zurückgeh. Menge [g/g]
5	0.0865	0.0080	0.0635	0.0159
20	0.2317	0.2264	0.1854	0.0562

Tab. 44: Adsorbierte und zurückgehaltene Menge Gafquat HS-100 an Opazil AM und Perstab OA bei hohen Polymerkonzentrationen

Ausgangskonz. [g/L]	Opazil AM		Perstab OA	
	ads. Menge [g/g]	zurückgeh. Menge [g/g]	ads. Menge [g/g]	zurückgeh. Menge [g/g]
4.68	0.0746	0.0679	0.0532	0.0492
20	0.1103	0.0827	0.2001	0.0775

Tab. 45: Adsorbierte und zurückgehaltene Menge Gafquat 734 an Opazil AM und Perstab OA bei hohen Polymerkonzentrationen

Ausgangskonz. [g/L]	Opazil AM		Perstab OA	
	ads. Menge [g/g]	zurückgeh. Menge [g/g]	ads. Menge [g/g]	zurückgeh. Menge [g/g]
4.7	0.2117	0.1913	0.1368	0.1351
20	0.3184	0.3169	0.2634	0.2272

Für Viviprint 300, Gafquat HS-100 und Gafquat 734 wurden Adsorptionsversuche mit höherer Polymerkonzentration führte zu einer deutlichen Erhöhung der adsorbierbaren Polymermenge. Die adsorbierten und zurückgehaltenen Polymer-mengen unterschieden sich nur minimal. Größere Unterschiede zwischen adsorbierter und nicht desorbierbarer Menge beobachtete man nur bei Perstab OA/Viviprint 300 und bei Perstab OA/Gafquat HS-100.

4.17 Zusammenfassung

Luvitec wurde deutlich besser von den Bentoniten adsorbiert als die Komplexbildner EDTA und DTPA. Ein weiterer Unterschied besteht in der Tatsache, dass die Komplexbildner an die Bentonite nicht fest gebunden waren, sondern nach der Desorption komplett ausgewaschen wurden. Die zurückgehaltene Menge Luvitec lag dagegen nahe der adsorbierten Menge des Polymers.

Bei den Adsorptions- und Desorptionsuntersuchungen mit PAM, PMA, PVA und PVP an Opazil AM und Perstab OA zeichneten sich PVA und PVP durch gute Adsorption an den Bentoniten aus. Die Adsorptions- und Desorptionswerte der anderen Polymere (PAM, PMA) waren deutlich geringer. Zum Teil wurden diese Polymere nach der Desorption völlig ausgewaschen.

Die adsorbierte und zurückgehaltene Polymermenge der vier ISP-Polymere unterschied sich nur minimal, d. h. diese Polymere wurden nur geringfügig desorbiert.

An Copisil S401 wurde deutlich weniger Polymer (Luvitec, PEI) adsorbiert als an Opazil AM und Perstab OA. Die Unterschiede zwischen adsorbierter und zurückgehaltener Menge waren bei Copisil S401 geringer, Copisil S401 adsorbierte weniger Polymer, jedoch waren die Polymermoleküle fester gebunden als an Opazil AM und Perstab OA.

Kaolinit adsorbierte nur geringe Mengen PEI und Luvitec. Bei der Desorption wurden die adsorbierten Polymermengen auf einen konstanten Wert verringert. Auch die Behandlung der Kaolinitoberfläche mit PES führt zu keiner Erhöhung der Polymeradsorption.

5. Silanisierungsreaktionen

Verunreinigungen von Schwermetallen erfordern eine Entwicklung von effektiven Sorbentien. Bei herkömmlichen Methoden werden die Schwermetallionen in schwerlösliche Hydroxide überführt und entfernt. Tonminerale und verwandte Substanzen wurden nicht nur zur Adsorption von organischen Spezies, sondern auch zur Adsorption von Schwermetallen eingesetzt. Tonminerale sind reichlich und kostengünstig vorhanden. Im Allgemeinen können chemische Substanzen durch Ionenaustausch oder durch Physisorption mit den Tonmineralen wechselwirken. Kovalente Bindungen von funktionellen organischen Einheiten an Tonminerale haben einen Vorteil gegenüber Ionenaustausch oder Physisorption: Solche Verbindungen werden im Gegensatz zu Gastmolekülen, die irreversibel an der Struktur gebunden werden, durch eine hohe chemische Stabilität begünstigt. MERCIER und DETELLIER (1995) untersuchten den Einfluß von organischen Verbindungen auf die Metallkomplexierungsfunktionalität der Thiol SH-Gruppe am Montmorillonit. Dazu wurde ein neuer Typ von Adsorbent hergestellt. Eine chelatkomplexierende Sulfhydryl-Gruppe [(3-Mercaptopropyl)trimethoxysilan] wurde im Schichtzwischenraum des Montmorillonits kovalent gebunden. Bisher wurden die Untersuchungen nur mit Pb^{2+} -, Hg^{2+} -, Cd^{2+} - und Zn^{2+} -Ionen durchgeführt. Es ist eine Modifizierung ohne mehrerer vorhergehender Synthesestufen möglich. Durch saure Behandlung können die adsorbierten Metallionen entfernt werden, ohne die Struktur oder die Adsorptionsfähigkeit zu beeinträchtigen.

3-Chlorpropyltrialkoxysilane und einige daraus durch nucleophilen Chloraustausch erhältliche Derivate werden seit einigen Jahrzehnten im industriellen Maßstab synthetisiert. Sie werden seither als Haftvermittler vor allem in glasfaserverstärkten Kunststoffen, aber auch in füllstoffhaltigen organischen Dichtungsmassen und Metallgußformen aus Formsand und Kunstharz in größerem Umfang eingesetzt.

Ein zweites Anwendungsgebiet, an das sich immer noch hohe Erwartungen knüpfen, ist die Modifizierung hydroxyfunktionalisierter Oberflächen. Vielversprechende Beispiele sind bisher die Silanisierung von Glas, von Kieselsäure (z. B. in Tonerpulver), von Textilfasern und von Metall(oxid)elektroden. Die Fixierung funktioneller Gruppen und Wirkstoffe auf anorganischen Trägern als Spezialfall der Oberflächenmodifizierung durch difunktionelle Silane war bisher in der Chromatographie, der Metall(ionen)extraktion und der Katalyse von Nutzen und wird industriell in Enzymreaktoren angewandt.

Schließlich lassen sich aus einigen Derivaten der Silanverbindungen nach vollständiger Polykondensation Feststoffe mit hydrolyse- und temperaturstabiler Anknüpfung der funktionellen Gruppe an ein Polysiloxangerüst erhalten. Bisherige praktische Anwend-

5. SILANISIERUNGSREAKTIONEN

ungsbeispiele für diese Materialien schließen Übergangsmetallkomplexe als Heterogenkatalysatoren sowie Ionenaustauscher ein (DESCHLER ET AL., 1986).

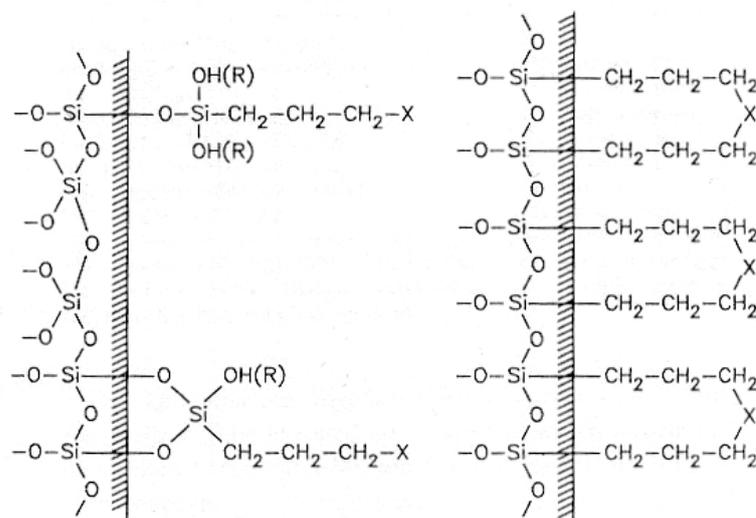


Abb. 37: Silanisierte silicatische Oberfläche (links), erhalten aus einem Monomer $(RO)_3Si-(CH_2)_3-X$, und polykondensiertes Silan (rechts), erhalten aus einem Monomer $(RO)_3Si-(CH_2)_3-X-(CH_2)_3-Si(OR)_3$ (DESCHLER ET AL., 1986)

Die Trägerfixierung funktioneller Gruppen oder ganzer (Makro-)Moleküle, die in homogener Phase eine bestimmte Reaktivität zeigen, hat in den letzten Jahrzehnten in zunehmenden Maße wissenschaftliches und wirtschaftliches Interesse geweckt, insbesondere auf den Gebieten der Übergangsmetall- und Enzymkatalyse (BAILEY, LANGER, 1981; LANG ET AL., 1972), der organischen Synthese (MERRIFIELD, 1963), der Chromatographie und des Ionenaustausches (UNGER ET AL., 1974).

Die Vorteile immobilisierter Systeme liegen vor allem in der einfachen Abtrennung und kostengünstigen Wiederverwertung des Gesamtsystems sowie in der hohen Stabilität und der langen Lebensdauer des Trägers.

Organische Polymere waren die ersten kommerziell genutzten Trägersysteme (AKELAH, SHERRINGTON, 1981). Gegenüber diesen erwiesen sich anorganische Träger wie Kieselsäure, Kieselgel, Aluminiumoxid und andere mineralische Oxide als überlegen hinsichtlich struktureller und thermischer Stabilität, Quellungs- und Alterungsverhalten, Zugänglichkeit der reaktiven Zentren und Unlöslichkeit in organischen Medien.

Silane, deren funktionelle Gruppe wegen ihres Elektronendonorcharakters oder ihrer chelatisierenden Wirkung komplexierend auf Metallzentren wirken, eignen sich nach Fixierung auf anorganischen Adsorbentien als Metall(ionen)adsorbens (HANCOCK, HOWELL, 1974; CRANE, GANAPATHY, 1983). In der Praxis können solche silanisierten Feststoffe zur

5. SILANISIERUNGSREAKTIONEN

Metallionenentfernung aus wässriger oder organischer Phase sowie insbesondere für analytische Zwecke angewandt werden.

Im folgenden Kapitel werden unterschiedliche funktionalisierte Silane an verschiedene anorganische Trägermaterialien gebunden und ihre Fähigkeit zur Metallionenadsorption untersucht (Kap. 6.17).

In den nachfolgenden Tabellen sind die berechneten Oberflächenbelegungen aufgeführt. Die Siloxane haben drei reaktive Stellen, um an der Bentonitoberfläche Bindungen auszubilden. Die Bindungen können maximal von zwei Methoxygruppen ausgehen. Die dritte Gruppe kann aus sterischen Gründen keine Reaktion mit der Oberfläche eingehen. Sie kann jedoch hydrolysiert werden. Die Angaben der berechnete Oberflächenbelegung beziehen sich auf die reagierten (1. bzw. 2. Methoxygruppen) bzw. hydrolysierten Methoxygruppen (3. Methoxygruppe).

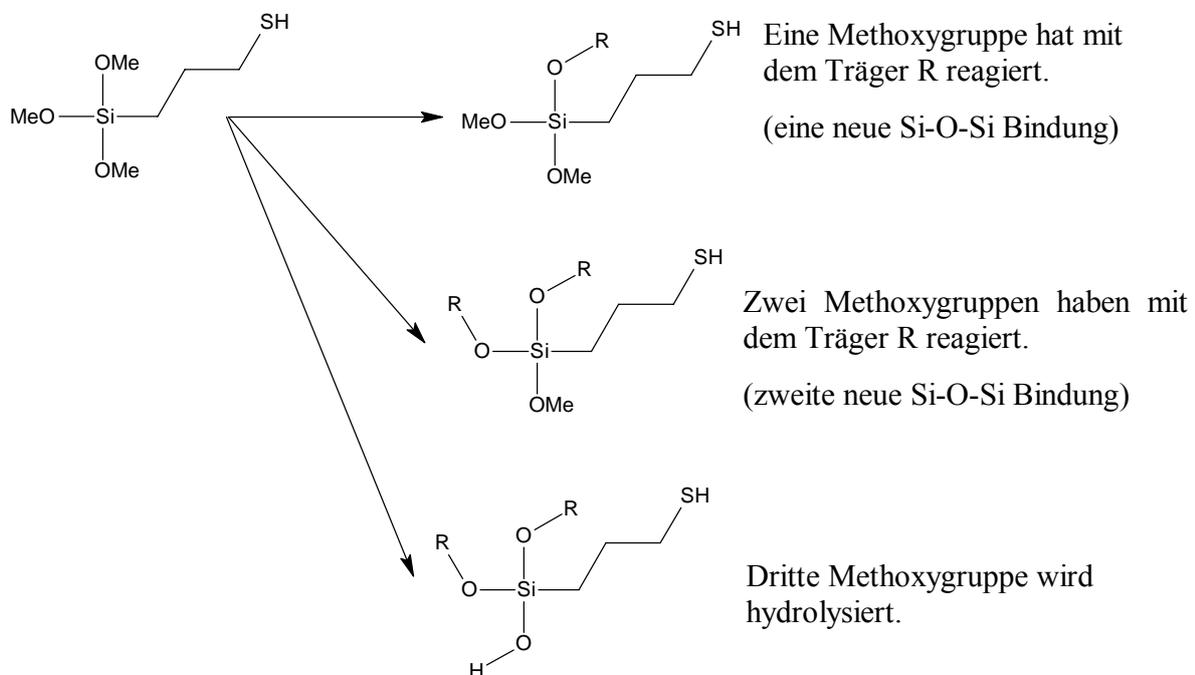


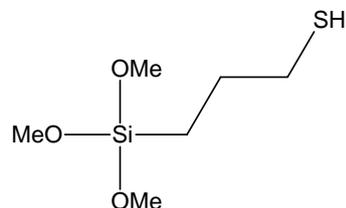
Abb. 38: Bindungsbildung bei einer Silanisierung am Beispiel von DYNASYLAN MTMO

5. SILANISIERUNGSREAKTIONEN

5.1 Silanisierung von Adsorbentien mit 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan (DYNASYLAN MTMO)

Zu 20 g eines zu modifizierenden Adsorbents (Tab. 46-51) wurden 25 mL Silan, 250 mL Toluol und 50 mL Ethanol gegeben und 4 h bei ca. 90 °C erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde filtriert, der Feststoff wurde mit 50 mL

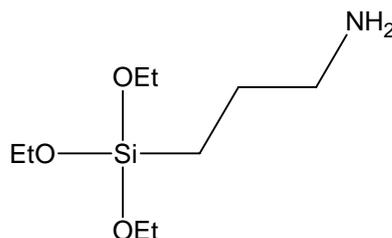
Ethanol und 50 mL Toluol gewaschen und über Nacht bei ca. 60 °C getrocknet. Die Proben wurden mit Elementaranalyse untersucht.



Tab. 46: Berechnete Oberflächenbelegung aus dem C- und S-Gehalt (DYNASYLAN MTMO)

Probe	% C	% S	mmole Silan / 100 g			
			aus % C (1. Methoxygrp.)	aus % C (2. Methoxygrp.)	aus % C (3. Methoxygrp.)	aus % S
Perstab OA	0.817	0.491	13.6	17.0	22.7	15.3
Opazil AM	0.84	0.273	14.0	17.5	23.3	8.5
M47	1.146	0.804	19.1	23.9	31.8	25.1
Aerosil 200	4.542	2.408	75.7	94.6	126.2	75.3

5.2 Silanisierung von Bentoniten mit 3-Aminopropyltriethoxysilan (DYNASYLAN AMEO)



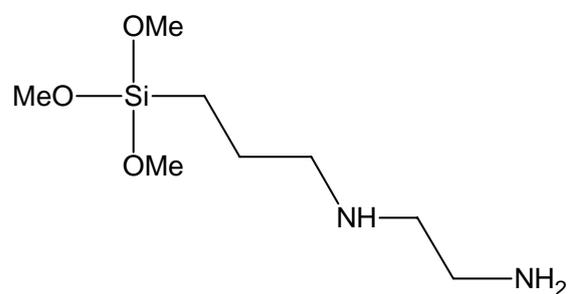
5. SILANISIERUNGSREAKTIONEN

Tab. 47: Berechnete Oberflächenbelegung aus dem C- und N-Gehalt (DYNASYLAN AMEO)

Probe	% C	% N	mmole Silan / 100 g			
			aus % C (1. Ethoxygrp.)	aus % C (2. Ethoxygrp.)	aus % C (3. Ethoxygrp.)	aus % N
Perstab OA	5.63	1.732	67.0	93.8	156.4	123.7
Opazil AM	6.78	2.18	80.7	113.0	188.3	155.7
M 47	7.80	2.91	92.9	130.0	216.7	207.9
Aerosil 200	8.79	2.86	104.6	146.4	244.1	203.9
Kaolinit	1.41	0.48	16.8	23.5	39.2	34.1
intercal. Kaolinit*	2.32	3.28	27.6	38.6	64.3	234.3

*Bei der Interkalation von Kaolinit wird als Hilfsmittel Harnstoff verwendet (WYPYCH ET AL., 2004), der sich ebenfalls im Kaolinit einlagert. Daher sind die bestimmten Kohlenstoff- und Stickstoffgehalte zu hoch, so dass keine Rückschlüsse auf die exakte Silanmenge gezogen werden können, da nicht bekannt ist, wie sich der Harnstoff während der Silanisierung verhält.

5.3 Silanisierung von Adsorbentien mit 3-(2-Aminoethylamino)-propyltrimethoxy-silan (DYNASYLAN DIAMO)

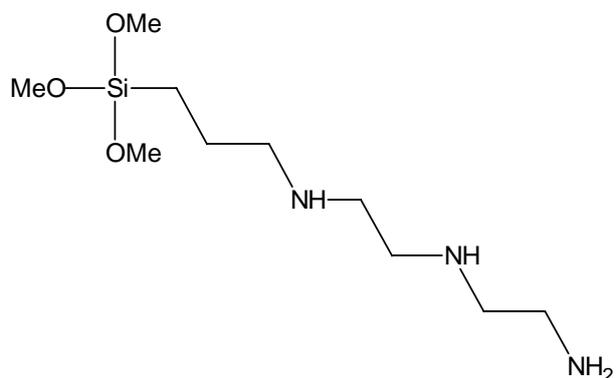


5. SILANISIERUNGSREAKTIONEN

Tab. 48: Berechnete Oberflächenbelegung aus C- und N-Gehalt (DYNASYLAN DIAMO)

Probe	% C	% N	mmole Silan / 100 g			
			aus % C (1. Methoxygrp.)	aus % C (2. Methoxygrp.)	aus % C (3. Methoxygrp.)	aus % N
Perstab OA	10.125	4.227	168.8	210.9	281.3	150.9
Opazil AM	8.75	3.432	145.8	182.3	243.1	122.6
Copisil S401	10.876	4.53	181.3	226.6	302.1	161.8
Sipernat 360	2.524	0.929	42.1	52.6	70.1	33.2

5.4 Silanisierung von Adsorbentien mit 3-(2 (2-Aminoethylamino)ethylamino)-propyltrimethoxysilan (DYNASYLAN TRIAMO)



Tab. 49: Berechnete Oberflächenbelegung aus C- und N-Gehalt (DYNASYLAN TRIAMO)

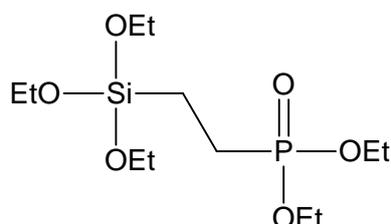
Probe	% C	% N	mmole Silan / 100 g			
			aus % C (1. Methoxygrp.)	aus % C (2. Methoxygrp.)	aus % C (3. Methoxygrp.)	aus % N
Perstab OA	10.038	4.551	167.3	209.1	278.8	108.4
Opazil AM	8.605	3.707	143.4	179.3	239.0	88.3
Copisil S401	11.39	5.01	189.8	237.3	316.4	119.3
Sipernat 360	2.331	0.991	38.8	48.6	64.8	23.6

5. SILANISIERUNGSREAKTIONEN

Silanisierung mit MPTMS und APTES ergab bei M47 die größte Oberflächenbelegung (19.1 und 92.9 mmol/100 g bei Annahme, dass eine Methoxy- bzw. Ethoxygruppe reagiert), gefolgt von Opazil AM und Perstab OA. Für die Reaktionen mit DIAMO und TRIAMO wurden auch Copisil S401 und Sipernat 360 eingesetzt. Copisil S401 wies die größte Oberflächenbelegung auf, gefolgt von Perstab OA und dann erst Opazil AM. Das Kieselgel Sipernat 360 hatte eine deutlich geringere Oberfläche (50 m²/g) als die anderen eingesetzten Substanzen, so dass auch die Oberflächenbelegung deutlich geringer war.

Die Oberflächenbelegung wurde aus dem gemessenen Kohlenstoffgehalt der Elementaranalyse berechnet. Eine optische Analysemethode (z. B IR) eignete sich nicht, da zu wenige OH-Gruppen auf den Oberflächen vorhanden sind, so dass keine aussagekräftigen Ergebnisse aus den optischen Analysemethoden erhalten wurden.

5.5 Silanisierung von Opazil AM und Perstab OA mit Diethylphosphatoethyltriethoxysilan (DPTS)

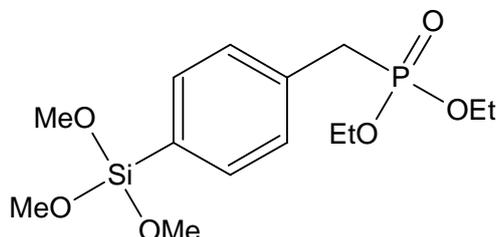


Tab. 50: Berechnete Oberflächenbelegung aus dem C-Gehalt (DPTS)

Probe	% C	mmol Silan / 100 g Bentonit		
		aus % C (1. Ethoxygruppe)	aus % C (2. Ethoxygruppe)	aus % C (3. Ethoxygruppe)
Perstab OA	6,346	88.1	132.2	264.4
Opazil AM	3,215	44.7	67.0	134.0

5. SILANISIERUNGSREAKTIONEN

5.6 Silanisierung von Opazil AM und Perstab OA mit *p*-Diethylphosphatomethylphenyltrimethoxysilan (PDPTS)



Tab. 51: Berechnete Oberflächenbelegung aus dem C-Gehalt (PDPTS)

Probe	% C	mmol Silan / 100 g Bentonit		
		aus % C (1 Methoxygruppe)	aus % C (2 Methoxygruppe)	aus % C (3 Methoxygruppe)
Perstab OA	5.516	51.1	57.5	65.7
Opazil AM	3.718	34.4	38.7	44.3

5.7 Quellungsversuche

Die Trialkoxysilane haben drei reaktive Stellen. Die Bindungen zum silicatischen Träger können aber aus sterischen Gründen nur von zwei der Alkoxygruppen gebildet werden. Die dritte Gruppe kann jedoch hydrolysiert werden.

Die freien Hydroxylgruppen des Bentonits befinden sich an den Kanten der Tonmineralteilchen. Die Silanisierungen finden somit überwiegend dort statt. Die Silane müssen jedoch nicht zwingend zwei Bindungen zum Bentonit ausbilden, viel mehr können sie auch Bindungen untereinander eingehen, was zur Kondensation der Silane und zur Bildung von Ketten führt. Dadurch kann es zu einer Art Verbrückung der einzelnen Bentonitschichten oder Plättchen kommen. Dadurch könnte die Quellfähigkeit der eingesetzten Tonminerale

5. SILANISIERUNGSREAKTIONEN

eingeschränkt und auch die Möglichkeit der Interkalation organischer Moleküle oder Schwermetallionen verringert werden. Um diese Theorie zu überprüfen, sollte die Schichtaufweitung der silaniserten Bentonite mit Polyethyenglycol geprüft werden

Die Schichtabstände liegen nach Interkalation nichtionischer Polymere in Ca^{2+} -Montmorillonit zwischen 14 Å und 22 Å (LAGALY, 1993B). Sie können erhöht sein, wenn das Zwischenschichtwasser nicht vollständig verdrängt wird oder zu niedrig, wenn z. B. infolge der uneinheitlichen Ladungsverteilung einige Schichtzwischenräume frei von Makromolekülen bleiben.

Es wurde Polyethylenoxid 4000 (PEO 4000) für die Quellversuche verwendet, da bereits Schichtabstände von interkaliertem PEO 4000 in Perstab OA und Opazil AM gemessen wurden (KLEINERT, 2003). Bei Perstab OA konnte nur eine geringe Änderung des Schichtabstands von 14.3 Å zu 16.7 Å beobachtet werden. Jedoch war der Schichtabstand unabhängig vom interkalierten PEO. Er änderte sich nicht mit steigender Molmasse der eingesetzten Polyethylenoxide.

Für die Quellversuche wurden drei 250 mg-Proben des silaniserten Perstab OA eingewogen und mit 20 mL PEO 4000-Lösung (100 g/L) versetzt und 48 h bei Raumtemperatur geschüttelt. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert. Für die röntgenographischen Untersuchungen wurden eine feuchte Probe, eine im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknete Probe und eine bei 45° C getrocknete Probe gemessen (Siemens D5000 Pulverdiffraktometer; Cu $K_{\alpha 1}$ -Strahlung).

5. SILANISIERUNGSREAKTIONEN

Tab. 52: Schichtabstände silanisierter und mit PEO¹⁾ intercalierter Montmorillonit

Zustand	2 θ [°]	d _L [Å]
MPTMS-Perstab OA		
Silanisierter Bentonit ²⁾	5.98	14.7
mit PEO gequollen	4.57	19.2
gequollen, dann getrocknet bei RT	5.12	17.2
gequollen, dann bei 45° C luftgetrocknet	5.01	17.5
DIAMO-Perstab OA		
Silanisierter Bentonit ²⁾	5.03	17.5
mit PEO gequollen	4.18	21.1
gequollen, dann getrocknet bei RT	4.53	19.4
gequollen, dann bei 45° C luftgetrocknet	4.80	18.3
APTES-Perstab OA		
Silanisierter Bentonit ²⁾	4.98	17.8
mit PEO gequollen	4.28	20.6
gequollen, dann getrocknet bei RT	4.50	19.5
gequollen, dann bei 45° C luftgetrocknet	4.43	19.8

¹⁾ Konz. der PEO-Lösung: 100 g/L

²⁾ lufttrocknen

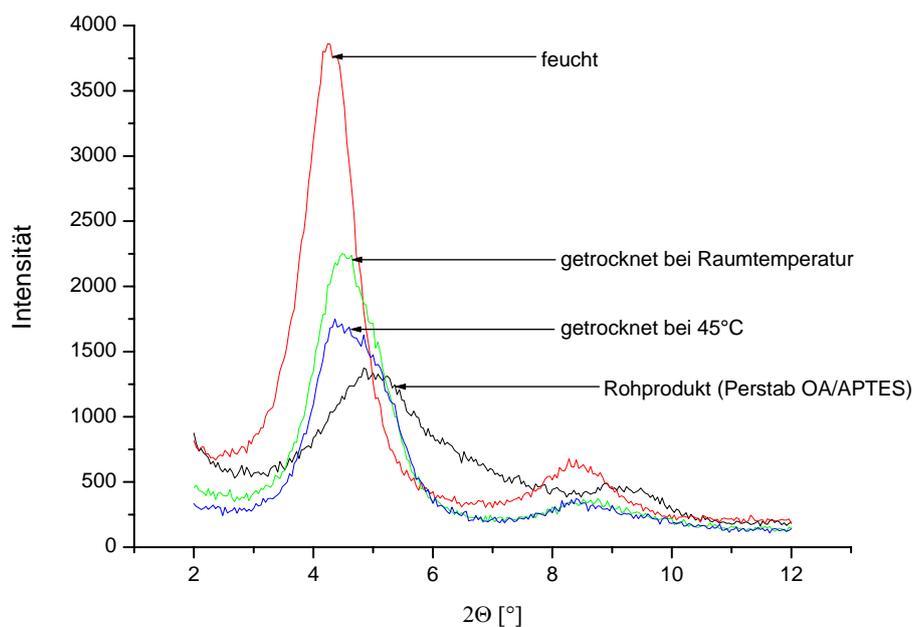


Abb. 39: Basisreflexe von APTES-Perstab OA bei unterschiedlichem Trocknungsgrad

5. SILANISIERUNGSREAKTIONEN

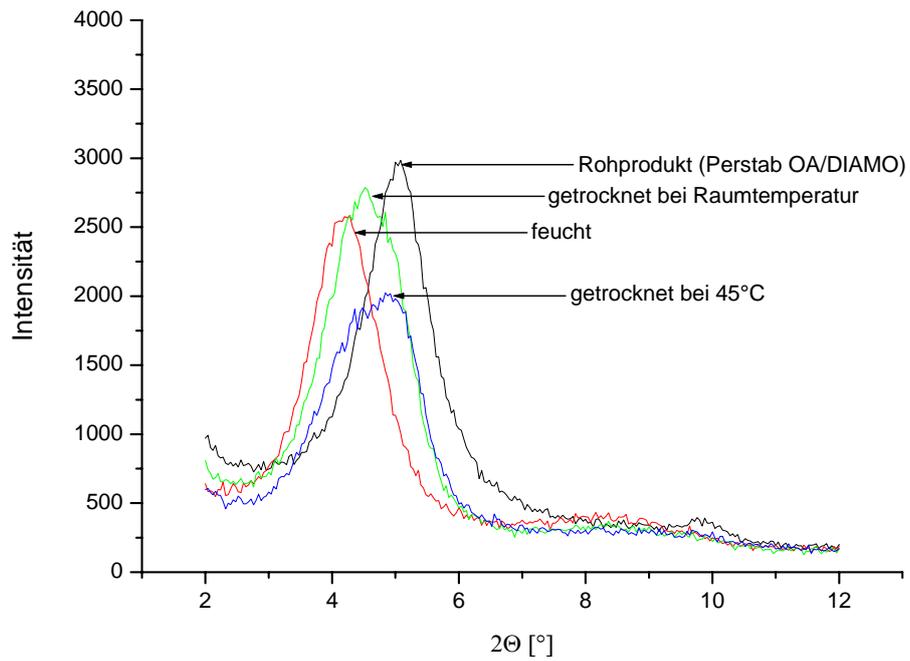


Abb. 40: Basisreflexe von DIAMO-Perstab OA bei unterschiedlichem Trocknungsgrad

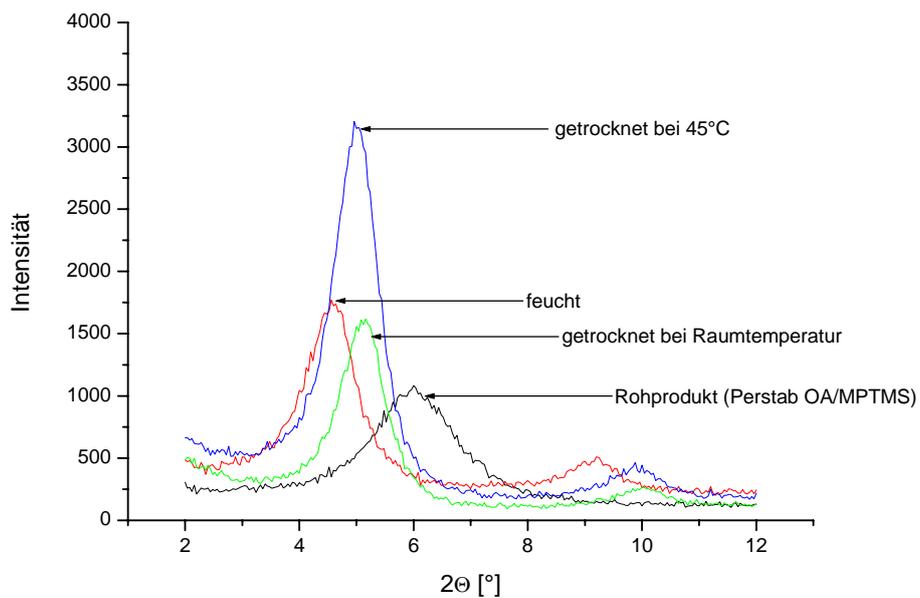


Abb. 41: Basisreflexe von MPTMS-Perstab OA bei unterschiedlichem Trocknungsgrad

5. SILANISIERUNGSREAKTIONEN

Bei der Intercalation von PEO werden sowohl PEO-Moleküle als auch Wasser eingelagert. Beim Trocknen wird dieses Wasser teilweise entfernt. Durch die Silanisierung kommt es wohl nur zur Verbrückung einzelner Tonmineralschichten, die jedoch keinen oder einen nur sehr geringen Einfluss auf das Quellungsvermögen der silaniserten Bentonite hat.

5.8 Zusammenfassung

Silanisierungen mit MPTMS und APTES ergaben bei Aerosil 200 die größte Oberflächenbelegung (75.7 und 104.6 mmol/100 g bei Annahme, dass eine Methoxy- bzw. Ethoxygruppe reagiert), gefolgt von M 47 (19.1 bzw. 92.9 mmol/100 g), von Opazil AM (14 bzw. 80.7 mmol/100 g) und Perstab OA (13.6 bzw. 67 mmol/100 g). Bei den Silanisierungsreaktionen mit 3-Aminopropyltriethoxysilan wurden auch reiner und delaminierter Kaolinit verwendet.

Für die Reaktionen mit DIAMO und TRIAMO wurden neben Opazil AM und Perstab OA auch Copisil S401 und Sipernat 360 verwendet. Copisil S401 wies die größte Oberflächenbelegung auf, gefolgt von Perstab OA und dann erst von Opazil AM. Das Kieselgel Sipernat 360 hatte eine deutlich geringere Oberfläche ($50 \text{ m}^2/\text{g}$) als die anderen eingesetzten Adsorbentien, so dass auch die Oberflächenbelegung deutlich geringer ausfiel.

Für die Silanisierung mit DPTS und PDPTS wurden nur Opazil AM und Perstab OA verwendet. Perstab OA wies bei beiden Silanen die größte Oberflächenbelegung auf (88.1 bzw. 51.1 mmol/100 g). Die Oberflächenbelegung von Opazil AM war deutlich geringer.

Unter bestimmten Reaktionsbedingungen werden die Oberflächen bzw. die Kanten der Tonmineralteilchen nicht nur mit Silanen belegt, sondern die Silane kondensieren zu Polysilanen. Dadurch könnten die einzelnen Bentonitplättchen verbrückt werden, und das Quellvermögen wäre beeinträchtigt. Durch Intercalation von Polyethylenglycol wurde bewiesen, dass das Quellverhalten der Bentonite durch die Silanisierung nicht stärker beeinflusst wird.

II. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

6. Adsorption und Desorption von Metallionen

6.1 Adsorption und Desorption von Metallionen an Bentonit-Polymer-Komplexe

Zur Untersuchung der Metallionenadsorption und –desorption an polymerbelegte Bentonite wurden Proben mit maximaler Belegung ausgewählt. Die Belegung wurde aus den jeweiligen Ergebnissen der Polymeradsorptions- und desorptionsmessungen bestimmt. Dazu wurden die Gleichgewichtslösungen der Bentonit-Polymer-Derivate abdekantiert. Anschließend wurde das feuchte Sediment in 20 mL einer Metallsalzstammlösung (10-100 mg/L) dispergiert und durch zwanzigstündiges Schütteln equilibriert. Dann wurden die Proben zentrifugiert, der Überstand wurde abdekantiert, filteriert und mit Hilfe der AAS vermessen.

Für die Desorptionsversuche wurden die mit den Metallionen belegten Bentonit-Polymer-Komplexe in 20 mL Wasser 20 h dispergiert. Die Proben wurden zentrifugiert, die Überstände abdekantiert, die Lösungen filtriert und an der AAS vermessen.

Die Genauigkeit der Atomabsorptionsspektroskopie lag bei 0.1 mg/L. Aufgrund der gerätespezifischen Fehler (bis 4%) konnte nicht genauer gemessen werden.

Im Folgenden wurden sowohl die Diagramme wie die Tabellen mit wiedergegeben. Die Diagramme zeigen die für die Praxis wichtigen adsorbierten Anteile (in %) der zugegebenen Metallionenmenge, während die adsorbierten Mengen (in mg/g) in den Tabellen verzeichnet sind.

6.2 Adsorption und Desorption von Cu²⁺-Ionen an die Bentonite in Abwesenheit der Polymere

Tab. 53: Adsorbierte und zurückgehaltene Mengen Kupferionen an Opazil AM (in Abwesenheit von Polymeren)

Adsorption			Desorption		
Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	adsorbierte Menge [mg/g]	Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	zurückgehaltene Menge [mg/g]
50	0.17	3.99	49.83	3.515	3.71
50	0.173	3.99	49.83	3.484	3.71

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

Tab. 54: Adsorbierte und zurückgehaltene Mengen Kupferionen an Perstab OA
(in Abwesenheit von Polymeren)

Adsorption			Desorption		
Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	adsorbierte Menge [mg/g]	Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	zurückgehaltene Menge [mg/g]
50	1.802	3.86	48.198	0.727	3.80
50	1.803	3.86	48.197	0.308	3.83

Die beiden Bentonite adsorbierten nahezu die gesamte Menge an Kupferionen (durch Ionenaustausch), bei der Desorption in Wasser wurden kaum Metallionen wieder ausgewaschen.

6.3 Adsorption und Desorption von Metallionen an Opazil AM- und Perstab OA-Luvitec-Komplexe

6.3.1 Adsorption von Mangan- und Eisen(III)ionen bei pH 1.5-2

Die Salzlösungen hydrolysierten nach einiger Zeit sichtbar. Daher wurden die Standardlösungen bei einer Messreihe mit Eisen- und Manganionen mit konzentrierter Salpetersäure angesäuert. Der pH-Wert der Standards lag im Bereich von 1.5-2.0. Dies sollte die Hydrolyse verringern. Bei den atomabsorptionsspektrometrischen Untersuchungen wurden große Mengen des jeweiligen Metallions im Überstand gefunden. Bei den vorherigen Untersuchungen mit Cu^{2+} -Ionen wurden dagegen kaum signifikante Konzentrationen im Überstand gemessen. Bei pH ~2 wird das Stickstoffatom im Polymer, das zur Komplexbildung benötigt wird, protoniert. Dadurch kommt es zu einer verringerten Komplexbildungsfähigkeit des Polymers gegenüber den Metallionen. Daher war die Adsorption von Mn^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen deutlich geringer als bei Cu^{2+} -Ionen. Um den Einfluß des pH-Werts zu untersuchen, wurden einige Messreihen ohne Säurezugabe erneut gemessen.

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

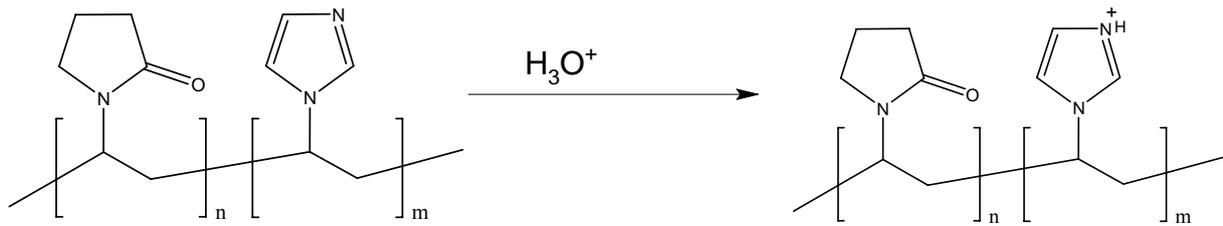


Abb. 42: Einfluß des pH-Wertes auf Luvitec VPI 55 K72W

6.3.2 Adsorption von Cu^{2+} -Ionen

Zur Untersuchung der Komplexfähigkeit von Mangan-, Eisen- und Kupferionen wurden nach der Polymeradsorption an Opazil AM und Perstab OA 20 mL der jeweiligen Metallsalzlösung zu den Kompositen gegeben. Die Metallsalzkonzentration wurde von 10-100 mg/L variiert, die Polymerkonzentration wurde konstant bei 43.75 g/L gehalten. Die Metallsalzkonzentration im Überstand wurde durch Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) bestimmt.

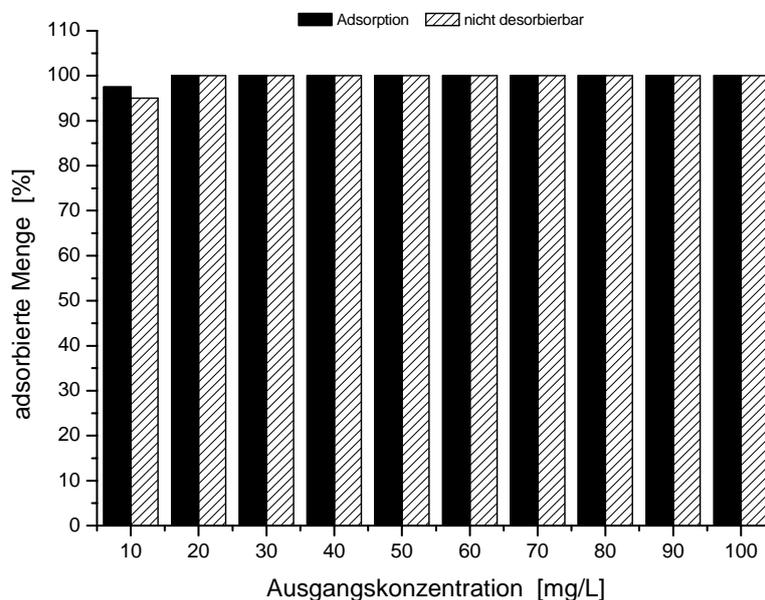


Abb. 43: Adsorbierte und zurückgehaltene Mengen Kupferionen am Luvitec-Opazil AM-Komposit (in Prozent der zugegebenen Cu^{2+} -Mengen)

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

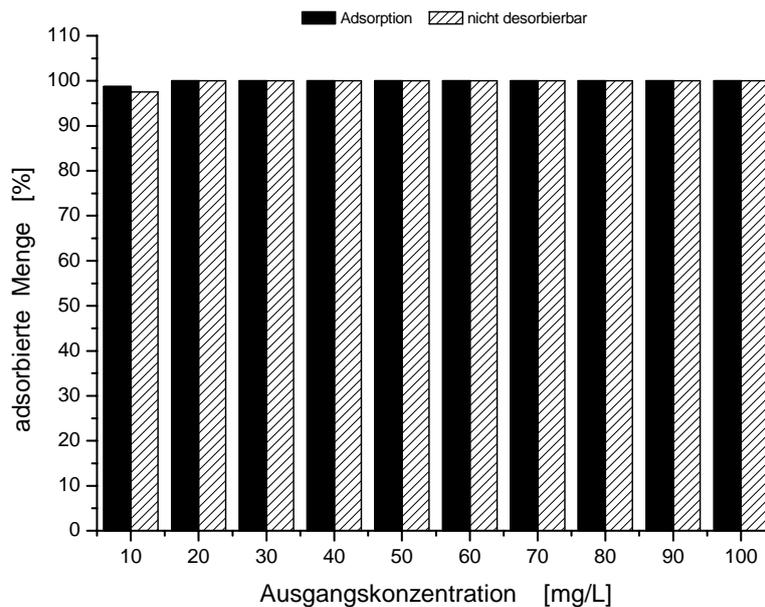


Abb. 44: Adsorbierte und zurückgehaltene Mengen Kupferionen am Luvitec-Perstab OA-Komposit (in Prozent der zugegebenen Cu^{2+} -Mengen)

Tab. 55: Adsorbierte und zurückgehaltene Menge Kupferionen an Luvitec-Opazil AM

Adsorption			Desorption		
Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	adsorbierte Menge [mg/g]	Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	zurückgehaltene Menge [mg/g]
10	0.256	0.78	9.52	0.226	0.76
20	0.177	1.60	19.59	0.237	1.60
30	0.007	2.40	29.97	0.024	2.40
40	0.004	3.20	39.99	0.010	3.20
50	0.003	4.00	49.99	0.011	4.00
60	0.005	4.80	59.99	0.003	4.80
70	0.007	5.60	69.99	0	5.60
80	0.010	6.40	79.98	0.006	6.40
90	0.014	7.20	89.98	0.007	7.20
100	0.015	8.00	99.98	0.010	8.00

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

Tab. 56: Adsorbierte und zurückgehaltene Menge Kupferionen an Luvitec-Perstab OA

Adsorption			Desorption		
Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	adsorbierte Menge [mg/g]	Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	zurückgehaltene Menge [mg/g]
10	0.101	0.79	9.77	0.131	0.78
20	0.087	1.6	19.8	0.090	1.6
30	0.029	2.4	29.90	0.074	2.4
40	0.012	3.2	39.97	0.016	3.2
50	0.002	4.0	49.99	0.003	4.0
60	0.002	4.8	59.99	0	4.8
70	0.004	5.6	69.99	0.001	5.6
80	0.005	6.4	79.99	0	6.4
90	0.004	7.2	89.98	0.011	7.2
100	0.005	8.0	99.56	0.436	8.0

Bei der Adsorption und Desorption von Kupferionen wurden keine Metallionen im Überstand gefunden.

6.3.3 Adsorption von Fe³⁺-Ionen

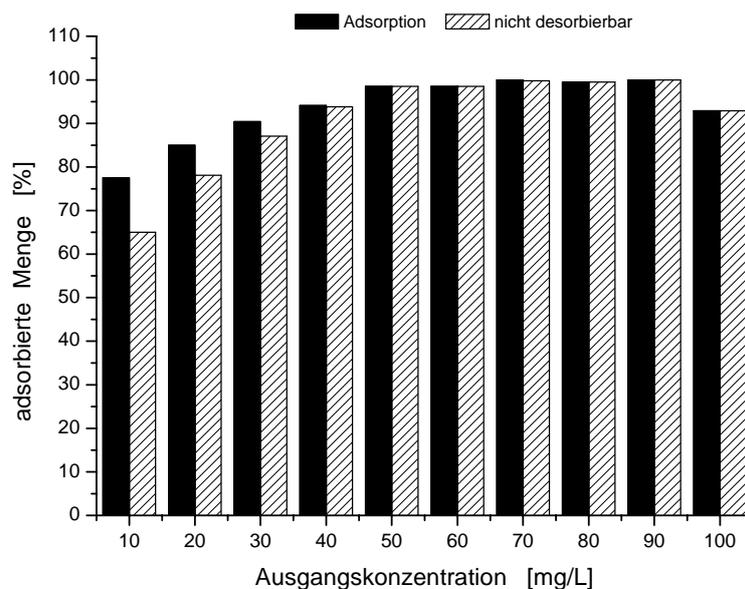


Abb. 45: Adsorbierte und zurückgehaltene Mengen Eisenionen am Luvitec-Opazil AM-Komposit (in Prozent der zugegebenen Fe³⁺-Mengen)

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

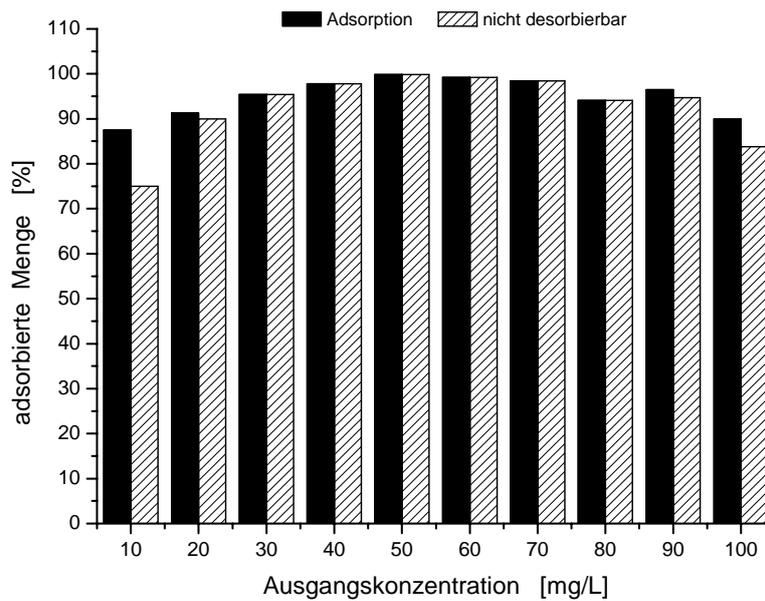


Abb. 46: Adsorbierte und zurückgehaltene Mengen Eisenionen am Luvitec-Perstab OA-Komposit (in Prozent der zugegebenen Fe^{3+} -Mengen)

Tab. 57: Adsorbierte und zurückgehaltene Menge Eisenionen an Luvitec-Opazil AM

Adsorption			Desorption		
Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	adsorbierte Menge [mg/g]	Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	zurückgehaltene Menge [mg/g]
10	2.303	0.62	6.56	1.135	0.52
20	2.989	1.36	15.60	1.410	1.25
30	2.896	2.17	26.08	1.027	2.09
40	2.428	3.01	37.52	0.056	3.00
50	0.732	3.94	49.25	0.021	3.94
60	0.850	4.73	59.14	0.007	4.73
70	0.061	5.60	69.93	0.008	5.59
80	0.363	6.37	79.63	0.006	6.37
90	0.042	7.20	89.95	0.010	7.20
100	7.131	7.43	92.86	0.011	7.43

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

Tab. 58: Adsorbierte und zurückgehaltene Menge Eisenionen an Luvitec-Perstab OA

Adsorption			Desorption		
Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	adsorbierte Menge [mg/g]	Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	zurückgehaltene Menge [mg/g]
10	1.288	0.70	7.55	1.159	0.60
20	1.798	1.46	18.03	0.173	1.44
30	1.327	2.29	28.67	0	2.29
40	0.937	3.13	39.06	0	3.13
50	0.180	3.99	49.82	0	3.99
60	0.444	4.76	59.55	0.002	4.76
70	1.156	5.51	68.84	0.001	5.51
80	5.733	6.02	75.24	0.031	6.02
90	3.166	6.95	85.25	1.585	6.82
100	10.081	7.19	83.76	6.161	6.70

6.3.4 Adsorption von Mn^{2+} -Ionen

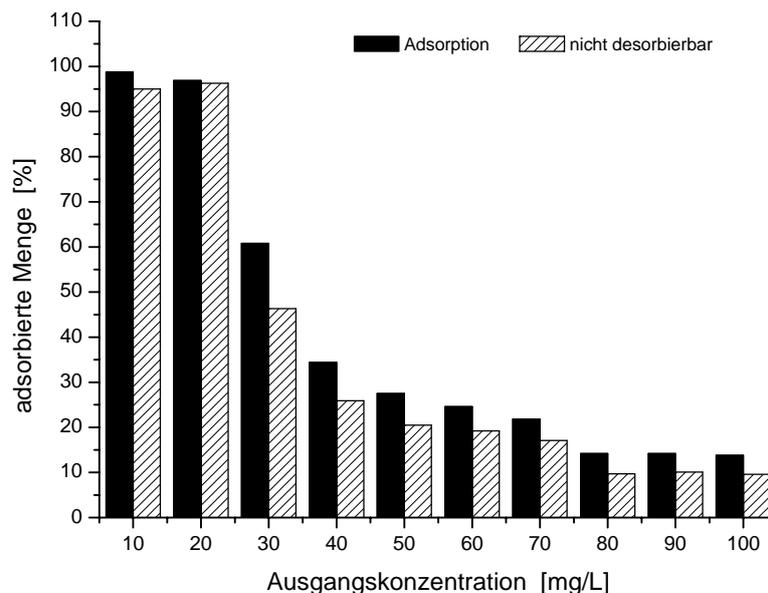


Abb. 47: Adsorbierte und zurückgehaltene Mengen Manganionen am Luvitec-Opazil AM-Komposit (in Prozent der zugegebenen Mn^{2+} -Mengen)

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

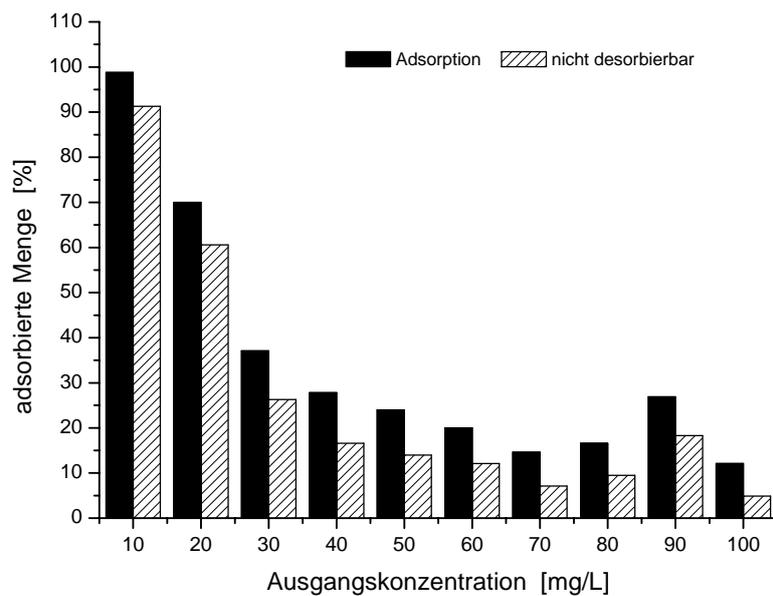


Abb. 48: Adsorbierte und zurückgehaltene Mengen Manganionen am Luvitec-Perstab OA-Komposit (in Prozent der zugegebenen Mn^{2+} -Mengen)

Tab. 59: Adsorbierte und zurückgehaltene Menge Manganionen an Luvitec-Opazil AM

Adsorption			Desorption		
Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	adsorbierte Menge [mg/g]	Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	zurückgehaltene Menge [mg/g]
10	0.169	0.79	9.53	0.304	0.76
20	0.661	1.55	19.21	0.132	1.54
30	11.70	1.46	13.84	4.456	1.11
40	26.29	1.10	10.35	3.358	0.83
50	36.27	1.10	10.28	3.455	0.82
60	45.22	1.18	11.45	3.330	0.92
70	54.80	1.22	11.98	3.225	0.96
80	68.60	0.91	7.69	3.712	0.62
90	77.30	1.02	9.09	3.610	0.73
100	86.20	1.10	9.69	4.113	0.77

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

Tab. 60: Adsorbierte und zurückgehaltene Menge Manganionen an Luvitec-Perstab OA

Adsorption			Desorption		
Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	adsorbierte Menge [mg/g]	Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	zurückgehaltene Menge [mg/g]
10	0.151	0.79	9.08	0.766	0.73
20	5.947	1.12	12.13	1.921	0.97
30	18.88	0.89	7.94	3.184	0.63
40	28.91	0.89	6.61	4.477	0.53
50	37.94	0.96	7.02	5.039	0.56
60	48.00	0.96	7.21	4.790	0.58
70	59.80	0.82	5.04	5.163	0.40
80	66.80	1.06	7.58	5.621	0.61
90	65.80	1.94	16.45	7.75	1.32
100	87.90	0.97	4.84	7.26	0.39

Bei den Adsorptionsuntersuchungen von Manganionen an die Bentonit-Polymer-Komposite wurden große Mengen Metallionen im Überstand detektiert (Tab. 59-60). Nur bei geringer Ausgangskonzentration (10-20 mg/L) wurden die Mn^{2+} -Ionen fast vollständig adsorbiert. Bei steigender Konzentration fiel der adsorbierte Anteil stark ab (bei 30 mg/L ~60 %, bei 100 mg/L ~15 %). Die maximale Adsorption von Mn^{2+} lag bei Opazil AM bei 1.22 mg/g, bei Perstab OA 1.94 mg/g.

Beim Auswaschen desorbierten die Proben, die zuvor die meisten Manganionen adsorbiert hatten, größere Mengen Mn^{2+} -Ionen (Tab. 59-60). Die maximal zurückgehaltene Menge Mn^{2+} -Ionen betrug 1.54 mg/g bei Opazil AM und 1.32 mg/g bei Perstab OA .

Im Gegensatz zu Mn^{2+} -Ionen wurden Fe^{3+} -Ionen über den gesamten Konzentrationsbereich fast vollständig von Opazil AM und Perstab OA adsorbiert (Tab. 57-58). Im Überstand wurden nur geringe Mengen Metallionen gefunden. Die maximale Adsorptionsfähigkeit von Opazil AM (7.43 mg/g) war vergleichbar mit Perstab OA (7.19 mg/g). Nach den Desorptionsversuchen werden in den Überständen nur geringe Mengen Fe^{3+} -Ionen gefunden. Im Bereich der kleinen Ausgangskonzentrationen wurden mehr Ionen ausgewaschen. Im

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

höheren Konzentrationsbereich wurden kaum messbare Fe^{3+} -Konzentrationen im Waschwasser festgestellt.

Nach der Metalladsorption von Fe^{3+} - und Cu^{2+} -Ionen an die Bentonit-Polymer-Komposite ließ sich eine Rot- bzw. Blaufärbung feststellen. Da das Polymer Imidazol- und Pyrrolidoneinheiten besitzt, werden die Fe^{3+} - und Cu^{2+} -Ionen von mindestens zwei Stickstoffatomen komplexiert. Diese Komplexbildung ähnelt einer Chelat-Struktur. Verantwortlich für die Färbungen sind die Ligandenfeldaufspaltungen, die aus der Umorganisation der Elektronen zwischen Ligand und Metallion resultieren. In diesem Fall kommt es zu intensiven Charge-Transfer-Übergängen von Elektronen aus einem d-Orbital des Zentralatoms (Metallion) in ein π -Orbital des Liganden. Bei der Adsorption von Manganionen wurden keine sichtbare Färbung festgestellt.

6.4 Adsorption und Desorption von Metallionen an PEI- und PEI-Acetat (pH 9)-Bentonite

6.4.1 Adsorption von Cu^{2+} -Ionen an PEI- und PEI-Acetat-Bentonite

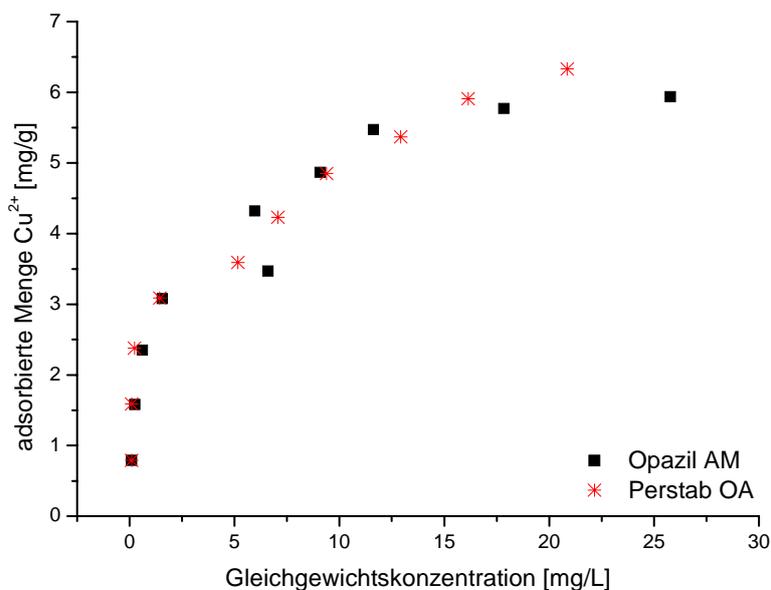


Abb. 49: Adsorptionsisothermen von Kupferionen an PEI-modifizierte Bentonite

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

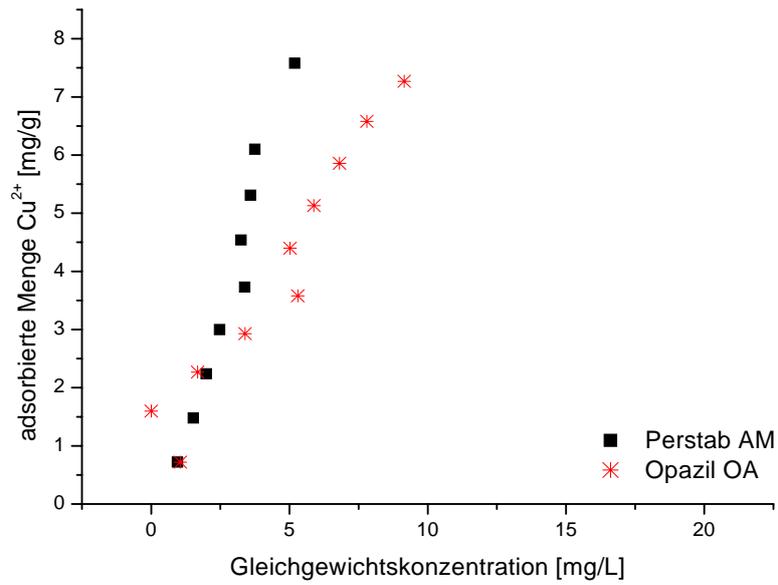


Abb. 50: Adsorptionsisothermen von Kupferionen an PEI-Acetat-modifizierte Bentonite

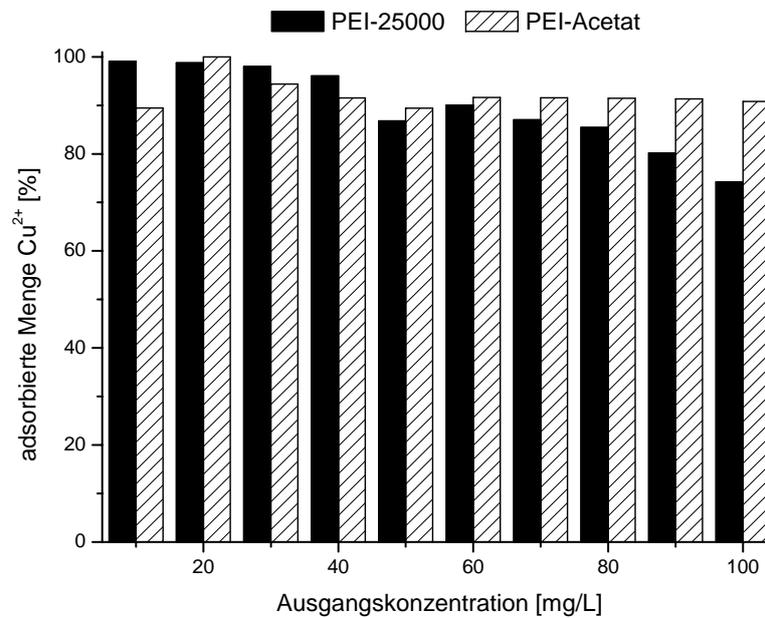


Abb. 51: Adsorbierte Menge Cu^{2+} -Ionen an PEI- und PEI-Acetat modifiziertem Opazil AM (in Prozent der zugegebenen Menge Cu^{2+} -Ionen)

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

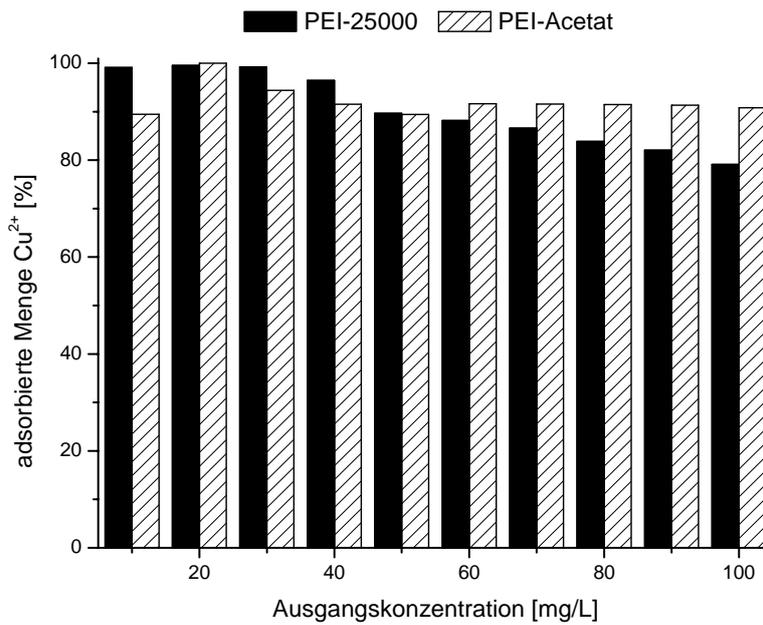


Abb. 52: Adsorbierte Menge Cu^{2+} -Ionen an PEI- und PEI-Acetat modifiziertem Perstab OA (in Prozent der zugegebenen Menge Cu^{2+} -Ionen)

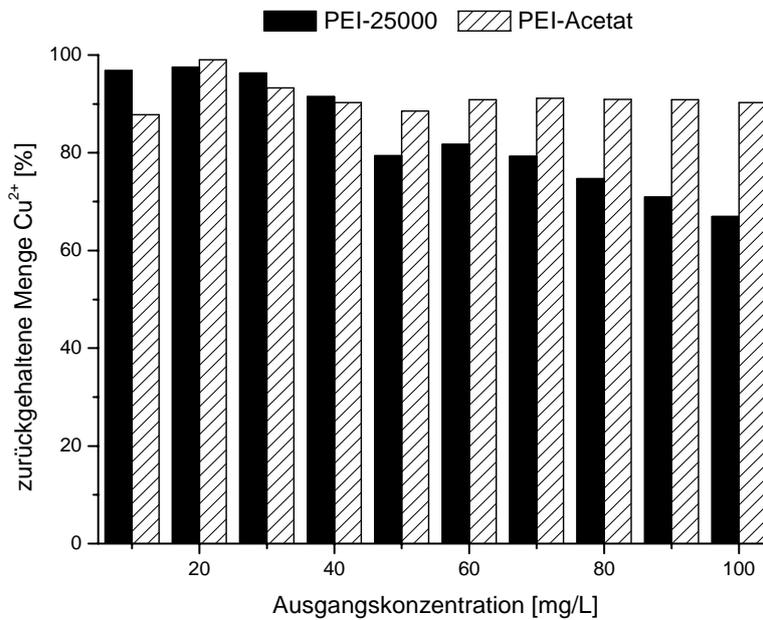


Abb. 53: Zurückgehaltene Menge Cu^{2+} -Ionen an PEI- und PEI-Acetat modifiziertem Opazil AM (in Prozent der zugegebenen Menge Cu^{2+} -Ionen)

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

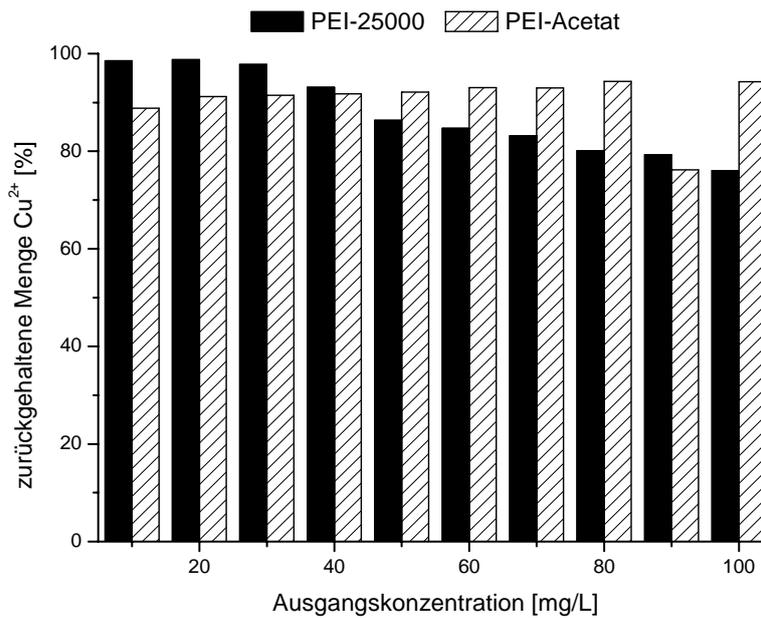


Abb. 54: Zurückgehaltene Menge Cu²⁺-Ionen an PEI- und PEI-Acetat modifiziertem Perstab OA (in Prozent der zugegebenen Menge Cu²⁺-Ionen)

Tab. 61: Adsorbierte Mengen Cu²⁺-Ionen an PEI- und PEI-Acetat modifiziertem Opazil AM und Perstab OA

Ausgangskonz. [mg/L]	Opazil AM		Perstab OA	
	PEI, ads. Menge [mg/g]	PEI-Acetat, ads. Menge [mg/g]	PEI, ads. Menge [mg/g]	PEI-Acetat, ads. Menge [mg/g]
10	0.79	0.72	0.79	0.72
20	1.58	1.48	1.59	1.60
30	2.35	2.24	2.38	2.27
40	3.08	3.00	3.09	2.93
50	3.47	3.73	3.59	3.58
60	4.32	4.54	4.23	4.40
70	4.87	5.31	4.85	5.13
80	5.47	6.10	5.37	5.86
90	5.77	5.55	5.91	6.58
100	5.94	7.58	6.33	7.27

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

Tab. 62: Zurückgehaltene Mengen Cu^{2+} -Ionen an PEI- und PEI-Acetat modifiziertem Opazil AM und Perstab OA

Ausgangskonz. [mg/L]	Opazil AM		Perstab OA	
	PEI, zurückgehaltene Menge [mg/g]	PEI-Acetat, zurückgehaltene Menge [mg/g]	PEI, zurückgehaltene Menge [mg/g]	PEI-Acetat, zurückgehaltene Menge [mg/g]
10	0.77	0.71	0.79	0.70
20	1.56	1.46	1.58	1.58
30	2.31	2.20	2.35	2.24
40	2.93	2.94	2.98	2.89
50	3.18	3.69	3.45	3.54
60	3.92	4.47	4.07	4.36
70	4.44	5.21	4.66	5.10
80	4.78	6.04	5.12	5.82
90	5.11	5.48	5.71	6.54
100	5.35	7.54	6.08	7.22

PEI-Acetat-Opazil adsorbierte über den gesamten Konzentrationsbereich nahezu konstant bei ca. 90 % der zugesetzten Cu^{2+} -Ionen. PEI-Opazil adsorbierte bei geringen Cu^{2+} -Ionenkonzentrationen die Metallionen sehr gut (100 %), doch fiel die adsorbierte Menge (in %) bei steigender Konzentration auf 80 % ab.

Von dem PEI-Acetat-Komplex wurden nur geringe Mengen von Kupferionen ausgewaschen. Die vom PEI-Opazil zurückgehaltene Menge an Kupferionen fiel mit steigender Ausgangskonzentration von ca. 98 % auf ca. 70 % zurück.

Die beiden Perstab OA Derivate adsorbierten ebenfalls Kupferionen gut über den gesamten Konzentrationsbereich. Der adsorbierte Anteil fiel bei PEI-Perstab mit steigendem Metallionenangebot von 100 % auf ca. 85 % ab, während PEI-Acetat recht konstant 90 % der Cu^{2+} -Ionen adsorbierte.

6.4.2 Adsorption von Fe^{3+} -Ionen an PEI- und PEI-Acetat-Bentonite

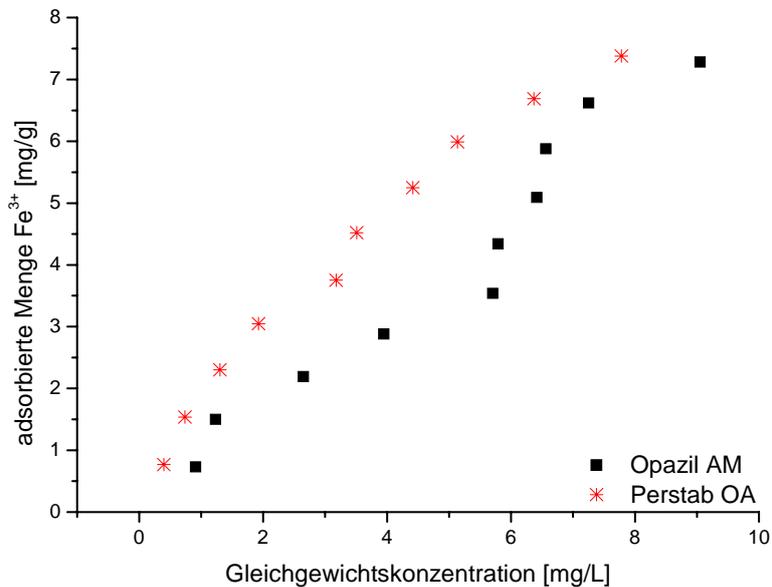


Abb. 55: Adsorptionsisothermen von Eisenionen an PEI-Acetat modifizierte Bentonite

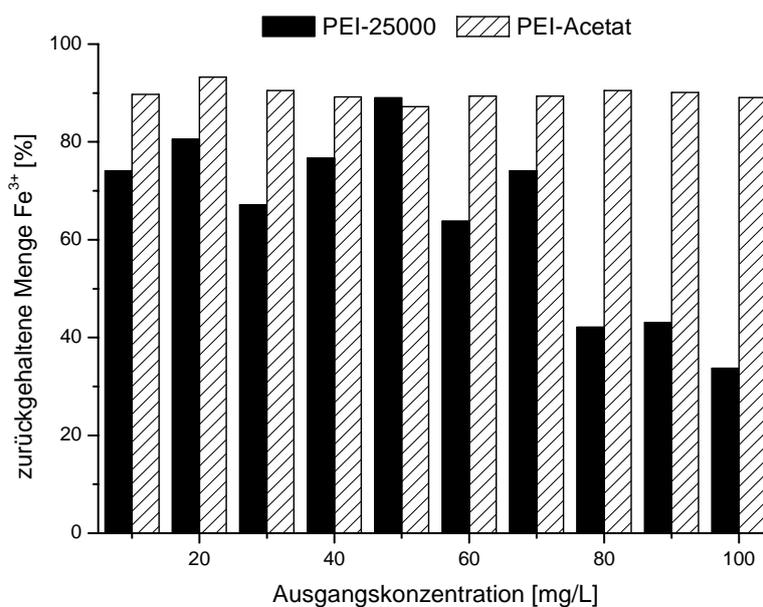


Abb. 56: Adsorbierte Menge Fe^{3+} -Ionen an PEI- und PEI-Acetat modifiziertem Opazil AM (in Prozent der zugegebenen Menge Fe^{3+} -Ionen)

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

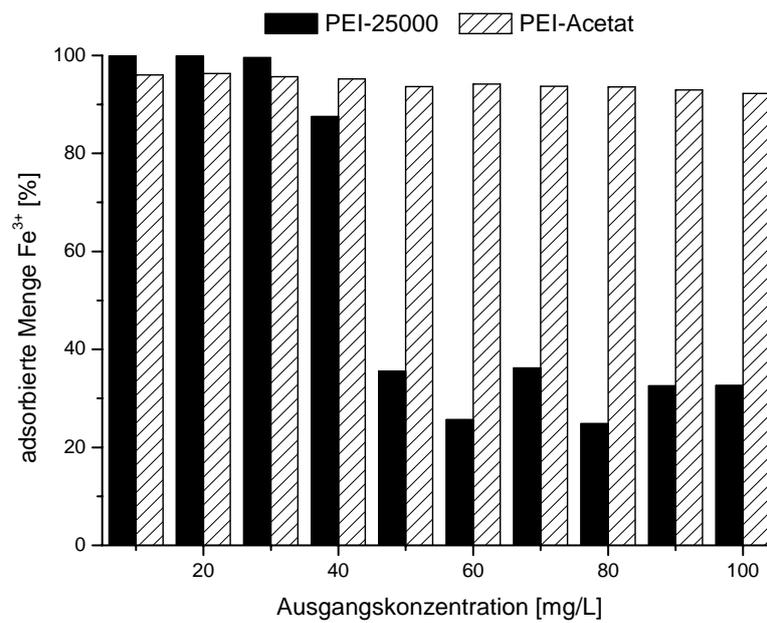


Abb. 57: Adsorbierte Menge Fe³⁺-Ionen an PEI- und PEI-Acetat modifiziertem Perstab OA (in Prozent der zugegebenen Menge Fe³⁺-Ionen)

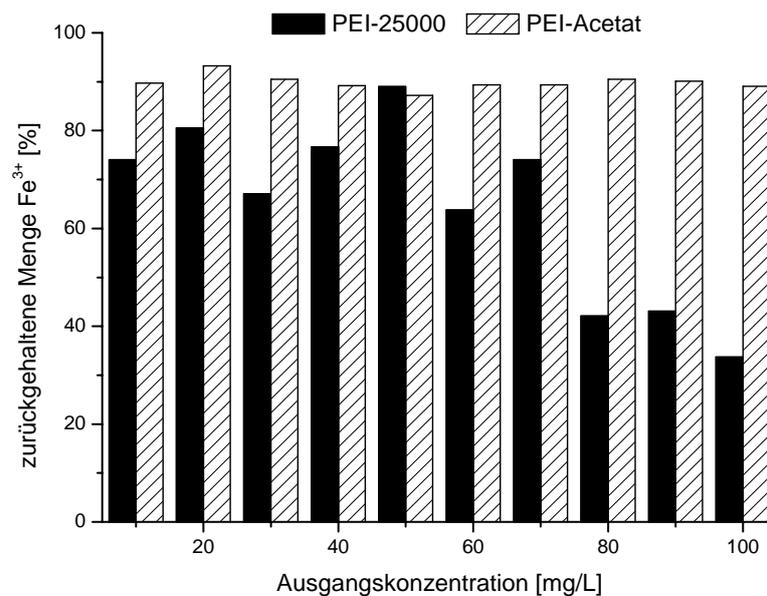


Abb. 58: Zurückgehaltene Menge Fe³⁺-Ionen an PEI- und PEI-Acetat modifiziertem Opazil AM (in Prozent der zugegebenen Menge Fe³⁺-Ionen)

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

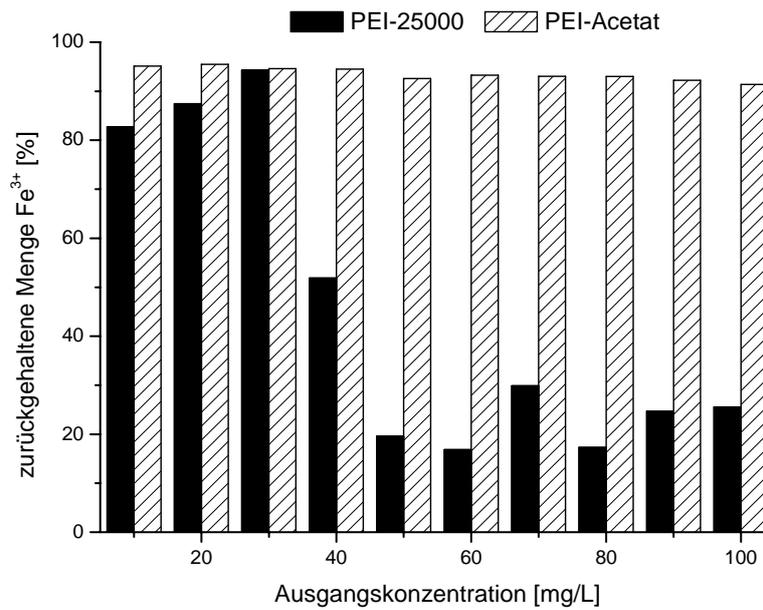


Abb. 59: Zurückgehaltene Menge Fe³⁺-Ionen an PEI- und PEI-Acetat modifiziertem Perstab OA (in Prozent der zugegebenen Menge Fe³⁺-Ionen)

Tab. 63: Adsorbierte Mengen Fe³⁺-Ionen an PEI- und PEI-Acetat modifiziertem Opazil AM und Perstab OA

Ausgangskonz. [mg/L]	Opazil AM		Perstab OA	
	PEI, ads. Menge [mg/g]	PEI-Acetat, ads. Menge [mg/g]	PEI, ads. Menge [mg/g]	PEI-Acetat, ads. Menge [mg/g]
10	0.78	0.73	0.80	0.77
20	1.60	1.50	1.60	1.54
30	2.40	2.19	2.39	2.30
40	3.19	2.88	2.80	3.05
50	3.91	3.54	1.42	3.75
60	4.50	4.34	1.23	4.52
70	4.90	5.09	2.03	5.25
80	3.11	5.88	1.59	5.99
90	3.72	6.62	2.34	6.69
100	3.42	7.28	2.61	7.38

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

Tab. 64: Zurückgehaltene Mengen Fe³⁺-Ionen an PEI- und PEI-Acetat modifiziertem Opazil AM und Perstab OA

Ausgangskonz. [mg/L]	Opazil AM		Perstab OA	
	PEI, zurückgehaltene Menge [mg/g]	PEI-Acetat, zurückgehaltene Menge [mg/g]	PEI, zurückgehaltene Menge [mg/g]	PEI-Acetat, zurückgehaltene Menge [mg/g]
10	0.59	0.72	0.66	0.76
20	1.29	1.49	1.40	1.53
30	1.61	2.17	2.26	2.27
40	2.45	2.85	1.66	3.02
50	3.56	3.49	0.78	3.70
60	3.06	4.29	0.81	4.48
70	4.15	5.00	1.67	5.21
80	2.69	5.79	1.11	5.95
90	3.10	6.49	1.78	6.64
100	2.69	7.12	2.04	7.31

Die Einführung der Acetatgruppen förderte die Fe³⁺-Ionenadsorption deutlich. Bei PEI-Opazil AM sinkt dagegen die prozentuale Adsorption mit zunehmendem Fe³⁺-Ionenangebot, während PEI-Acetat-Opazil AM über den gesamten Konzentrationsbereich konstant etwa 90 % der Fe³⁺-Ionen adsorbierte. Bei PEI-Acetat-Opazil AM liegen die zurückgehaltenen Mengen weiterhin um 90 %, bei PEI-Opazil wurden deutlich größere Mengen Fe³⁺-Ionen ausgewaschen.

Bei PEI- und PEI-Acetat-Perstab OA waren die Unterschiede noch stärker ausgeprägt. PEI adsorbierte bei einem geringen Metallionenangebot (10-30 mg/L) 100 % der angebotenen Fe³⁺-Ionen, der adsorbierte Anteil nahm jedoch mit steigender Konzentration stark ab und blieb nahezu konstant bei ca. 30 %. PEI-Acetat-Perstab hingegen adsorbierte Eisenionen konstant bei 95 % über den gesamten Konzentrationsbereich. Auch nach den Desorptionsversuchen betrug die zurückgehaltene Menge Fe³⁺-Ionen bei PEI-Acetat-Perstab noch 95 %, während bei PEI eine deutliche Desorption beobachtet wurde.

6.4.3 Adsorption von Mn^{2+} -Ionen an PEI- und PEI-Acetat-Bentonite

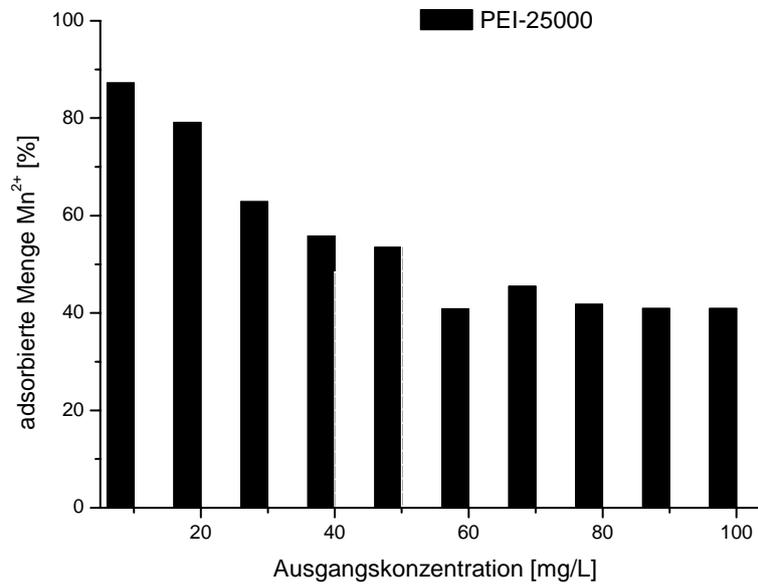


Abb. 60: Adsorbierte Menge Mn^{2+} -Ionen an PEI modifiziertem Opazil AM (in Prozent der zugegebenen Mengen Mn^{2+} -Ionen)

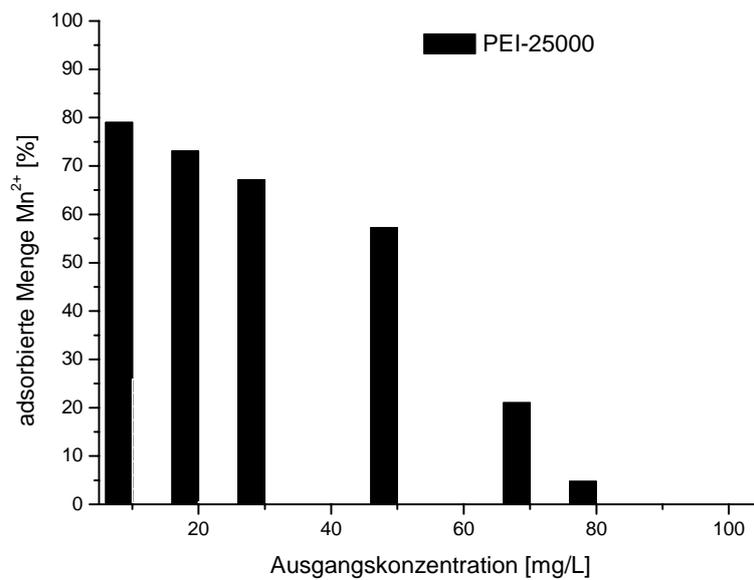


Abb. 61: Adsorbierte Menge Mn^{2+} -Ionen an PEI modifiziertem Perstab OA (in Prozent der zugegebenen Mengen Mn^{2+} -Ionen)

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

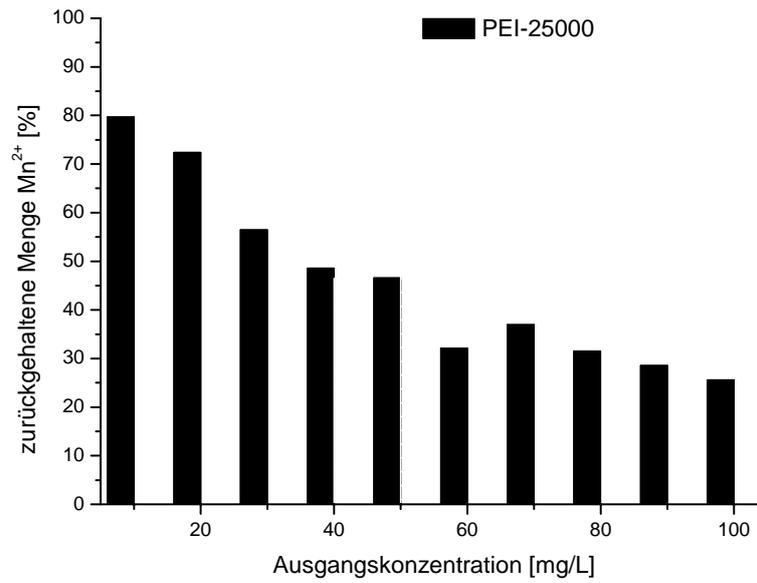


Abb. 62: Zurückgehaltene Menge Mn²⁺-Ionen an PEI modifiziertem Opazil AM (in Prozent der zugegebenen Mengen Mn²⁺-Ionen)

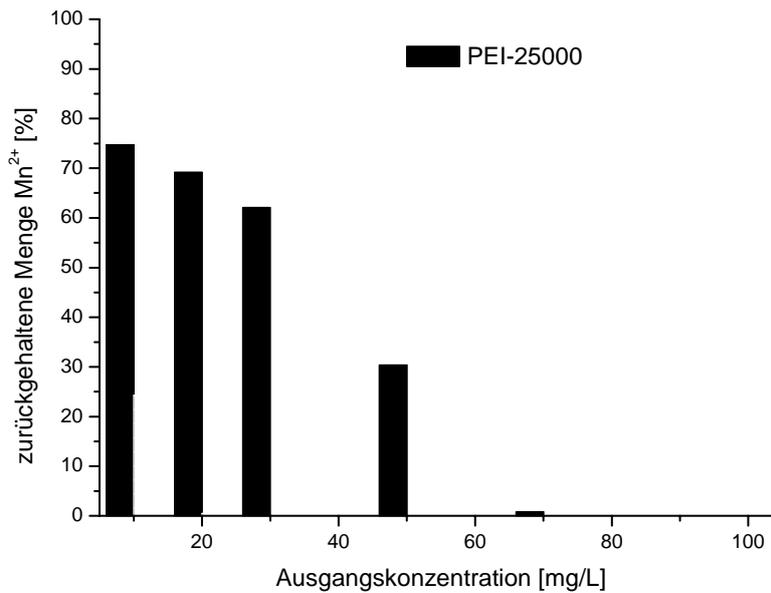


Abb. 63: Zurückgehaltene Menge Mn²⁺-Ionen an PEI modifiziertem Perstab OA (in Prozent der zugegebenen Mengen Mn²⁺-Ionen)

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

Tab. 65: Adsorbierte Mengen Mn^{2+} -Ionen an PEI- und PEI-Acetat modifiziertem Opazil AM und Perstab OA

Ausgangskonz. [mg/L]	Opazil AM		Perstab OA	
	PEI, ads. Menge [mg/g]	PEI-Acetat, ads. Menge [mg/g]	PEI, ads. Menge [mg/g]	PEI-Acetat, ads. Menge [mg/g]
10	0.70	0	0.63	(0.21)
20	1.27	0	1.17	0.01
30	1.51	0	1.61	0
40	1.78	(1.55)	0	(2.03)
50	2.14	(3.19)	2.29	0
60	1.96	0	0	0
70	2.54	0	1.18	0
80	2.67	0	0.30	0
90	2.94	0	0	0
100	3.27	0	0	0

Tab. 66: Zurückgehaltene Mengen Mn^{2+} -Ionen an PEI- und PEI-Acetat modifiziertem Opazil AM und Perstab OA

Ausgangskonz. [mg/L]	Opazil AM		Perstab OA	
	PEI, zurückgehaltene Menge [mg/g]	PEI-Acetat, zurückgehaltene Menge [mg/g]	PEI, zurückgehaltene Menge [mg/g]	PEI-Acetat, zurückgehaltene Menge [mg/g]
10	0.64	0	0.60	(0.19)
20	1.16	0	1.11	(0.01)
30	1.35	0	1.49	0
40	1.55	(1.49)	0	(1.99)
50	1.86	(3.10)	1.21	0
60	1.54	0	0	0
70	2.07	0	0.05	0
80	2.02	0		0
90	2.05	0	0	0
100	2.05	0	0	0

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

Manganionen wurden von PEI-belegten Opazil AM nur mäßig adsorbiert. Die adsorbierte Menge Manganionen fiel im Konzentrationsbereich von 10-60 mg/L stark von 90 % auf 40 % ab und blieb anschließend bis 100 mg/L annähernd konstant bei 40 %. Das mit modifiziertem PEI (PEI-Acetat) belegte Opazil AM adsorbierte die angebotenen Manganionen überhaupt nicht. Bei PEI-Opazil AM wurden merkliche Mengen Metallionen ausgewaschen. Die zurückgehaltenen Mengen fallen von 80 % auf 25 %.

PEI-Perstab OA adsorbierte sichtbar schlechter als PEI-Opazil AM. In einigen Fällen erfolgte gar keine Adsorption. PEI-Acetat modifiziertes Perstab OA adsorbierte Mn^{2+} -Ionen offensichtlich ebenfalls nicht.

Demnach wurden Kupfer- und Eisenionen deutlich besser vom PEI-Acetat modifiziertem als von PEI-modifiziertem Bentonit komplexiert. Dies war vor allem bei höheren Metallionenkonzentrationen zu beobachten. Der verwendete Bentonit hatte keinen sichtbaren Einfluss auf diese Eigenschaft. Die Manganionen wurden von dem PEI-Acetat-Bentonit nicht und vom PEI-Bentonit nur mäßig adsorbiert.

6.5 Adsorption und Desorption von Metallionen an PEI-Acetat-Bentonite bei pH = 4

Tab. 67: Adsorbierte und zurückgehaltene Menge Cu^{2+} -Ionen an Opazil AM, modifiziert mit PEI-Acetat bei pH 4

Adsorption				Desorption			
Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	ads. Menge [mg/g]	[%]	Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	zurückgeh. Menge [mg/g]	[%]
10	3.711	0.50	63	5.00	1.291	0.40	50
50	3.734	3.70	93	44.40	1.863	3.55	89
100	3.830	7.69	96	93.87	2.303	7.51	94

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

Tab. 68: Adsorbierte und zurückgehaltene Menge Cu^{2+} -Ionen an Perstab OA, modifiziert mit PEI-Acetat bei pH 4

Adsorption				Desorption			
Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	ads. Menge [mg/g] [%]		Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	zurückgeh. Menge [mg/g] [%]	
10	0.690	0.74	93	9.01	0.305	0.72	90
50	1.552	3.88	97	47.78	0.668	3.82	96
100	1.805	7.86	98	97.16	1.036	7.77	97

Tab. 69: Adsorbierte und zurückgehaltene Menge Fe^{3+} -Ionen an Opazil AM, modifiziert mit PEI-Acetat bei pH 4

Adsorption				Desorption			
Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	ads. Menge [mg/g] [%]		Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	zurückgeh. Menge [mg/g] [%]	
10	1.751	0.66	82	5.06	3.190	0.40	51
50	3.589	3.71	93	44.38	2.036	3.55	89
100	3.521	7.72	96	94.39	2.093	7.55	94

Tab. 70: Adsorbierte und zurückgehaltene Menge Fe^{3+} -Ionen an Perstab OA, modifiziert mit PEI-Acetat bei pH 4

Adsorption				Desorption			
Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	ads. Menge [mg/g] [%]		Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	zurückgeh. Menge [mg/g] [%]	
10	0.871	0.73	91	8.38	0.746	0.67	84
50	1.398	3.89	97	47.86	0.744	3.83	96
100	1.747	7.86	98	97.42	0.834	7.79	97

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

Tab. 71: Adsorbierte und zurückgehaltene Menge Mn^{2+} -Ionen an Opazil AM, modifiziert mit PEI-Acetat bei pH 4

Adsorption				Desorption			
Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	ads. Menge [mg/g] [%]		Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	zurückgeh. Menge [mg/g] [%]	
10	1.20	0.70	88	8.15	0.651	0.65	81
50	47.7	0.18	5	1.97	0.329	0.16	4
100	100	0	0	0	0	0	0

Tab. 72: Adsorbierte und zurückgehaltene Menge Mn^{2+} -Ionen an Perstab OA, modifiziert mit PEI-Acetat bei pH 4

Adsorption				Desorption			
Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	ads. Menge [mg/g] [%]		Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	zurückgeh. Menge [mg/g] [%]	
10	5.460	0.36	45	4.47	0.071	0.36	45
50	50	0	0	0	0	0	0
100	100	0	0	0	0	0	0

PEI-Acetat-Opazil AM adsorbierte bei niedriger Konzentration Cu^{2+} -Ionen nur zu 60 %, während zwischen 80-90 % Mn^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen adsorbiert wurden. Mit steigender Konzentration fiel der Anteil der adsorbierte Menge der Mn^{2+} -Ionen stark ab (5 % bei 50 mg/L), bis bei höchster Konzentration (100 mg/L) keine Manganionen mehr adsorbiert wurden. Cu^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen wurden hingegen bei zunehmender Konzentration gleich gut adsorbiert (95-100 %).

Bei der Desorption wurden nur bei geringer Konzentration signifikante Mengen Kupfer- und Eisenionen ausgewaschen, Mn^{2+} -Ionen nur geringfügig. Die zurückgehaltene Menge lag bei 50 % der Cu^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen und bei 80 % der Mn^{2+} -Ionen. Bei höheren Konzentrationen wurden kaum Metallionen ausgewaschen.

Cu^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen wurden von PEI-Acetat-Perstab OA gleich gut bei den drei Konzentrationen adsorbiert (90-100 %), Mn^{2+} -Ionen aber nur geringfügig (45 %) bei niedriger

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

Konzentration komplexiert. Mit steigender Konzentration fand keine Adsorption mehr statt. Der Unterschied zwischen adsorbierter und nicht desorbierbarer Menge war sehr gering, d. h. es wurden kaum Metallionen desorbiert.

Das Adsorptionsverhalten bei pH = 4 und 9 ist in den folgenden Tabellen verglichen.

Tab. 73: Adsorbierte und zurückgehaltene Menge Cu^{2+} -Ionen an Opazil-PEI-Acetat bei pH 4 und 9

Ausgangskonz. [mg/L]	Opazil/PEI (pH 4)		Opazil/PEI (pH 9)	
	ads. Menge [mg/g]	zurückgeh. Menge [mg/g]	ads. Menge [mg/g]	zurückgeh. Menge [mg/g]
10	0.50	0.40	0.72	0.71
50	3.70	3.55	3.73	3.69
100	7.69	7.51	7.58	7.54

Tab. 74: Adsorbierte und zurückgehaltene Menge Cu^{2+} -Ionen an Perstab-PEI-Acetat bei pH 4 und 9

Ausgangskonz. [mg/L]	Perstab/PEI (pH 4)		Perstab/PEI (pH 9)	
	ads. Menge [mg/g]	zurückgeh. Menge [mg/g]	ads. Menge [mg/g]	zurückgeh. Menge [mg/g]
10	0.74	0.72	0.72	0.70
50	3.88	3.82	3.58	3.54
100	7.86	7.77	7.27	7.22

Tab. 75: Adsorbierte und zurückgehaltene Menge Fe^{3+} -Ionen an Opazil-PEI-Acetat bei pH 4 und 9

Ausgangskonz. [mg/L]	Opazil/PEI (pH 4)		Opazil/PEI (pH 9)	
	ads. Menge [mg/g]	zurückgeh. Menge [mg/g]	ads. Menge [mg/g]	zurückgeh. Menge [mg/g]
10	0.66	0.40	0.73	0.72
50	3.71	3.55	3.54	3.49
100	7.72	7.55	7.28	7.12

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

Tab. 76: Adsorbierte und zurückgehaltene Menge Fe^{3+} -Ionen an Perstab-PEI-Acetat bei pH 4 und 9

Ausgangskonz. [mg/L]	Perstab/PEI (pH 4)		Perstab/PEI (pH 9)	
	ads. Menge [mg/g]	zurückgeh. Menge [mg/g]	ads. Menge [mg/g]	zurückgeh. Menge [mg/g]
10	0.73	0.67	0.77	0.76
50	3.89	3.83	3.75	3.70
100	7.86	7.79	7.38	7.31

Tab. 77: Adsorbierte und zurückgehaltene Menge Mn^{2+} -Ionen an Opazil-PEI-Acetat bei pH 4 und 9

Ausgangskonz. [mg/L]	Opazil/PEI (pH 4)		Opazil/PEI (pH 9)	
	ads. Menge [mg/g]	zurückgeh. Menge [mg/g]	ads. Menge [mg/g]	zurückgeh. Menge [mg/g]
10	0.70	0.65	-	-
50	0.18	0.16	-	-
100	-	-	-	-

Tab. 78: Adsorbierte und zurückgehaltene Menge Mn^{2+} -Ionen an Perstab-PEI-Acetat bei pH 4 und 9

Ausgangskonz. [mg/L]	Perstab/PEI (pH 4)		Perstab/PEI (pH 9)	
	ads. Menge [mg/g]	zurückgeh. Menge [mg/g]	ads. Menge [mg/g]	zurückgeh. Menge [mg/g]
10	0.36	0.36	-	-
50	-	-	-	-
100	-	-	-	-

Die Einstellung eines sauren pH-Wertes veränderte die Adsorption der Schwermetallionen nicht wesentlich. In den meisten Fällen nahm sie leicht ab.

Die Unterschiede der adsorbierten und zurückgehaltenen Cu^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen waren bei den Bentonit-PEI.-Acetat-Komplexen bei pH 4 größer als bei pH 9. Dennoch wurden größere Mengen Metallionen bei pH 4 zurückgehalten.

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

Mn²⁺-Ionen wurden von dem Bentonit-Komplex bei pH 9 nicht adsorbiert. Bei den Bentonit-Komplexen bei pH 4 wurden nur geringe Mengen Mn²⁺-Ionen adsorbiert und nicht mehr desorbiert.

6.6 Adsorption und Desorption von Metallionen an Opazil AM - und Perstab OA – PVP und PVA Komplexen

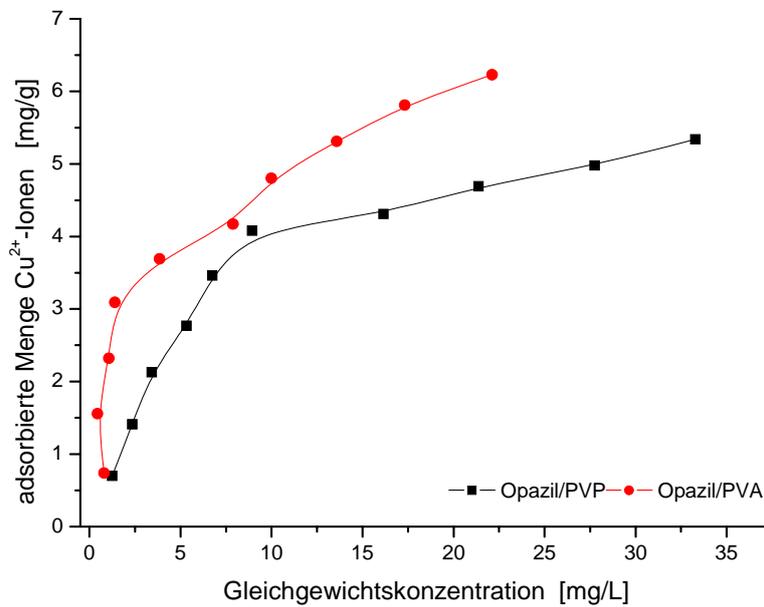


Abb. 64: Adsorptionsisothermen von Cu²⁺-Ionen an PVP/Opazil AM und PVA/Opazil AM

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

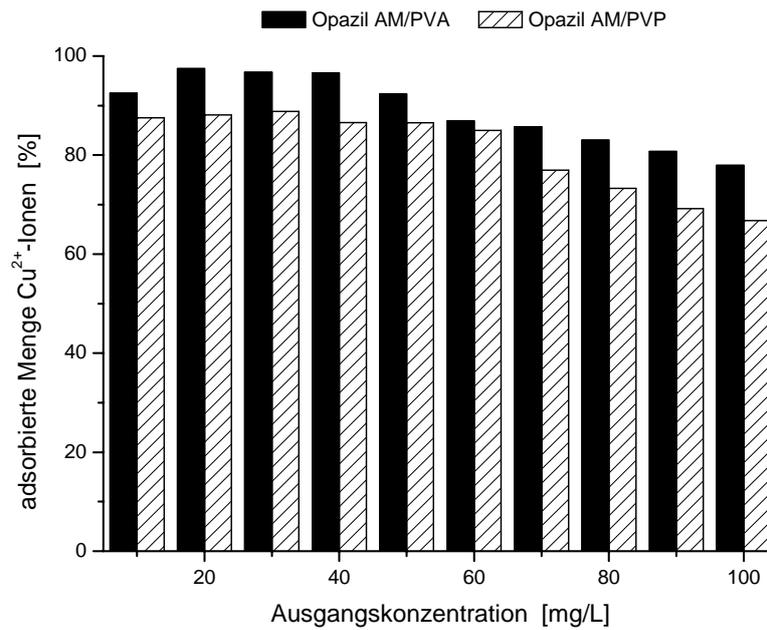


Abb. 65: Adsorbierte Mengen Cu²⁺-Ionen an PVA/Opazil AM und PVP/Opazil AM (in Prozent der zugegebenen Cu²⁺-Menge)

Tab. 79: Adsorbierte und zurückgehaltene Mengen Cu²⁺-Ionen an PVP/Opazil AM und PVA/Opazil AM

Ausgangskonz. Cu ²⁺ [mg/L]	Opazil AM/PVP		Opazil AM/PVA	
	ads. Menge [mg/g]	zurück. Menge [mg/g]	ads. Menge [mg/g]	zurück. Menge [mg/g]
10	0.70	0.66	0.74	0.65
20	1.41	1.33	1.56	1.42
30	2.13	2.00	2.32	2.12
40	2.77	2.57	3.09	2.87
50	3.46	3.19	3.69	3.41
60	4.08	3.77	4.17	3.80
70	4.31	4.02	4.80	4.36
80	4.69	4.33	5.31	5.26
90	4.98	4.56	5.81	5.27
100	5.34	4.85	6.23	5.65

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

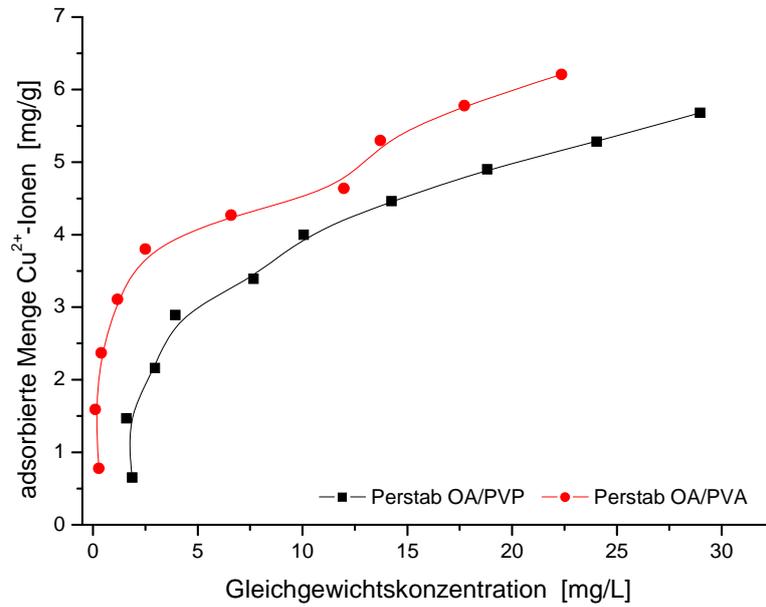


Abb. 66: Adsorptionsisothermen von Cu^{2+} -Ionen an PVP/Perstab OA und PVA/Perstab OA

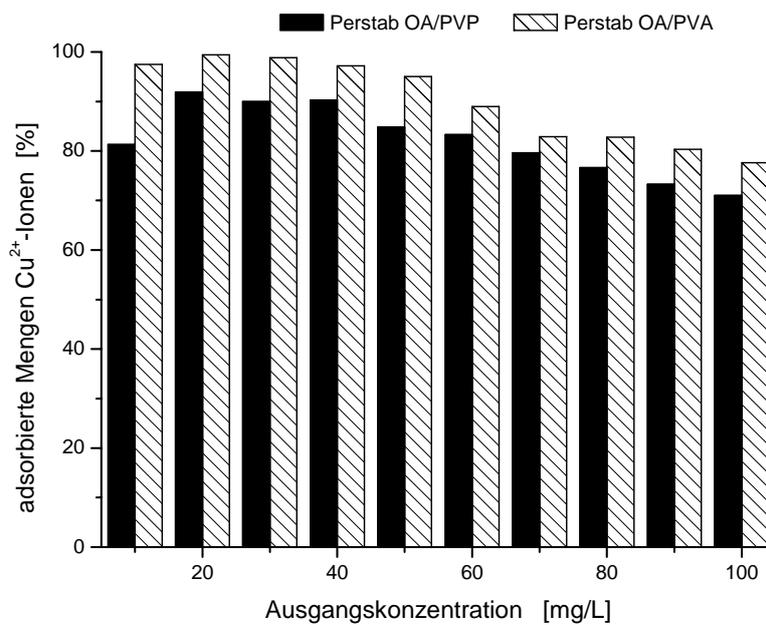


Abb. 67: Adsorbierte Menge Cu^{2+} -Ionen an PVP/Perstab OA und PVA/Perstab OA (in Prozent der zugegebenen Cu^{2+} -Menge)

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

Tab. 80: Adsorbierte und zurückgehaltene Menge Cu^{2+} -Ionen an PVP/Perstab OA und PVA/Perstab OA

Ausgangskonz. Cu^{2+} [mg/L]	Perstab OA/PVP		Perstab OA/PVA	
	ads. Menge [mg/g]	zurück. Menge [mg/g]	ads. Menge [mg/g]	zurück. Menge [mg/g]
10	0.65	0.58	0.78	0.73
20	1.47	1.39	1.59	1.57
30	2.16	2.06	2.37	2.35
40	2.89	2.76	3.11	3.08
50	3.39	3.19	3.80	3.77
60	4.00	3.78	4.27	4.24
70	4.46	4.17	4.64	4.59
80	4.90	4.59	5.30	5.25
90	5.28	4.98	5.78	5.72
100	5.68	5.36	6.21	6.12

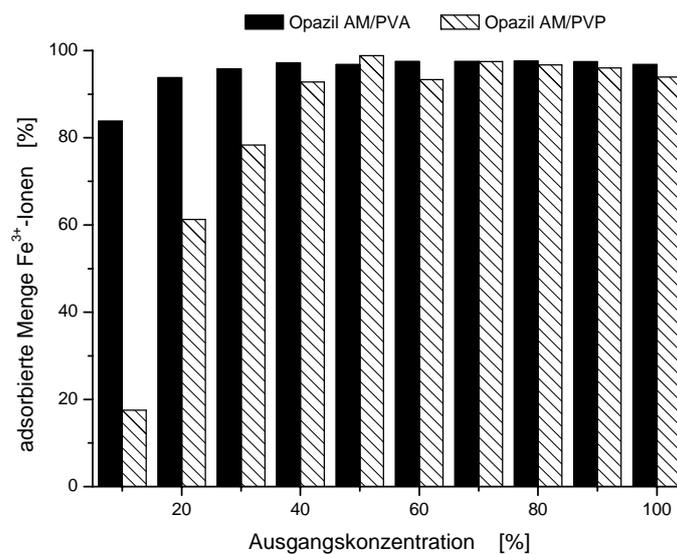


Abb. 68: Adsorbierte Menge Fe^{3+} -Ionen an PVP/Opazil AM und PVA/Opazil AM (in Prozent der zugegebenen Fe^{3+} -Menge)

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

Tab. 81: Adsorbierte und zurückgehaltene Mengen Fe^{3+} -Ionen an PVP/Opazil AM und PVA/Opazil AM

Ausgangskonz. Fe^{3+} [mg/L]	Opazil AM/PVP		Opazil AM/PVA	
	ads. Menge [mg/g]	zurück. Menge [mg/g]	ads. Menge [mg/g]	zurück. Menge [mg/g]
10	0.14	0	0.67	0.17
20	0.98	0.55	1.50	0.61
30	1.88	1.45	2.30	1.82
40	2.97	2.16	3.11	2.64
50	3.95	3.12	3.87	3.34
60	4.72	3.93	4.68	4.19
70	5.46	5.02	5.46	4.94
80	6.19	6.00	6.25	5.77
90	6.91	6.62	7.01	6.14
100	7.51	7.36	7.74	6.87

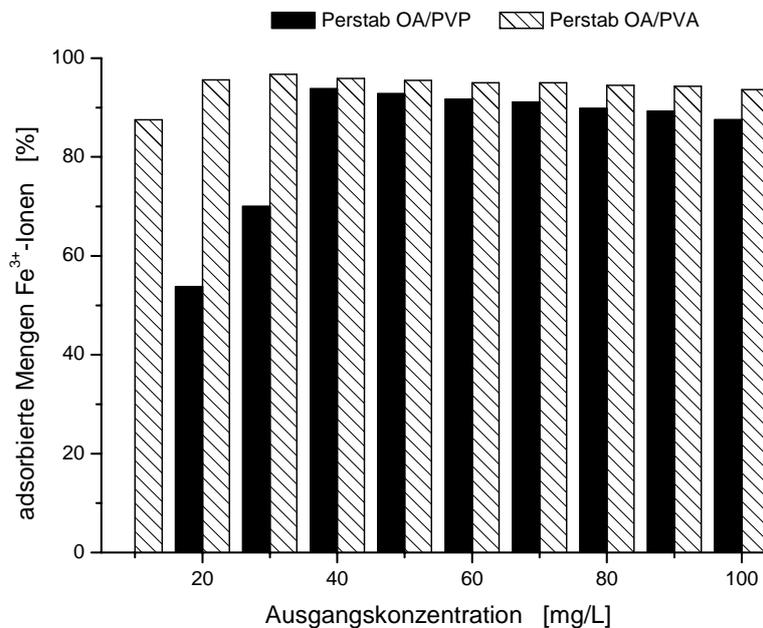


Abb. 69: Adsorbierte Menge Fe^{3+} -Ionen an PVP/Perstab OA und PVA/Perstab OA (in Prozent der zugegebenen Fe^{3+} -Menge)

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

Tab. 82: Adsorbierte und zurückgehaltene Menge Fe^{3+} -Ionen an PVP/Perstab OA und PVA/Perstab OA

Ausgangskonz. Fe^{3+} [mg/L]	Perstab OA/PVP		Perstab OA/PVA	
	ads. Menge [mg/g]	zurück. Menge [mg/g]	ads. Menge [mg/g]	zurück. Menge [mg/g]
10	0	0	0.70	0.39
20	0.86	0	1.53	1.34
30	1.68	0.67	2.32	2.18
40	3.00	1.80	3.07	2.93
50	3.71	2.53	3.82	3.73
60	4.40	3.16	4.56	4.46
70	5.10	4.02	5.32	5.25
80	5.75	4.67	6.05	5.98
90	6.43	5.33	6.79	6.69
100	7.00	5.98	7.49	7.42

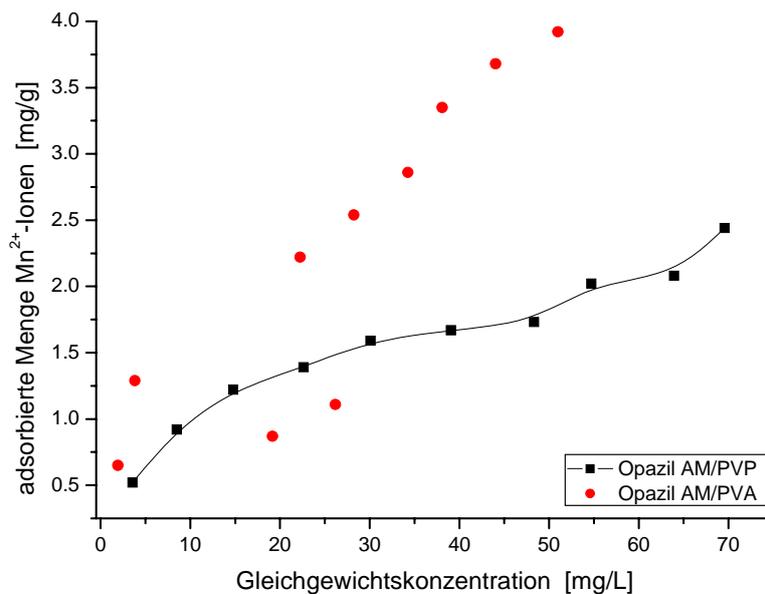


Abb. 70: Adsorptionsisothermen von Mn^{2+} -Ionen an PVP/Opazil AM und PVA/Opazil AM

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

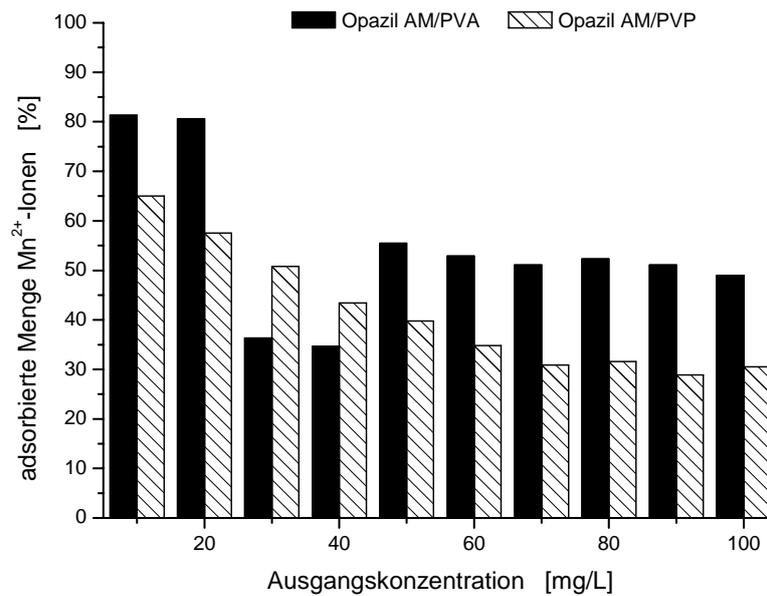


Abb. 71: Adsorbierte Mengen Mn^{2+} -Ionen an PVP/Opazil AM und PVA/Opazil AM (in Prozent der zugegebenen Mn^{2+} -Mengen)

Tab. 83: Adsorbierte und zurückgehaltene Menge Mn^{2+} -Ionen an PVP/Opazil AM und PVA/Opazil AM

Ausgangskonz. Mn^{2+} [mg/L]	Opazil AM/PVP		Opazil AM/PVA	
	ads. Menge [mg/g]	zurück. Menge [mg/g]	ads. Menge [mg/g]	zurück. Menge [mg/g]
10	0.52	0.49	0.65	0.62
20	0.92	0.87	1.29	1.25
30	1.22	1.15	0.87	0.82
40	1.39	1.31	1.11	1.05
50	1.59	1.51	2.22	2.13
60	1.67	1.59	2.45	2.43
70	1.73	1.63	2.86	2.74
80	2.02	1.92	3.35	3.22
90	2.08	1.96	3.68	3.54
100	2.44	2.32	3.92	3.76

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

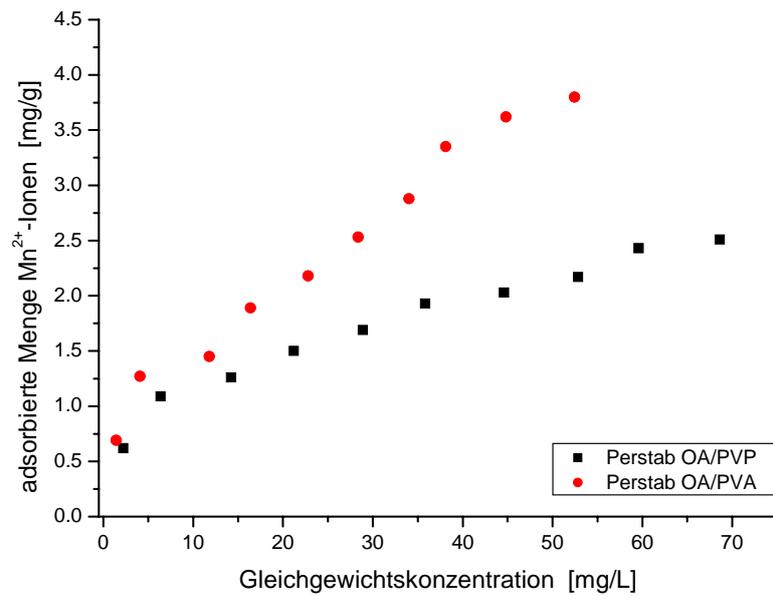


Abb. 72: Adsorptionsisothermen von Mn^{2+} -Ionen an PVP/Perstab OA und PVA/Perstab OA

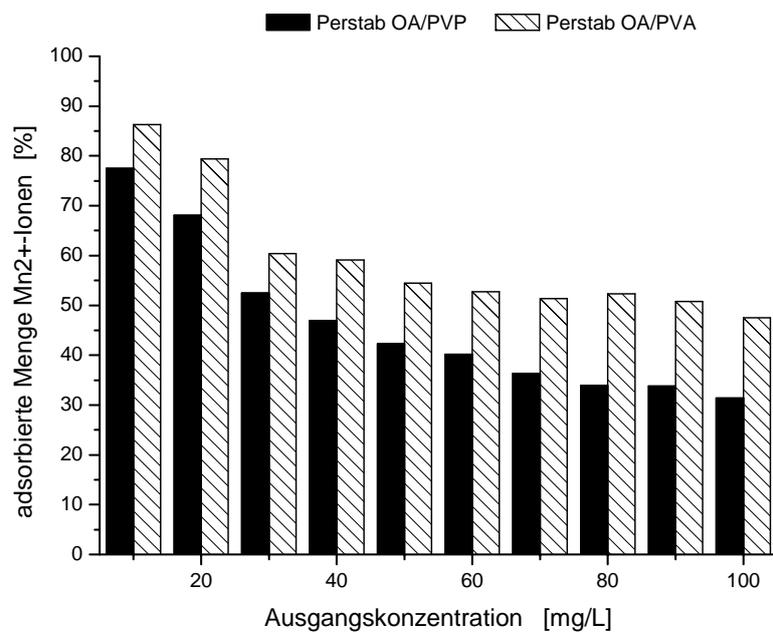


Abb. 73: Adsorbierte Menge Mn^{2+} -Ionen an PVP/Perstab OA und PVA/Perstab OA (in Prozent der zugegebenen Mn^{2+} -Menge)

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

Tab. 84: Adsorbierte und zurückgehaltene Mengen Mn^{2+} -Ionen an PVP/Perstab OA und PVA/Perstab OA

Ausgangskonz. Mn^{2+} [mg/L]	Perstab OA/PVP		Perstab OA/PVA	
	ads. Menge [mg/g]	zurück. Menge [mg/g]	ads. Menge [mg/g]	zurück. Menge [mg/g]
10	0.62	0.60	0.69	0.68
20	1.09	1.05	1.27	1.26
30	1.26	1.20	1.45	1.43
40	1.50	1.45	1.89	1.85
50	1.69	1.64	2.18	2.13
60	1.93	1.84	2.53	2.48
70	2.03	1.94	2.88	2.82
80	2.17	2.08	3.35	3.28
90	2.43	2.34	3.62	3.54
100	2.51	2.42	3.80	3.72

Cu^{2+} -Ionen wurden von PVA-Opazil AM über den gesamten Konzentrationsbereich gut adsorbiert. PVP-Opazil AM adsorbierte etwas geringere Mengen Cu^{2+} -Ionen. Die adsorbierte Menge blieb von 10-60 mg/L konstant. Der adsorbierte Anteil sank mit steigender Konzentration bei beiden Adsorbentien. Bei PVP-Opazil AM verringert sich das Adsorptionsvermögen auf 65 % (88 %) und bei PVA-Opazil AM auf 78 % (98 %). Auch PVA-Perstab OA und PVP-Perstab OA adsorbierten Cu^{2+} -Ionen gut über den gesamten Konzentrationsbereich. PVA komplexierte die Metallionen (maximal 98 %) ebenfalls besser als PVP (maximal 90 %). Mit zunehmender Konzentration verringerte sich die Adsorptionsfähigkeit beider Träger, jedoch nicht unter 70 %. Die Unterschiede zwischen adsorbierter und zurückgehaltener Menge Cu^{2+} -Ionen waren gering, nur kleine Mengen werden ausgewaschen.

Fe^{3+} -Ionen wurden von PVA-Opazil AM über den gesamten Konzentrationsbereich gut und fast konstant adsorbiert. PVP-Opazil AM adsorbierte Fe^{3+} -Ionen bei niedriger Konzentration nur geringfügig, jedoch erhöhte sich der adsorbierte Anteil mit zunehmender Konzentration. Bei hohem Ionenangebot adsorbierten PVP und PVA gleich. Die maximale Adsorption lag bei PVA und PVP bei 95 %. PVA-Perstab OA adsorbierte Eisenionen über den gesamten Konzentrationsbereich gut und konstant. PVP-Perstab OA adsorbierte bei niedriger Metallionenkonzentration keine Ionen. Mit steigender Konzentration erreichte der adsorbierte Anteil bei 40 mg/L ein Maximum (92 %). Die adsorbierte Menge fiel nicht unter

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

85 %. Die Unterschiede zwischen adsorbierter und zurückgehaltener Menge Fe^{3+} -Ionen waren groß. Bei PVP-Opazil AM, PVA-Opazil AM und PVP-Perstab OA wurden bei niedrigen Konzentrationen große Mengen Metallionen ausgewaschen. Mit zunehmender Konzentration verringerten sich die Unterschiede, doch wurden immer noch signifikante Mengen Fe^{3+} -Ionen desorbiert. Bei PVA-Perstab OA wurden bei niedriger Konzentration ebenfalls große Mengen Fe^{3+} -Ionen desorbiert. Mit zunehmender Konzentration wurden die desorbierten Mengen geringer. Ab 50 mg/L waren die Unterschiede sehr gering und es wurden kaum Fe^{3+} -Ionen ausgewaschen.

Mn^{2+} -Ionen wurden von Opazil AM- und Perstab OA-Komplexen geringer adsorbiert als Cu^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen. PVA-Opazil AM adsorbierte bei niedrigen Konzentrationen (10-20 mg/L) 80 % der angebotenen Mn^{2+} -Ionen. Mit steigender Konzentration sank bei PVP-Opazil AM war der adsorbierte Anteil von Manganionen bei 10 mg/L am höchsten (65 %). Die Adsorption war deutlich geringer als bei PVA-Opazil AM. Bei PVA-Perstab OA hatte der adsorbierte Anteil ebenfalls den Höchstwert bei 10 mg/L (85 %). PVP-Perstab OA adsorbierte ebenfalls bei 10 mg/L den höchsten Anteil (78 %) der Mn^{2+} -Ionen. Über den gesamten Konzentrationsbereich wurden jedoch weniger Metallionen adsorbiert als von PVA. Es wurden kaum Unterschiede zwischen adsorbierter und nicht desorbierbarer Menge festgestellt, d. h. es wurden kaum Manganionen desorbiert.

6.7 Adsorption und Desorption von Metallionen an Bentonit-ISP-Polymer-Komplexe

Tab. 85: Polymerkonzentration für maximale adsorbierte Menge Polymer

	Opazil AM	Perstab OA
Advantage S	0.50 g/L	0.50 g/L
Gafquat HS-100	4.68 g/L	4.01 g/L
Gafquat 734	5.00 g/L	4.37 g/L
Viviprint 300	3.75 g/L	4.37 g/L

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

6.7.1 Adsorption und Desorption von Cu^{2+} -Ionen an Bentonit-ISP-Polymer-Komplexe

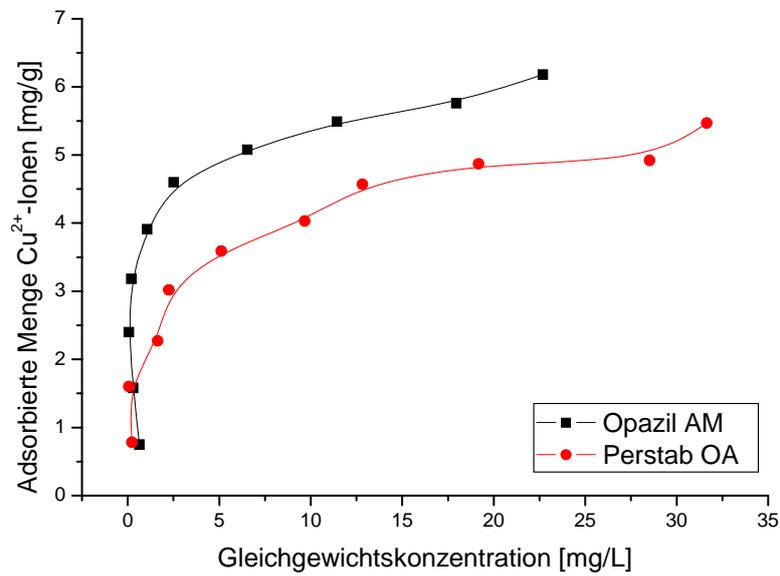


Abb. 74: Adsorptionsisothermen von Cu^{2+} -Ionen an Opazil AM/Advantage S und Perstab OA/Advantage S

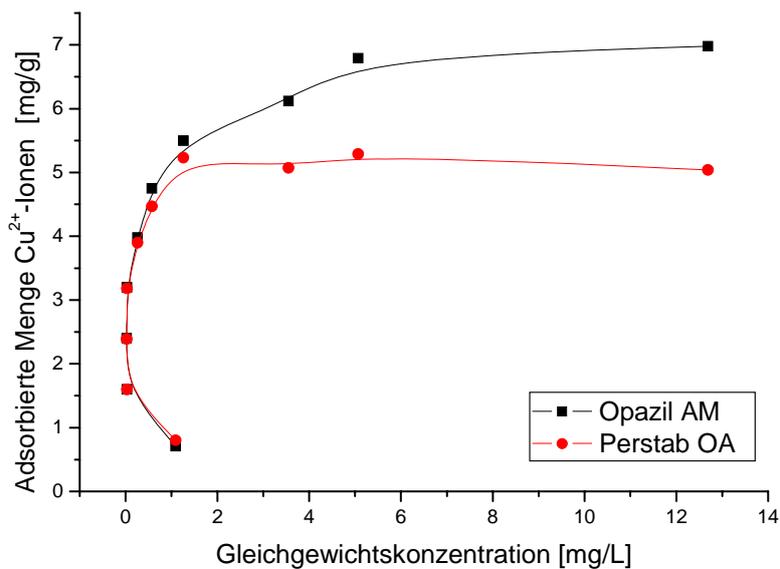


Abb. 75: Adsorptionsisothermen von Cu^{2+} -Ionen an Opazil AM/Viviprint 300 und Perstab OA/Viviprint 300

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

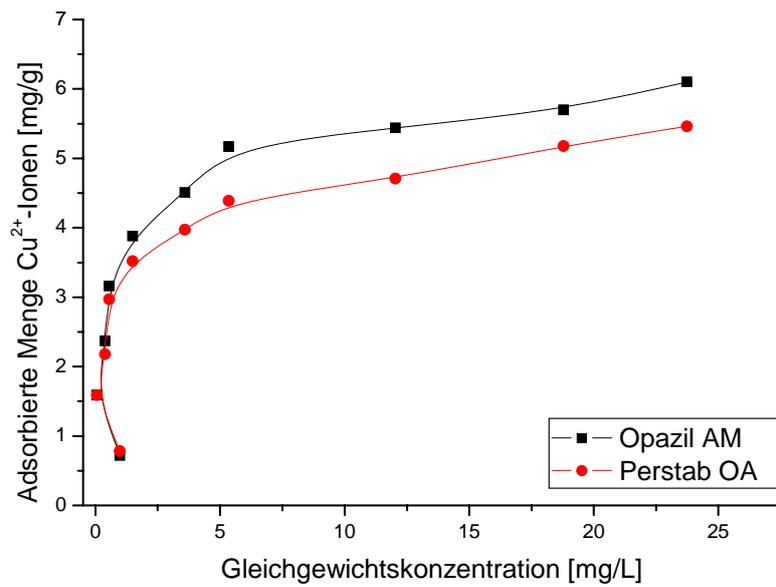


Abb. 76: Adsorptionsisothermen von Cu²⁺-Ionen an Opazil AM/Gafquat HS-100 und Perstab OA/Gafquat HS-100

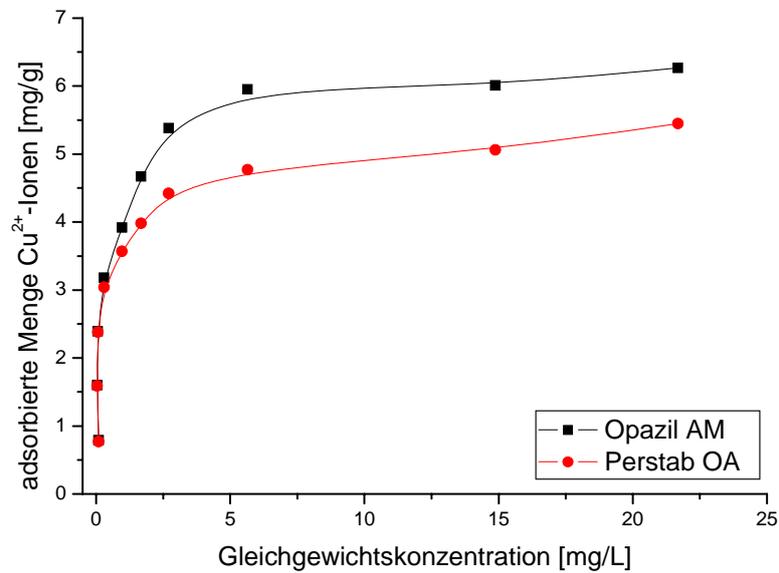


Abb. 77: Adsorptionsisothermen von Cu²⁺-Ionen an Opazil AM/Gafquat 734 und Perstab OA/Gafquat 734

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

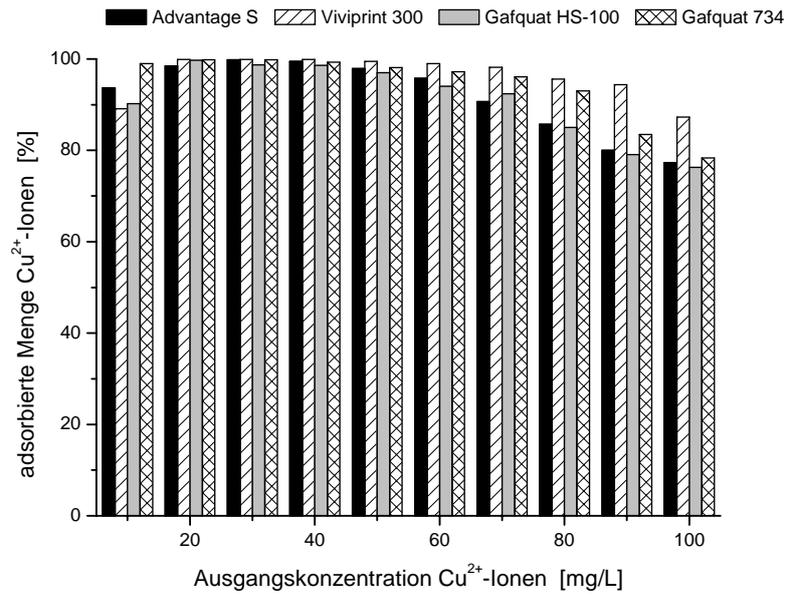


Abb. 78: Adsorbierte Mengen Cu²⁺-Ionen an Opazil AM-Polymer-Komplexe (in Prozent der zugegebenen Cu²⁺-Menge)

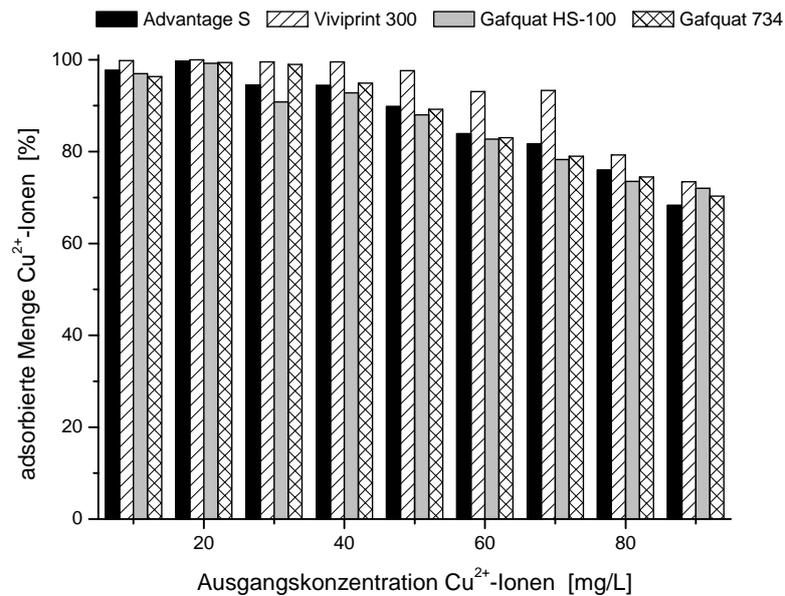


Abb. 79: Adsorbierte Mengen Cu²⁺-Ionen an Perstab OA-Polymer-Komplexe (in Prozent der zugegebenen Cu²⁺-Menge)

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

Tab. 86: Adsorbierte Menge Cu²⁺-Ionen an polymermodifiziertem Opazil AM¹⁾

Ausgangskonz. Cu ²⁺ [mg/L]	Advantage S [mg/g]	Viviprint 300 [mg/g]	Gafquat HS-100 [mg/g]	Gafquat 734 [mg/g]
10	0.75	0.71	0.72	0.79
20	1.58	1.60	1.59	1.60
30	2.40	2.40	2.37	2.39
40	3.18	3.20	3.16	3.18
50	3.91	3.98	3.88	3.92
60	4.60	4.75	4.51	4.67
70	5.08	5.50	5.17	5.38
80	5.49	6.12	5.44	5.95
90	5.76	6.79	5.70	6.01
100	6.18	6.98	6.10	6.27

¹⁾ Ausgangskonzentration bei max. Polymerkonzentration

Tab. 87: Zurückgehaltene Menge Cu²⁺-Ionen an polymermodifiziertem Opazil AM¹⁾

Ausgangskonz. Cu ²⁺ [mg/L]	Advantage S [mg/g]	Viviprint 300 [mg/g]	Gafquat HS-100 [mg/g]	Gafquat 734 [mg/g]
10	0.73	0.71	0.69	0.79
20	1.52	1.59	1.53	1.60
30	2.31	2.40	2.34	2.39
40	3.12	3.20	3.12	3.18
50	3.87	3.98	3.86	3.91
60	4.55	4.75	4.48	4.64
70	5.03	5.49	5.13	5.33
80	5.41	6.09	5.37	5.85
90	5.67	6.77	5.59	5.86
100	6.06	6.89	5.97	6.05

¹⁾ Ausgangskonzentration bei max. Polymerkonzentration

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

Tab. 88: Adsorbierte Menge Cu²⁺-Ionen an polymermodifiziertes Perstab OA¹⁾

Ausgangskonz. Cu ²⁺ [mg/L]	Advantage S [mg/g]	Viviprint 300 [mg/g]	Gafquat HS-100 [mg/g]	Gafquat 734 [mg/g]
10	0.78	0.80	0.78	0.77
20	1.60	1.60	1.59	1.59
30	2.27	2.39	2.18	2.38
40	3.02	3.18	2.97	3.04
50	3.59	3.90	3.52	3.57
60	4.03	4.47	3.97	3.98
70	4.57	5.23	4.39	4.42
80	4.87	5.07	4.71	4.77
90	4.92	5.29	5.18	5.06
100	5.47	5.04	5.46	5.45

¹⁾ Ausgangskonzentration bei max. Polymerkonzentration

Tab. 89: Zurückgehaltene Menge Cu²⁺-Ionen an polymermodifiziertes Perstab OA¹⁾

Ausgangskonz. Cu ²⁺ [mg/L]	Advantage S [mg/g]	Viviprint 300 [mg/g]	Gafquat HS-100 [mg/g]	Gafquat 734 [mg/g]
10	0.064	0.80	0.77	0.77
20	0.000	1.60	1.59	1.59
30	0.005	2.39	2.18	2.38
40	0.020	3.18	2.97	3.03
50	0.042	3.90	3.51	3.55
60	0.268	4.46	3.95	3.94
70	0.232	5.18	4.35	4.36
80	0.514	5.01	4.65	4.66
90	0.884	5.18	5.06	4.92
100	1.397	4.87	5.34	5.29

¹⁾ Ausgangskonzentration bei max. Polymerkonzentration

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

Die Adsorptionsisothermen mit allen Polymeren stiegen stark an und liefen in einen Sättigungsbereich. Alle Isothermen von Perstab OA verliefen unterhalb der Isothermen von Opazil AM.

Die adsorbierte Menge Cu^{2+} -Ionen an den Opazil AM-Polymer-Komplexen war nur geringfügig vom Polymer abhängig. Mit Viviprint 300 wurden 7.0 mg/g adsorbiert während bei Gafquat HS-100 6.1 mg/g Cu^{2+} -Ionen gebunden wurden. In allen Fällen wurden nur geringe Mengen Cu^{2+} -Ionen ausgewaschen.

Die Perstab OA-Polymer-Komplexe adsorbierten geringe Mengen Cu^{2+} -Ionen. (Advantage S maximal 5.5 mg/g und Viviprint 5.04 mg/g, Gafquat HS-100 und 734 5.46 mg/g und 5.45 mg/g).

Die maximalen zurückgehaltenen Mengen Kupferionen an Viviprint 300, Gafquat HS-100 und 734 an Perstab OA unterschieden sich nur geringfügig von den adsorbierten Mengen. Die an Advantage S adsorbierten Metallionen wurden dagegen weitgehend desorbiert (maximal 5.5 mg/g Cu^{2+} -Ionen, minimal 1.4 mg/g Metallionen).

6.7.2 Adsorption und Desorption von Fe^{3+} -Ionen an Bentonit-ISP-Polymer-Komplexe

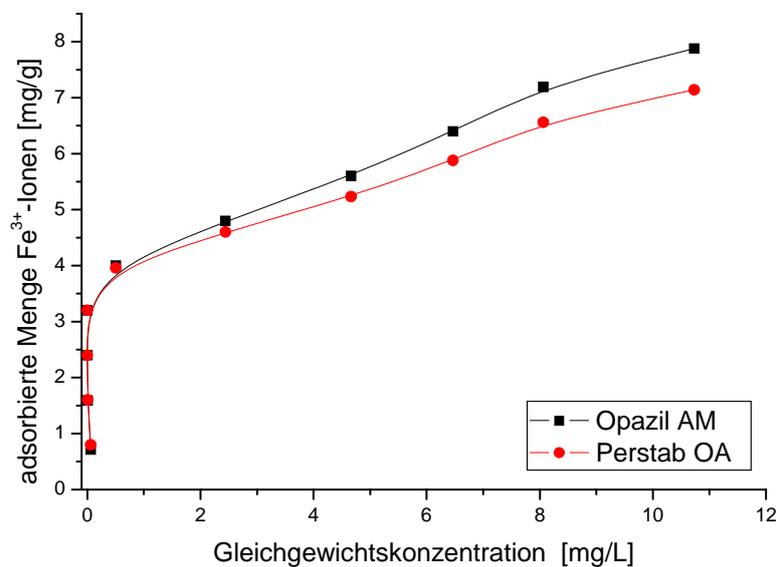


Abb. 80: Adsorptionsisothermen von Fe^{3+} -Ionen an Opazil AM/Viviprint 300 und Perstab OA/Viviprint 300

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

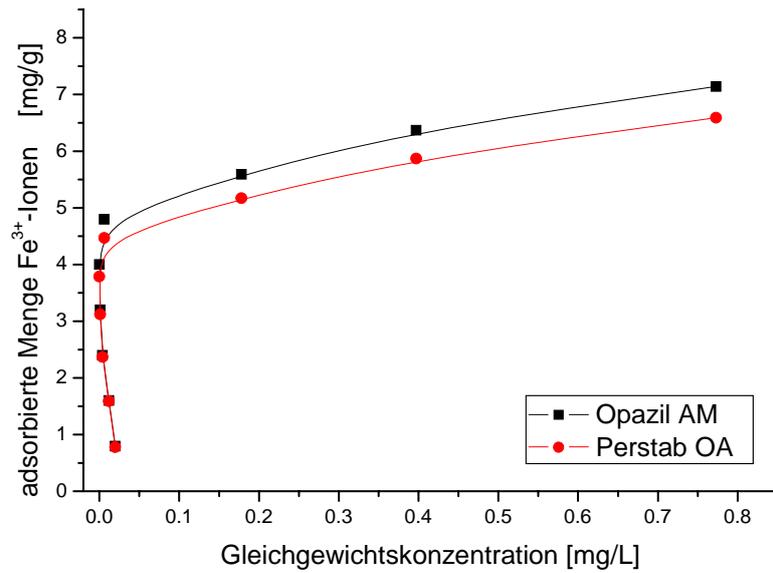


Abb. 81: Adsorptionsisothermen von Fe^{3+} -Ionen an Opazil AM/Gafquat 734 und Perstab OA/Gafquat 734

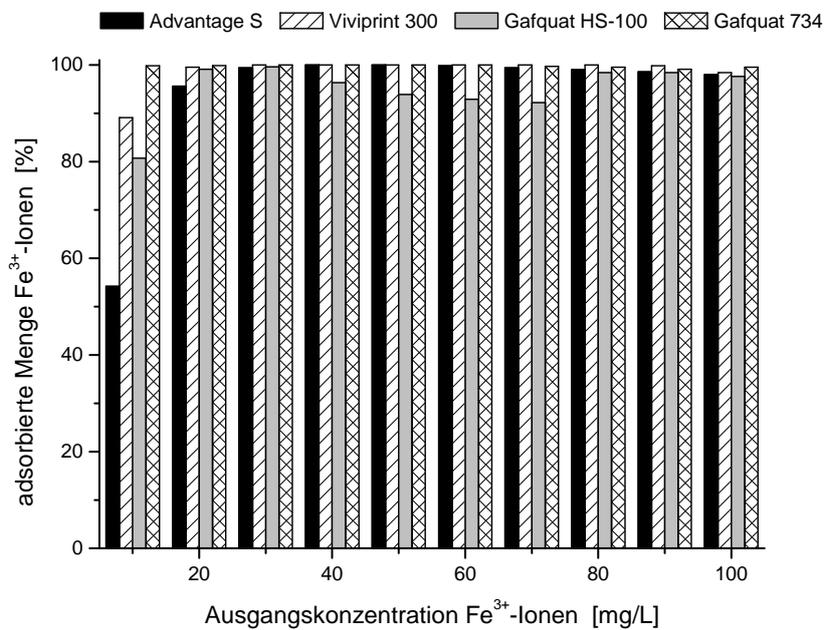


Abb. 82: Adsorbierte Mengen Fe^{3+} -Ionen an Opazil AM-Polymer-Komplexe (in Prozent der zugegebenen Fe^{3+} -Menge)

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

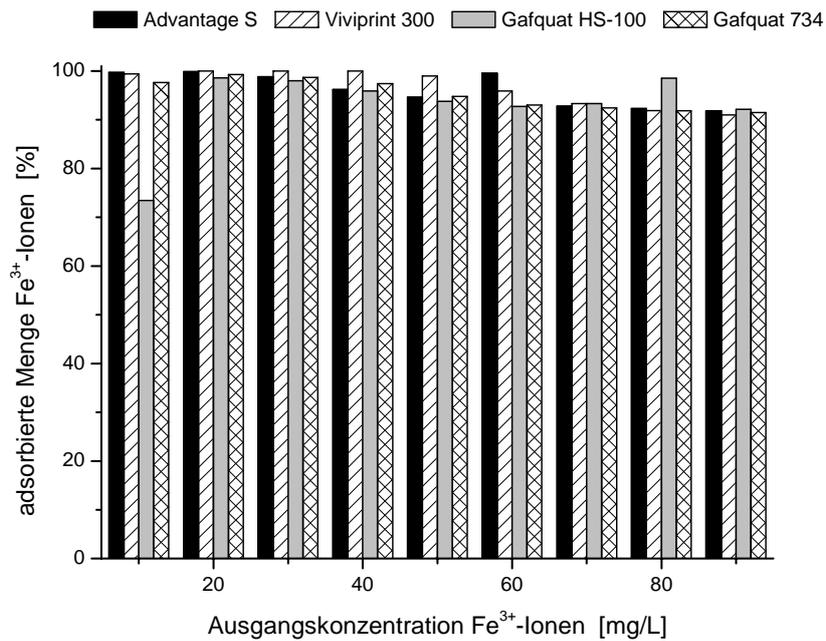


Abb. 83: Adsorbierte Mengen Fe³⁺-Ionen an Perstab OA-Polymer-Komplexe (in Prozent der zugegebenen Fe³⁺-Menge)

Tab. 90: Adsorbierte Menge Fe³⁺-Ionen an polymermodifiziertem Opazil AM¹⁾

Ausgangskonz. Fe ³⁺ [mg/L]	Advantage S [mg/g]	Viviprint 300 [mg/g]	Gafquat HS-100 [mg/g]	Gafquat 734 [mg/g]
10	0.43	0.71	0.65	0.80
20	1.53	1.59	1.59	1.60
30	2.39	2.40	2.39	2.40
40	3.20	3.20	3.08	3.20
50	4.00	4.00	3.76	4.00
60	4.79	4.80	4.46	4.80
70	5.57	5.60	5.16	5.59
80	6.34	6.40	6.30	6.37
90	7.10	7.19	7.08	7.14
100	7.84	7.88	7.81	7.96

¹⁾ Ausgangskonzentration bei max. Polymerkonzentration

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

Tab. 91: Zurückgehaltene Menge Fe³⁺-Ionen an polymermodifiziertem Opazil AM¹⁾

Ausgangskonz. Fe ³⁺ [mg/L]	Advantage S [mg/g]	Viviprint 300 [mg/g]	Gafquat HS-100 [mg/g]	Gafquat 734 [mg/g]
10	0.24	0.63	0.48	0.80
20	1.24	1.56	1.57	1.59
30	2.20	2.39	2.24	2.40
40	3.08	3.20	3.07	3.20
50	3.91	4.00	3.75	4.00
60	4.75	4.80	4.45	4.80
70	5.56	5.60	5.15	5.58
80	6.33	6.40	6.29	6.36
90	7.09	7.18	7.07	7.13
100	7.84	7.86	7.80	7.95

¹⁾ Ausgangskonzentration bei max. Polymerkonzentration

Tab. 92: Adsorbierte Menge Fe³⁺-Ionen an polymermodifiziertem Perstab OA¹⁾

Ausgangskonz. Fe ³⁺ [mg/L]	Advantage S [mg/g]	Viviprint 300 [mg/g]	Gafquat HS-100 [mg/g]	Gafquat 734 [mg/g]
10	0.80	0.80	0.59	0.78
20	1.60	1.60	1.58	1.59
30	2.37	2.40	2.35	2.37
40	3.08	3.20	3.07	3.12
50	3.78	3.96	3.75	3.79
60	4.78	4.60	4.45	4.47
70	5.20	5.23	5.23	5.17
80	5.90	5.88	6.30	5.87
90	6.61	6.56	6.63	6.59
100	7.80	7.14	7.81	7.30

¹⁾ Ausgangskonzentration bei max. Polymerkonzentration

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

Tab. 93: Zurückgehaltene Menge Fe^{3+} -Ionen an polymermodifiziertem Perstab OA¹⁾

Ausgangskonz. Fe^{3+} [mg/L]	Advantage S [mg/g]	Viviprint 300 [mg/g]	Gafquat HS-100 [mg/g]	Gafquat 734 [mg/g]
10	0.79	0.80	0.30	0.78
20	1.59	1.60	1.56	1.58
30	2.37	2.40	2.35	2.36
40	3.08	3.20	3.07	3.10
50	3.78	3.96	3.75	3.77
60	4.76	4.60	4.44	4.43
70	5.19	5.20	5.20	5.13
80	5.89	5.84	6.29	5.83
90	6.59	6.51	6.61	6.54
100	7.78	7.09	7.80	7.24

¹⁾ Ausgangskonzentration bei max. Polymerkonzentration

Eisenionen wurden von den Opazil AM-Polymer-Komplexen über den gesamten Konzentrationsbereich (10-100 mg/L) gut adsorbiert und es wurden nur geringe Mengen Metallionen desorbiert.

Bei den Perstab OA-Polymer-Komplexen wurden Fe^{3+} -Ionen über den gesamten Konzentrationsbereich sehr gut adsorbiert. Lediglich bei Gafquat HS-100 wurden zunächst nur 70 % der Fe^{3+} -Ionen adsorbiert. Der Anteil der adsorbierten Fe^{3+} -Menge fiel bei allen vier Polymeren mit steigender Konzentration leicht ab. Die maximal adsorbierten und zurückgehaltenen Fe^{3+} -Ionenmengen unterschieden sich nur leicht voneinander.

6.7.3 Adsorption und Desorption von Mn^{2+} -Ionen an Bentonit-ISP-Polymer-Komplexe

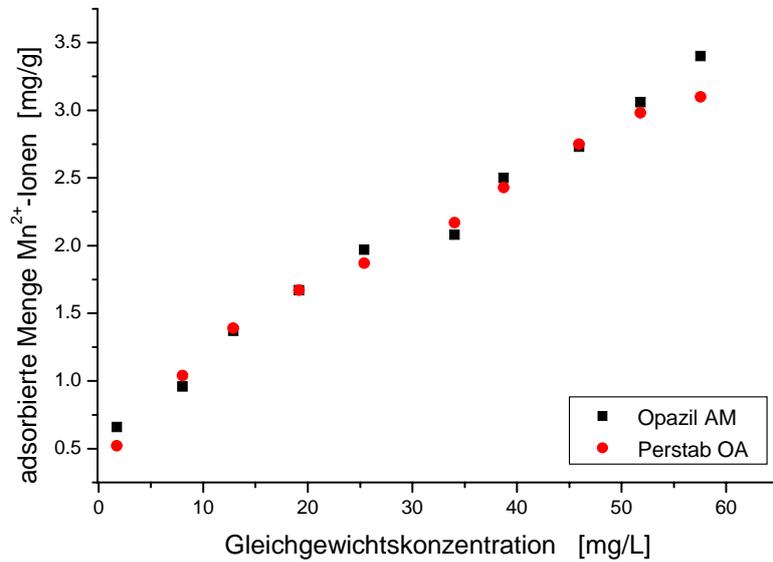


Abb. 84: Adsorptionsisothermen von Mn^{2+} -Ionen an Opazil AM/Advantage S und Perstab OA/Advantage S

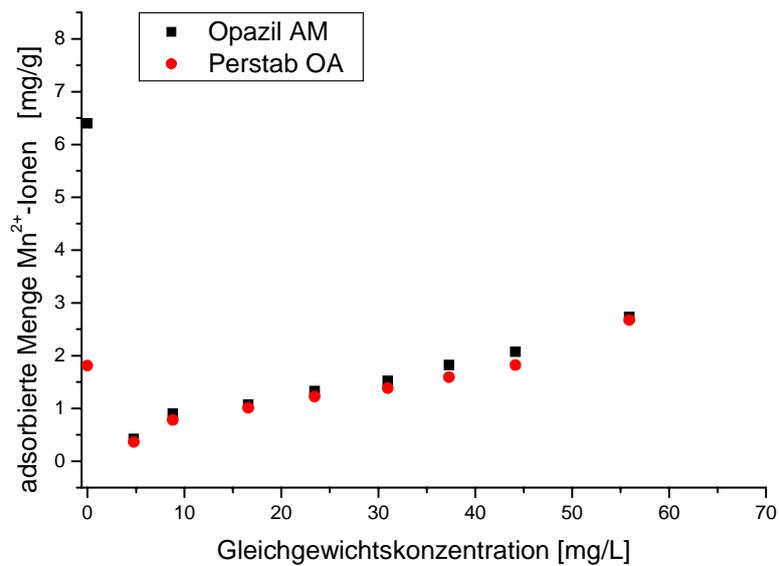


Abb. 85: Adsorptionsisothermen von Mn^{2+} -Ionen an Opazil AM/Viviprint 300 und Perstab OA/Viviprint 300

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

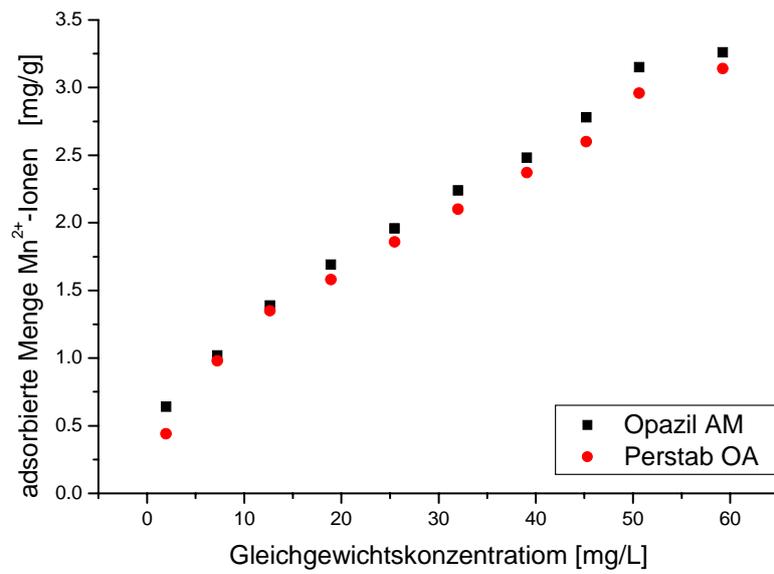


Abb. 86: Adsorptionsisothermen von Mn²⁺-Ionen an Opazil AM/Gafquat HS-100 und Perstab OA/Gafquat HS-100

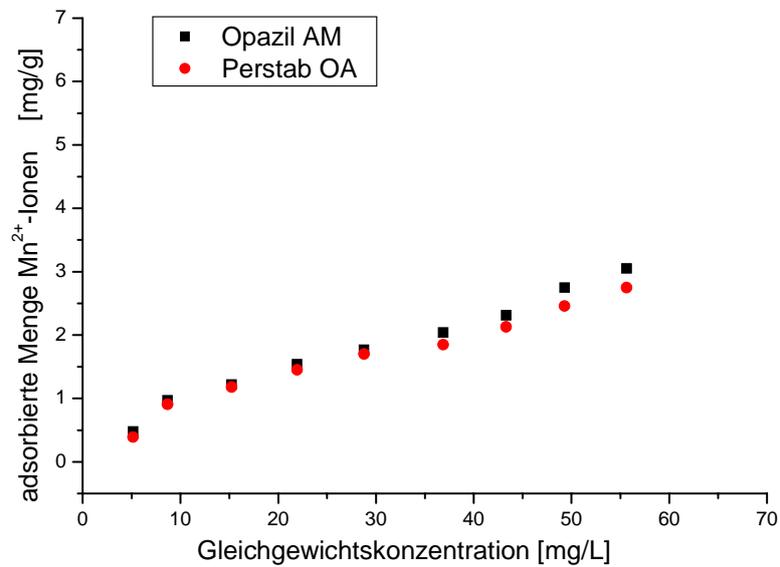


Abb. 87: Adsorptionsisothermen von Mn²⁺-Ionen an Opazil AM/Gafquat 734 und Perstab OA/Gafquat 734

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

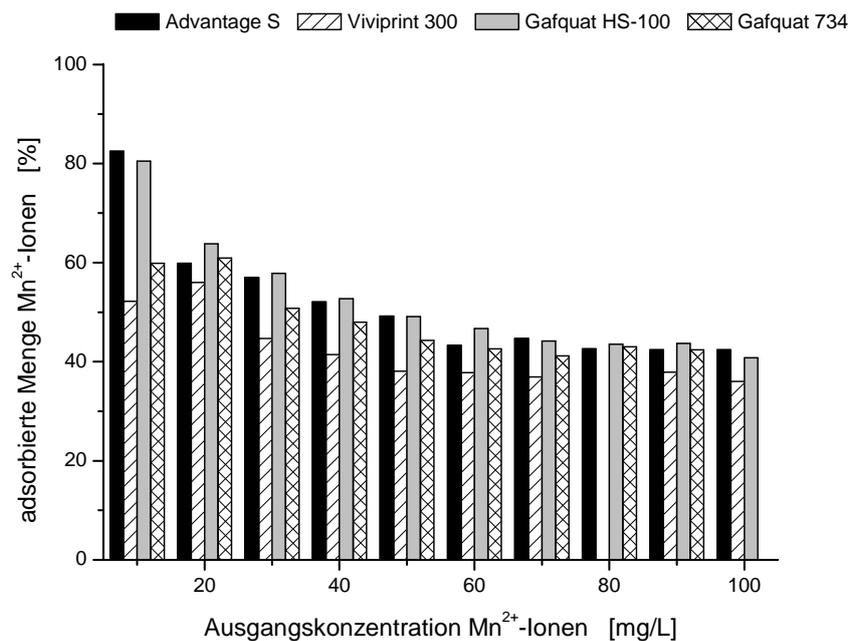


Abb. 88: Adsorbierte Mengen Mn²⁺-Ionen an Opazil AM-Polymer-Komplexe (in Prozent der zugegebenen Mn²⁺-Menge)

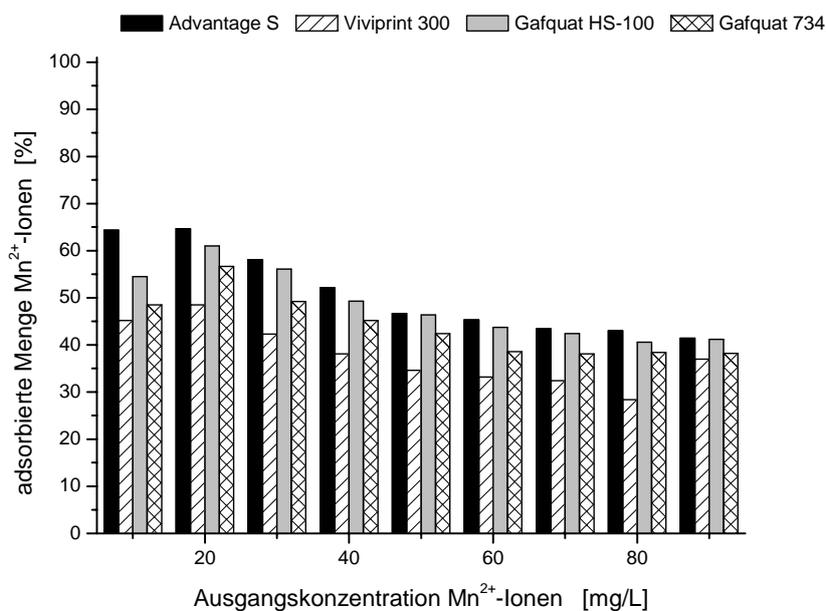


Abb. 89: Adsorbierte Mengen Mn²⁺-Ionen an Perstab OA-Polymer-Komplexe (in Prozent der zugegebenen Mn²⁺-Menge)

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

Tab. 94: Adsorbierte Menge Mn^{2+} -Ionen an polymermodifiziertem Opazil AM¹⁾

Ausgangskonz. Mn^{2+} [mg/L]	Advantage S [mg/g]	Viviprint 300 [mg/g]	Gafquat HS-100 [mg/g]	Gafquat 734 [mg/g]
10	0.66	0.42	0.64	0.48
20	0.96	0.90	1.02	0.97
30	1.37	1.07	1.39	1.22
40	1.67	1.33	1.69	1.54
50	1.97	1.52	1.96	1.77
60	2.08	1.82	2.24	2.04
70	2.50	2.07	2.48	2.31
80	2.73	6.40	2.78	2.75
90	3.06	2.73	3.15	3.05
100	3.40	2.88	3.26	-

¹⁾ Ausgangskonzentration bei max. Polymerkonzentration

Tab. 95: Zurückgehaltene Menge Mn^{2+} -Ionen an polymermodifiziertem Opazil AM

Ausgangskonz. Mn^{2+} [mg/L]	Advantage S [mg/g]	Viviprint 300 [mg/g]	Gafquat HS-100 [mg/g]	Gafquat 734 [mg/g]
10	0.62	0.36	0.63	0.43
20	0.89	0.80	0.98	0.88
30	1.30	0.90	1.30	1.05
40	1.55	1.09	1.55	1.35
50	1.85	1.19	1.82	1.57
60	1.89	1.43	2.09	1.82
70	2.31	1.64	2.24	1.93
80	2.49	5.93	2.53	2.39
90	2.73	1.97	2.87	2.67
100	3.01	2.17	2.80	-

¹⁾ Ausgangskonzentration bei max. Polymerkonzentration

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

Tab. 96: Adsorbierte Menge Mn^{2+} -Ionen an polymermodifiziertem Perstab OA

Ausgangskonz. Mn^{2+} [mg/L]	Advantage S [mg/g]	Viviprint 300 [mg/g]	Gafquat HS-100 [mg/g]	Gafquat 734 [mg/g]
10	0.52	0.36	0.44	0.48
20	1.04	0.78	0.98	0.97
30	1.39	1.01	1.35	1.22
40	1.67	1.22	1.58	1.54
50	1.87	1.38	1.86	1.77
60	2.17	1.59	2.10	2.04
70	2.43	1.82	2.37	2.31
80	2.75	1.81	2.60	2.75
90	2.98	2.67	2.96	3.05
100	3.10	-	3.14	-

¹⁾ Ausgangskonzentration bei max. Polymerkonzentration

Tab. 97: Zurückgehaltene Menge Mn^{2+} -Ionen an polymermodifiziertem Perstab OA

Ausgangskonz. Mn^{2+} [mg/L]	Advantage S [mg/g]	Viviprint 300 [mg/g]	Gafquat HS-100 [mg/g]	Gafquat 734 [mg/g]
10	0.50	0.31	0.40	0.43
20	1.01	0.66	0.94	0.88
30	1.32	0.91	1.28	1.05
40	1.60	1.05	1.43	1.35
50	1.74	1.10	1.69	1.57
60	2.07	1.17	1.86	1.82
70	2.30	1.53	2.20	1.93
80	2.49	1.40	2.31	2.39
90	2.69	2.24	2.65	2.67
100	2.87	-	2.77	-

¹⁾ Ausgangskonzentration bei max. Polymerkonzentration

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

Die Adsorptionsisothermen von Mn^{2+} -Ionen an allen Polymerkomplexen stiegen linear an und erreichten keinen Sättigungsbereich. Die Isothermen von Opazil AM und Perstab OA waren sehr ähnlich und verliefen nahezu übereinander. Bei niedrigen Metallionenkonzentrationen adsorbierten Opazil AM/Advantage S und Opazil AM/Gafquat HS-100 80 % der angebotenen Mn^{2+} -Ionen. Mit steigender Konzentration fiel die adsorbierte Menge auf 50 % ab. Viviprint 300 adsorbierte zwischen 50 % und 40 % der angebotenen Mn^{2+} -Ionen.

Die Mn^{2+} -Ionen wurden zu einem gewissen Anteil ausgewaschen. Opazil AM/Viviprint 300 adsorbierte maximal 2.88 mg/g Mn^{2+} -Ionen, 2.17 mg/g verblieben nach dem Auswaschen.

Perstab OA/Advantage S und Perstab OA/Gafquat HS-100 adsorbierten über den gesamten Konzentrationsbereich mehr Metallionen als Viviprint 300 und Gafquat 734, aber immer weniger als die Opazil AM-Derivate. Gafquat HS-100 adsorbierte maximal 3.14 mg/g Mn^{2+} -Ionen. Nach der Desorption verblieben noch 2.77 mg/g am Adsorbens.

6.8 Multielementanalyse

6.8.1 Luvitec-Bentonite

Für die Untersuchung der simultanen Adsorption mehrerer Metallionen an Luvitec-Bentonit wurden jeweils 250 mg Bentonit eingewogen und mit 20 mL einer Luvitec-Stammlösung (43.75 g/L) versetzt. Nach einer Equilibrierungszeit von 20 h wurden die Proben zentrifugiert und die überstehende Polymerlösung entfernt. Anschließend wurden 10 mL von jeweils vier unterschiedlichen Metallsalzlösungen (Ca^{2+} -, Cu^{2+} -, Fe^{3+} - und Mn^{2+} -Ionen) in Konzentrationen von 10, 50 und 100 mg/L zugegeben. Nach zwanzigstündigen Schütteln wurde der Überstand entfernt, die Proben wurden in 20 mL dest. Wasser redispergiert und erneut 20 h geschüttelt. Der Metallionengehalt in den Überständen wurde mit ICP gemessen. In einer zweiten Versuchsreihe wurden jeweils 1000 mg Bentonit eingewogen, mit 20 mL Luvitec-Stammlösung versetzt, bevor die Metallionenadsorption durchgeführt wurde.

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

Tab. 98: Adsorbierte und zurückgehaltene Mengen Cu²⁺-Ionen an Luvitec-Opazil AM (in Gegenwart gleicher Konzentrationen von Cu²⁺-, Fe³⁺- und Mn²⁺-Ionen)

Ausgangskonz. * [mg/L]	Opazil AM 250 mg			Opazil AM 1000 mg		
	ads. Menge [mg/g]	[%]	zurückgehaltene Menge [mg/g]	ads. Menge [mg/g]	[%]	zurückgehaltene Menge [mg/g]
2.5	0.39	97	0.39	0.1	100	0.1
12.5	1.14	57	0.87	0.5	100	0.5
25	0	0	0	1.0	99	1.0

* der einzelnen Metallionen

Tab. 99: Adsorbierte und zurückgehaltene Mengen Fe³⁺-Ionen an Luvitec-Opazil AM (in Gegenwart gleicher Konzentrationen von Cu²⁺-, Fe³⁺- und Mn²⁺-Ionen)

Ausgangskonz. * [mg/L]	Opazil AM 250 mg			Opazil AM 1000 mg		
	ads. Menge [mg/g]	[%]	zurückgehaltene Menge [mg/g]	ads. Menge [mg/g]	[%]	zurückgehaltene Menge [mg/g]
2.5	0.38	93	0.37	0.06	60	0
12.5	1.42	71	0.72	0.5	100	0.49
25	2.08	52	1.02	1.0	100	0.99

* der einzelnen Metallionen

Tab. 100: Adsorbierte und zurückgehaltene Mengen Mn²⁺-Ionen an Luvitec-Opazil AM (in Gegenwart gleicher Konzentrationen von Cu²⁺-, Fe³⁺- und Mn²⁺-Ionen)

Ausgangskonz. * [mg/L]	Opazil AM 250 mg			Opazil AM 1000 mg		
	ads. Menge [mg/g]	[%]	zurückgehaltene Menge [mg/g]	ads. Menge [mg/g]	[%]	zurückgehaltene Menge [mg/g]
2.5	0.2	100	0.2	0.1	100	0.1
12.5	0.23	22	0.14	0.5	99	0.49
25	0	0	0	0.46	46	0.35

* der einzelnen Metallionen

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

Tab. 101: Adsorbierte und zurückgehaltene Mengen Cu^{2+} -Ionen an Luvitec-Perstab OA (in Gegenwart gleicher Konzentrationen von Cu^{2+} -, Fe^{3+} - und Mn^{2+} -Ionen)

Ausgangskonz.* [mg/L]	Perstab OA 250 mg			Perstab OA 1000 mg		
	ads. Menge [mg/g]	[%]	zurückgehaltene Menge [mg/g]	ads. Menge [mg/g]	[%]	zurückgehaltene Menge [mg/g]
2.5	0.4	98	0.4	0.1	99	0.1
12.5	0.53	27	0.45	0.49	98	0.49
25	0.32	0	0.18	0.98	97	0.95

* der einzelnen Metallionen

Tab. 102: Adsorbierte und zurückgehaltene Mengen Fe^{3+} -Ionen an Luvitec-Perstab OA (in Gegenwart gleicher Konzentrationen von Cu^{2+} -, Fe^{3+} - und Mn^{2+} -Ionen)

Ausgangskonz.* [mg/L]	Perstab OA 250 mg			Perstab OA 1000 mg		
	ads. Menge [mg/g]	[%]	zurückgehaltene Menge [mg/g]	ads. Menge [mg/g]	[%]	zurückgehaltene Menge [mg/g]
2.5	0.37	93	0.37	0.09	86	0.08
12.5	0.67	34	0	0.48	96	0.48
25	1.92	48	0	0.71	71	0.45

* der einzelnen Metallionen

Tab. 103: Adsorbierte und zurückgehaltene Mengen Mn^{2+} -Ionen an Luvitec-Perstab OA (in Gegenwart gleicher Konzentrationen von Cu^{2+} -, Fe^{3+} - und Mn^{2+} -Ionen)

Ausgangskonz.* [mg/L]	Perstab OA 250 mg			Perstab OA 1000 mg		
	ads. Menge [mg/g]	[%]	zurückgehaltene Menge [mg/g]	ads. Menge [mg/g]	[%]	zurückgehaltene Menge [mg/g]
2.5	0.4	100	0.4	0.1	100	0.1
12.5	0.32	16	0.19	0.48	96	0.48
25	0.16	4	0	0.4	0	0.29

* der einzelnen Metallionen

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

Calciumionen wurden bei der Auswertung nicht berücksichtigt. Anhand der ICP-Messung konnte aber gezeigt werden, dass keine Calciumionen adsorbiert wurden. Somit reagierte der Komplexbildner nicht mit den Ionen, die für die Wasserhärte verantwortlich sind, sondern in erster Linie mit den Schwermetallionen.

Bei niedrigen Konzentrationen wurden alle drei Metallionen vom Luvitec-Bentonit-Komplex gut adsorbiert (96-100 %). Mit steigender Konzentration verringerte sich der adsorbierte Anteil (in %) stark. Bei höchster Ausgangskonzentration wurden beim Polymer-Opazil-Komplex nur noch Eisenionen adsorbiert (26 %). Die Luvitec-Perstab-Komplexe adsorbierten bei niedriger Konzentration ebenfalls alle drei Metallionen sehr gut (95-100 %). Mit zunehmender Konzentration sank der adsorbierte Anteil (in %) stark auf 4-8 %. Am besten wurden Eisenionen adsorbiert. Während der Desorption wurden große Mengen Metallionen ausgewaschen, vor allem bei den Perstab-Derivaten.

Wenn statt 250 mg Bentonit 1000 mg eingesetzt worden waren, war der Anteil der adsorbierten Fe^{3+} -Ionen deutlich niedriger, allerdings fiel der adsorbierte Anteil nicht unter 60 % (93 % bei 250 mg und 60 % bei 1000 mg Luvitec-Opazil-Komplexen. Cu^{2+} - und Mn^{2+} -Ionen wurden sehr gut adsorbiert. Perstab OA adsorbierte keine Mn^{2+} -Ionen. Metallionen wurden von beiden Polymer-Bentonit-Komplexen während der Desorption ausgewaschen.

Tab. 104: Adsorbierte und zurückgehaltene Mengen Metallionen an Luvitec-Opazil AM

Multielementanalyse			Einzelmessungen		
Ausgangskonz. [mg/L]	ads. Menge [mg/g]	zurückgeh. Menge [mg/g]	Ausgangskonz. [mg/L]	ads. Menge [mg/g]	zurückgeh. Menge [mg/g]
Cu^{2+} -Ionen					
12.5	0.39	0.39	10	0.78	0.76
25	0	0	20	1.60	1.60
Fe^{3+} -Ionen					
12.5	0.38	0.37	10	0.62	0.52
25	2.08	1.02	20	1.36	1.25
Mn^{2+} -Ionen					
12.5	0.2	0.2	10	0.79	0.76
25	0	0	20	1.55	1.54

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

Tab. 105: Adsorbierte und zurückgehaltene Mengen Metallionen an Luvitec-Perstab OA

Multielementanalyse			Einzelmessungen		
Ausgangskonz. [mg/L]	ads. Menge [mg/g]	zurückgeh. Menge [mg/g]	Ausgangskonz. [mg/L]	ads. Menge [mg/g]	zurückgeh. Menge [mg/g]
Cu²⁺-Ionen					
12.5	0.4	0.4	10	0.79	0.78
25	0.32	0.18	20	1.60	1.60
Fe³⁺-Ionen					
12.5	0.37	0.37	10	0.70	0.60
25	1.92	0	20	1.46	1.44
Mn²⁺-Ionen					
12.5	0.4	0	10	0.79	0.73
25	0.16	0	20	1.12	0.97

Cu²⁺- und Mn²⁺-Ionen wurden in geringeren Mengen bei der Multielementanalyse von Luvitec-Opazil adsorbiert als bei den Einzelmessungen. Es wurden nahezu keine Metallionen desorbiert. Fe³⁺-Ionen wurden bei der Ausgangskonzentration von 25 mg/L in Gegenwart der anderen Elemente besser adsorbiert als bei den Einzelmessungen. Bei der Desorption der Proben der Multielementanalyse wurden bei der Konzentration von 25 mg/L große Mengen Fe³⁺-Ionen ausgewaschen (adsorbierte Menge: 2.08 mg/g, zurückgehaltene Menge: 1.02 mg/g). Bei den Einzelmessungen war die zurückgehaltene Menge größer.

Luvitec-Perstab adsorbierte Cu²⁺, Fe³⁺- und Mn²⁺-Ionen simultan in einigen Fällen besser als bei den Einzelmessungen, doch wurden bei der Multielementanalyse größere Mengen Cu²⁺- und Mn²⁺-Ionen ausgewaschen. Fe³⁺-Ionen wurden bei der Ausgangskonzentration von 25 mg/L bei der Multielementanalyse deutlich besser adsorbiert (1.92 mg/g), aber vollständig desorbiert.

Mit wenigen Ausnahmen wurden in der Multielementanalyse Cu²⁺- und Fe³⁺-Ionen ähnlich gut adsorbiert, aber weniger als bei den Einzelmessungen.

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

6.8.2 PEI-Acetat (pH 9)-Bentonite

Es wurden 250 mg Proben des modifizierten Bentonits eingewogen und jeweils 10 mL von vier Metallsalzlösungen (Cu^{2+} -, Fe^{3+} -, Ca^{2+} - und Mn^{2+} -Ionen) in verschiedenen Konzentrationen (jeweils 10, 50, 100 mg/L) zugegeben. Nach zwanzigstündigen Schütteln wurde der Überstand entfernt, die Proben wurden in 20 mL dest. Wasser redispergiert und erneut 20 h geschüttelt, zentrifugiert und vom Überstand filtriert. Der Metallionengehalt in den Überständen wurde mit ICP gemessen. In einer zweiten Versuchsreihe wurden statt 250 mg Bentonit, 1000 mg eingewogen.

Tab. 106: Adsorbierte und zurückgehaltene Mengen Cu^{2+} -Ionen an PEI-Acetat-Opazil AM (in Gegenwart gleicher Konzentrationen von Cu^{2+} -, Fe^{3+} -, Mn^{2+} -Ionen)

Ausgangskonz. * [mg/L]	Opazil AM (250 mg)			Opazil AM (1000 mg)		
	ads. Menge [mg/g]	[%]	zurückgehaltene Menge [mg/g]	ads. Menge [mg/g]	[%]	zurückgehaltene Menge [mg/g]
2.5	0.36	89	0.35	0.09	84	0.09
12.5	1.76	88	1.75	0.46	91	0.45
25	3.44	86	3.43	0.92	91	0.90

* der einzelnen Metallionen

Tab. 107: Adsorbierte und zurückgehaltene Mengen Fe^{3+} -Ionen an PEI-Acetat-Opazil AM (in Gegenwart gleicher Konzentrationen von Cu^{2+} -, Fe^{3+} -, Mn^{2+} -Ionen)

Ausgangskonz. * [mg/L]	Opazil AM (250 mg)			Opazil AM (1000 mg)		
	ads. Menge [mg/g]	[%]	zurückgehaltene Menge [mg/g]	ads. Menge [mg/g]	[%]	zurückgehaltene Menge [mg/g]
2.5	0.31	76	0.30	0.04	88	0.03
12.5	1.55	77	1.52	0.40	80	0.39
25	3.06	76	3.00	0.83	83	0.80

* der einzelnen Metallionen

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

Tab. 108: Adsorbierte und zurückgehaltene Mengen Mn^{2+} -Ionen an PEI-Acetat-Opazil AM (in Gegenwart gleicher Konzentrationen von Cu^{2+} -, Fe^{3+} -, Mn^{2+} -Ionen)

Ausgangskonz. * [mg/L]	Opazil AM (250 mg)			Opazil AM (1000 mg)		
	ads. Menge [mg/g]	[%]	zurückgehaltene Menge [mg/g]	ads. Menge [mg/g]	[%]	zurückgehaltene Menge [mg/g]
2.5	0.03	8	0.03	0.02	18	0.01
12.5	0.08	4	0.05	0.06	12	0.04
25	0	0	0	0.12	12	0.10

* der einzelnen Metallionen

Tab. 109: Adsorbierte und zurückgehaltene Mengen Cu^{2+} -Ionen an PEI-Acetat-Perstab OA (in Gegenwart gleicher Konzentrationen von Cu^{2+} -, Fe^{3+} -, Mn^{2+} -Ionen)

Ausgangskonz. * [mg/L]	Perstab OA (250 mg)			Perstab OA (1000 mg)		
	ads. Menge [mg/g]	[%]	zurückgehaltene Menge [mg/g]	ads. Menge [mg/g]	[%]	zurückgehaltene Menge [mg/g]
2.5	0.37	91	0.36	0.09	88	0.09
12.5	1.91	96	1.90	0.48	96	0.47
25	3.70	93	3.70	0.96	96	0.95

* der einzelnen Metallionen

Tab. 110: Adsorbierte und zurückgehaltene Mengen Fe^{3+} -Ionen an PEI-Acetat-Perstab OA (in Gegenwart gleicher Konzentrationen von Cu^{2+} -, Fe^{3+} -, Mn^{2+} -Ionen)

Ausgangskonz. * [mg/L]	Perstab OA (250 mg)			Perstab OA (1000 mg)		
	ads. Menge [mg/g]	[%]	zurückgehaltene Menge [mg/g]	ads. Menge [mg/g]	[%]	zurückgehaltene Menge [mg/g]
2.5	0.34	83	0.32	0.06	59	0.05
12.5	1.55	77	1.50	0.43	87	0.42
25	3.05	76	3.00	0.81	80	0.79

* der einzelnen Metallionen

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

Tab. 111: Adsorbierte und zurückgehaltene Mengen Mn^{2+} -Ionen an PEI-Acetat-Perstab OA (in Gegenwart gleicher Konzentrationen von Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} -Ionen)

Ausgangskonz. * [mg/L]	Perstab OA (250 mg)			Perstab OA (1000 mg)		
	ads. Menge [mg/g]	[%]	zurückgehaltene Menge [mg/g]	ads. Menge [mg/g]	[%]	zurückgehaltene Menge [mg/g]
2.5	0.07	18	0.07	0.06	56	0.06
12.5	0.08	4	0.07	0.08	16	0.06
25	0	0	0	0.08	8	0.05

* der einzelnen Metallionen

Die Bentonit-PEI-Acetat-Komplexe, bei pH = 9 hergestellt, komplexierten Cu^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen gut. Manganionen wurden nur geringfügig adsorbiert. Calciumionen wurden bei der Auswertung nicht berücksichtigt. Anhand der ICP-Messung konnte gezeigt werden, dass keine Calciumionen adsorbiert wurden. Wurden bei dem Luvitec-Bentonit-Kompositen die Mn^{2+} -Ionen in Gegenwart der anderen Metallionen gut adsorbiert, banden PEI-Acetat-Derivate nur geringe Mengen Mn^{2+} -Ionen. Der Unterschied zwischen Opazil AM und Perstab OA fiel nur sehr gering aus und lag innerhalb der Messgenauigkeit der ICP. Während der Desorption wurden kaum Metallionen ausgewaschen.

Wurde mehr Bentonit eingesetzt, so wurde eine niedrigere Gleichgewichtskonzentration gemessen, d. h. man beobachtete eine geringere Adsorption (in mg/g) bei gleicher Ausgangskonzentration. Bleibt der adsorbierte Anteil (in %) jedoch gleich, müssen die Adsorptionsisothermen in diesem Konzentrationsbereich linear verlaufen.

Manganionen wurden besser komplexiert, wenn 1000 mg Bentonit eingesetzt werden, allerdings stieg die Adsorption bei Opazil AM nicht über 20 %. Bei Perstab OA wurden 55 % der Manganionen adsorbiert, doch sank mit steigender Konzentration die adsorbierte Menge unter 10 %. Auch fand hier so gut wie keine Desorption statt.

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

Tab. 112: Adsorbierte und zurückgehaltene Mengen Metallionen an PEI-Acetat-Opazil AM

Multielementanalyse			Einzelmessungen		
Ausgangskonz. [mg/L]	ads. Menge [mg/L]	zurückgeh. Menge [mg/L]	Ausgangskonz. [mg/L]	ads. Menge [mg/L]	zurückgeh. Menge [mg/L]
Cu²⁺-Ionen					
12.5	0.36	0.35	10	0.79	0.77
25	3.44	3.43	20	1.58	1.56
Fe³⁺-Ionen					
12.5	0.31	0.30	10	0.78	0.59
25	3.06	3.00	20	1.60	1.29
Mn²⁺-Ionen					
12.5	0.03	0.03	10	0.70	0.64
25	0	0	20	1.27	1.16

Tab. 113: Adsorbierte und zurückgehaltene Mengen Metallionen an PEI-Acetat-Perstab OA

Multielementanalyse			Einzelmessungen		
Ausgangskonz. [mg/L]	ads. Menge [mg/L]	zurückgeh. Menge [mg/L]	Ausgangskonz. [mg/L]	ads. Menge [mg/L]	zurückgeh. Menge [mg/L]
Cu²⁺-Ionen					
12.5	0.37	0.36	10	0.72	0.70
25	3.70	3.70	20	1.60	1.58
Fe³⁺-Ionen					
12.5	0.34	0.32	10	0.77	0.76
25	3.05	3.00	20	1.54	1.53
Mn²⁺-Ionen					
12.5	0.07	0.07	10	0.21	0.19
25	0	0	20	0.01	0.01

Cu²⁺- und Fe³⁺-Ionen wurden bei der Ausgangskonzentration von 12.5 mg/L deutlich schlechter von PEI-Acetat-Opazil adsorbiert als bei den Einzelmessungen. Erst bei einer Ausgangskonzentration von 25 mg/L kam es zu einer besseren Adsorption der Metallionen.

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

Die Unterschiede zwischen adsorbierter und zurückgehaltener Menge waren bei der Multielementanalyse gering. In den Einzelmessungen wurden geringe Mengen Cu^{2+} - und größere Mengen Fe^{3+} -Ionen desorbiert. Mn^{2+} -Ionen wurden bei der Multielementanalyse bei der Ausgangskonzentration von 12.5 mg/L nur sehr geringfügig und bei 25 mg/L gar nicht adsorbiert. In den Einzelmessungen wurden Mn^{2+} -Ionen deutlich besser gebunden, aber es wurden signifikante Mengen Mn^{2+} -Ionen desorbiert.

PEI-Acetat-Perstab adsorbierte Cu^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen ähnlich wie das Opazil-Derivat. Mn^{2+} -Ionen wurden sowohl in der Multielementanalyse als auch in den Einzelmessungen schlecht oder gar nicht adsorbiert.

6.9 Bestimmung des Calciumgehalts von Opazil AM, Perstab OA und Kieler Leitungswasser

Jeweils zwei Proben mit 250 mg Bentonit wurden in 20 mL Wasser dispergiert und 22 h bei Raumtemperatur geschüttelt. Anschließend wurden die Proben zentrifugiert, der Überstand abdekantiert und filtriert. Parallel wurden zwei Proben mit Leitungswasser gemessen.

Tab. 114: Adsorbierte Menge Ca^{2+} -Ionen

	Opazil AM	Perstab OA	Leitungswasser
Ca^{2+} -Ionen [mg/L]	0.4	0.09	112.7

112.7 mg/l Calciumionen entsprechen einer Wasserhärte von 15.8°DH.

6.10 Adsorption von Mn^{2+} -Ionen an Bentonit-Luvitec-Komplexe in Leitungswasser

Die Multielementanalyse zeigte, dass Ca^{2+} -Ionen von den Komplexbildnern nicht gebunden wurden, aber die adsorbierte Menge Manganionen an den Bentonit-Luvitec-Komplexen zunahm. Daher wurden die Metallsalzlösungen mit Leitungswasser verdünnt, um den Einfluß der Wasserhärte auf die Komplexfähigkeit der Manganionen zu untersuchen.

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

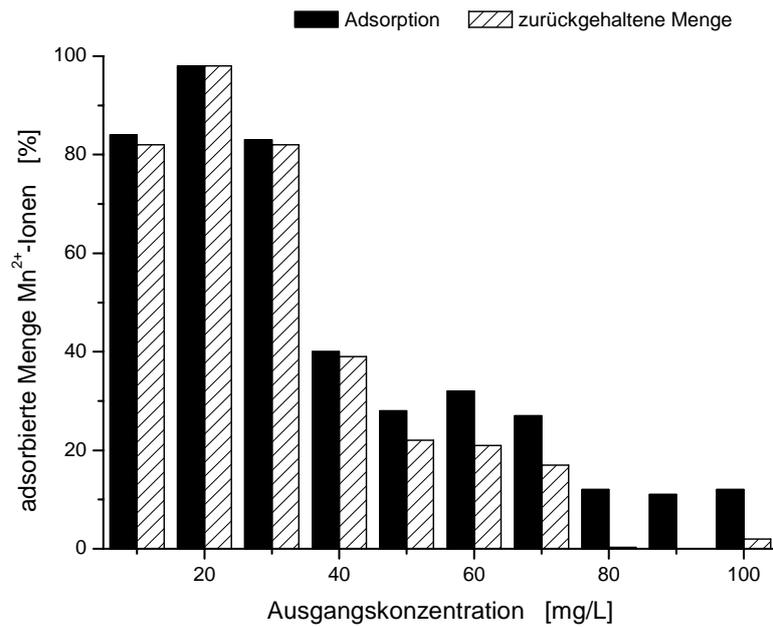


Abb. 90: Adsorbierte und zurückgehaltene Mengen Mn^{2+} -Ionen an Opazil AM/Luvitec-Komplexen (Leitungswasser) (in Prozent der zugegebenen Mn^{2+} -Menge)

Tab. 115: Adsorbierte und zurückgehaltene Mengen Mn^{2+} -Ionen an Opazil AM/Luvitec-Komplexen (in dest. Wasser und Leitungswasser)

Ausgangskonz. Mn^{2+} -Ionen [mg/L]	ads. Menge (dest H ₂ O) [mg/g]	ads. Menge (Leitungswasser) [mg/g]	zurück. Menge (dest H ₂ O) [mg/g]	zurück.Menge (Leitungswasser) [mg/g]
10	0.79	0.67	0.76	0.66
20	1.55	1.57	1.54	1.56
30	1.46	1.99	1.11	0.20
40	1.10	1.27	0.83	1.24
50	1.10	1.11	0.82	0.87
60	1.18	1.53	0.92	1.03
70	1.22	1.53	0.96	0.93
80	0.91	0.76	0.62	0.02
90	1.02	0.76	0.73	0
100	1.10	0.97	0.77	0.13

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

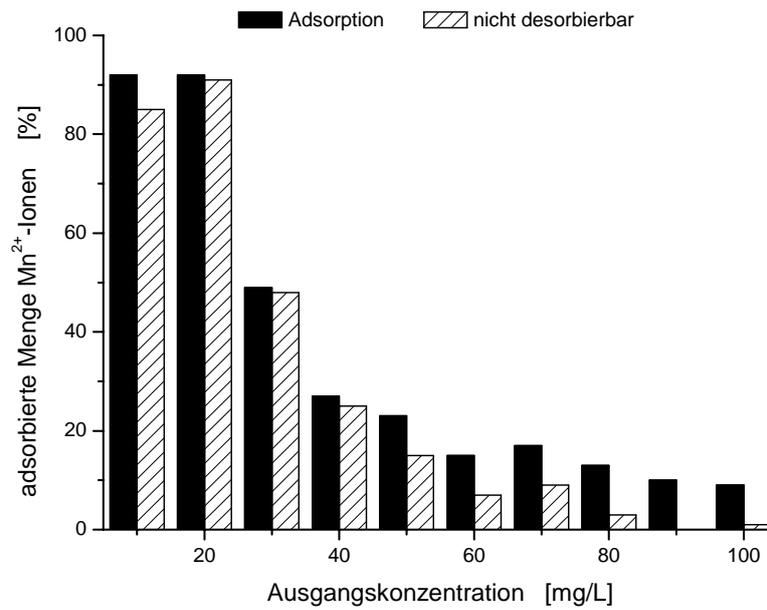


Abb. 91: Adsorbierte und zurückgehaltene Mengen Mn^{2+} -Ionen an Perstab OA/Luvitec-Komplexen (Leitungswasser) (in Prozent der zugegebenen Mn^{2+} -Menge)

Tab. 116: Adsorbierte und zurückgehaltene Mengen Mn^{2+} -Ionen an Perstab OA/Luvitec-Komplexen (in dest. Wasser und Leitungswasser)

Ausgangskonz. Mn^{2+} -Ionen [mg/L]	ads. Menge (dest H ₂ O) [mg/g]	ads. Menge (Leitungswasser) [mg/g]	zurück. Menge (dest H ₂ O) [mg/g]	zurück.Menge (Leitungswasser) [mg/g]
10	0.79	0.74	0.73	0.68
20	1.12	1.47	0.97	1.45
30	0.89	1.17	0.63	1.14
40	0.89	0.86	0.53	0.79
50	0.96	0.93	0.56	0.59
60	0.96	0.73	0.58	0.35
70	0.82	0.97	0.40	0.50
80	1.06	0.82	0.61	0.19
90	1.94	0.74	1.32	0
100	0.97	0.75	0.39	0.10

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

Luvitec-Opazil AM-Komplexe adsorbierten die in Leitungswasser gelösten Mn^{2+} -Ionen bei mittleren Konzentrationen (30-70 mg/l) deutlich besser als in deionisiertem Wasser. Bei hohen Metallionenkonzentrationen verringerte sich das Adsorptionsvermögen. Der Unterschied zwischen adsorbiertem und nicht desorbierbarem Mn^{2+} -Anteil war deutlich größer als bei Verwendung von deionisiertem Wasser.

Die Luvitec-Perstab OA-Komplexe adsorbierten schlechter als die Opazil AM-Komplexe. Die adsorbierte Menge an Mn^{2+} -Ionen in Leitungswasser war bei niedrigen Konzentrationen größer und bei mittleren Konzentrationen etwa gleich groß. Die Unterschiede zwischen adsorbierten und nicht desorbierbaren Mn^{2+} -Ionen bei hohen Konzentrationen waren ebenfalls deutlich größer als bei den Versuchen mit deionisiertem Wasser.

6.11 Adsorption von Mn^{2+} -Ionen bei definiertem pH-Wert

In acht Probengefäße wurden 250 mg der modifizierten Bentonite eingewogen. Es wurden 20 mL Mangansalzlösungen (100 mg/L) zugegeben, der pH-Wert zwischen 3-7.5 eingestellt und anschließend 20 h durch Schütteln equilibriert. Nach der Gleichgewichtseinstellung wurden die Proben zentrifugiert. Der Überstand wurde vorsichtig entfernt, filtriert und die Metallionenkonzentration durch Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) gemessen. Für die Desorptionsversuche wurde der Rückstand in 20 mL Wasser redispergiert und ebenfalls 20 h bis zur Gleichgewichtseinstellung geschüttelt. Danach wurden die Proben zentrifugiert, der Überstand wurde entfernt, filtriert und atomabsorptionsspektrometrisch untersucht.

Tab. 117: Mn^{2+} -Ionen an Opazil AM und Perstab OA-Luvitec-Komplexe bei pH-Werten zwischen 3 und 7.5

Ausgangskonz. [mg/L]	Opazil AM		Perstab OA	
	pH-Wert	ads. Menge [mg/g]	pH-Wert	ads. Menge [mg/g]
100	3	1.33	3	1.33
100	4.5	1.91	4.5	1.99
100	6	4.98	6	6.26
100	7.5	7.66	7.5	7.96

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

Die Manganionenadsorption war abhängig vom pH-Wert. Bei niedrigem pH-Wert wurden deutlich weniger Mn^{2+} -Ionen adsorbiert. Oberhalb pH 5 wurden die Mn^{2+} -Ionen als Braunstein (MnO_2) ausgefällt, so dass die aufgenommene Menge stark anstieg.

Es fiel Braunstein aus, wenn nur Luvitec-Lösung auf einen alkalischen pH-Wert eingestellt wurde und anschließend Mn^{2+} -Ionen zugegeben wurden.

Wurde Luvitec alleine mit Mn^{2+} -Ionen versetzt, wurde ein pH-Wert von 2 gemessen und die Lösung blieb klar. Versetzte man die Lösung anschließend mit Natronlauge, wurde eine Braunfärbung beobachtet, jedoch fiel kein Niederschlag aus. Nach einiger Zeit verschwand die Braunfärbung und die Lösung war wieder klar. Luvitec komplexiert Mn^{2+} -Ionen im sauren pH-Bereich bis zu einem bestimmten Grad. Nur geringe Mengen Mn^{2+} -Ionen werden als kolloidales Mangandioxid gefällt. Diese Stabilisation wird durch die Bentonite unterstützt. Wird der pH-Bereich stark alkalisch, kann Luvitec die Mn^{2+} -Ionen nicht mehr binden und MnO_2 fällt aus.

6.12 Adsorption und Desorption von Metallionen an polymermodifizierte Bentonite bei definiertem pH-Wert

Zu jeweils drei Probengefäßen mit 250 mg der modifizierten Bentonite wurden 20 mL Metallsalzlösungen mit Konzentrationen 10, 50, 100 mg/L zugegeben und der pH-Wert auf ca. 7 eingestellt. Nach 20 h Schütteln wurden die Proben zentrifugiert. Der Überstand wurde vorsichtig entfernt und filtriert. Die Metallionenkonzentration wurde durch Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) gemessen. Für die Desorptionsversuche wurde der Rückstand in 20 mL Wasser bei pH 14 redispergiert und ebenfalls 20 h bis zur Gleichgewichtseinstellung geschüttelt. Danach wurden die Proben zentrifugiert, der Überstand wurde entfernt, filtriert und atomabsorptionsspektrometrisch untersucht.

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

Tab. 118: Adsorbierte und zurückgehaltene Menge Cu^{2+} -Ionen an Luvitec-Opazil AM bei pH = 7 und 14

Adsorption			Desorption		
Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	adsorbierte Menge [mg/g]	Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	nicht desorbierbare Menge [mg/g]
10	0.397	0.77	8.65	0.951	0.69
50	0.010	4.00	48.21	1.785	3.86
100	0.009	8.00	92.94	7.050	7.44

Tab. 119: Adsorbierte und zurückgehaltene Menge Cu^{2+} -Ionen an PEI-Opazil AM bei pH = 7 und 14

Adsorption			Desorption		
Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	adsorbierte Menge [mg/g]	Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	nicht desorbierbare Menge [mg/g]
10	4.086	0.47	5.87	0.043	0.47
50	16.390	2.69	33.57	0.044	2.69
100	4.270	7.66	95.67	0.059	7.65

Tab. 120: Adsorbierte und zurückgehaltene Menge Cu^{2+} -Ionen an Luvitec-Perstab OA bei pH = 7 und 14

Adsorption			Desorption		
Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	adsorbierte Menge [mg/g]	Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	nicht desorbierbare Menge [mg/g]
10	1.201	0.70	8.53	0.270	0.68
50	0.149	3.99	48.34	1.516	3.87
100	9.590	7.23	84.45	5.960	6.76

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

Tab. 121: Adsorbierte und zurückgehaltene Menge Cu^{2+} -Ionen an PEI-Perstab OA bei pH = 7 und 14

Adsorption			Desorption		
Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	adsorbierte Menge [mg/g]	Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	nicht desorbierbare Menge [mg/g]
10	2.636	0.59	7.32	0.040	0.59
50	15.390	2.77	34.55	0.061	2.76
100	4.830	7.61	95.11	0.056	7.61

Tab. 122: Adsorbierte und zurückgehaltene Menge Fe^{3+} -Ionen an Luvitec-Opazil AM bei pH = 7 und 14

Adsorption			Desorption		
Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	adsorbierte Menge [mg/g]	Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	nicht desorbierbare Menge [mg/g]
10	1.953	0.64	7.99	0.057	0.64
50	3.094	3.75	46.82	0.091	3.75
100	12.740	6.98	87.19	0.069	6.98

Tab. 123: Adsorbierte und zurückgehaltene Menge Fe^{3+} -Ionen an PEI-Opazil bei pH = 7 und 14

Adsorption			Desorption		
Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	adsorbierte Menge [mg/g]	Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	nicht desorbierbare Menge [mg/g]
10	5.605	0.35	4.31	0.089	0.34
50	39.200	0.86	10.54	0.257	0.84
100	64.920	2.81	34.73	0.347	2.78

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

Tab. 124: Adsorbierte und zurückgehaltene Menge Fe^{3+} -Ionen an Luvitec-Perstab OA bei pH = 7 und 14

Adsorption			Desorption		
Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	adsorbierte Menge [mg/g]	Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	nicht desorbierbare Menge [mg/g]
10	0.405	0.77	9.54	0.058	0.76
50	9.150	3.27	40.71	0.142	3.26
100	50.090	3.99	49.73	0.178	3.98

Tab. 125: Adsorbierte und zurückgehaltene Menge Fe^{3+} -Ionen an PEI-Perstab OA bei pH = 7 und 14

Adsorption			Desorption		
Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	adsorbierte Menge [mg/g]	Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	nicht desorbierbare Menge [mg/g]
10	1.427	0.69	8.38	0.195	0.67
50	43.180	0.55	6.46	0.364	0.52
100	72.530	2.20	27.10	0.370	2.17

Tab. 126: Adsorbierte und zurückgehaltene Menge Mn^{2+} -Ionen an PEI-Opazil AM bei pH = 7 und 14

Adsorption			Desorption		
Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	adsorbierte Menge [mg/g]	Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	nicht desorbierbare Menge [mg/g]
10	8.410	0.13	1.56	0.026	0.13
50	18.120	2.55	31.85	0.028	2.55
100	90.500	0.76	9.47	0.026	0.76

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

Tab. 127: Adsorbierte und zurückgehaltene Menge Mn^{2+} -Ionen an Luvitec-Opazil AM bei pH = 7 und 14

Adsorption			Desorption		
Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	adsorbierte Menge [mg/g]	Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	nicht desorbierbare Menge [mg/g]
10	2.911	0.57	7.03	0.057	0.56
50	29.000	1.68	20.91	0.091	1.67
100	87.600	0.99	12.33	0.069	0.99

Tab. 128: Adsorbierte und zurückgehaltene Menge Mn^{2+} -Ionen an Luvitec-Perstab OA bei pH = 7 und 14

Adsorption			Desorption		
Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	adsorbierte Menge [mg/g]	Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	nicht desorbierbare Menge [mg/g]
10	3.299	0.54	6.67	0.031	0.53
50	34.000	1.28	15.95	0.048	1.28
100	84.900	1.21	15.05	0.055	1.20

Tab. 129: Adsorbierte und zurückgehaltene Menge Mn^{2+} -Ionen an PEI-Perstab OA bei pH = 7 und 14

Adsorption			Desorption		
Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	adsorbierte Menge [mg/g]	Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	nicht desorbierbare Menge [mg/g]
10	2.942	0.56	7.04	0.019	0.56
50	24.300	2.06	25.68	0.016	2.05
100	98.900	0.09	1.08	0.017	0.09

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

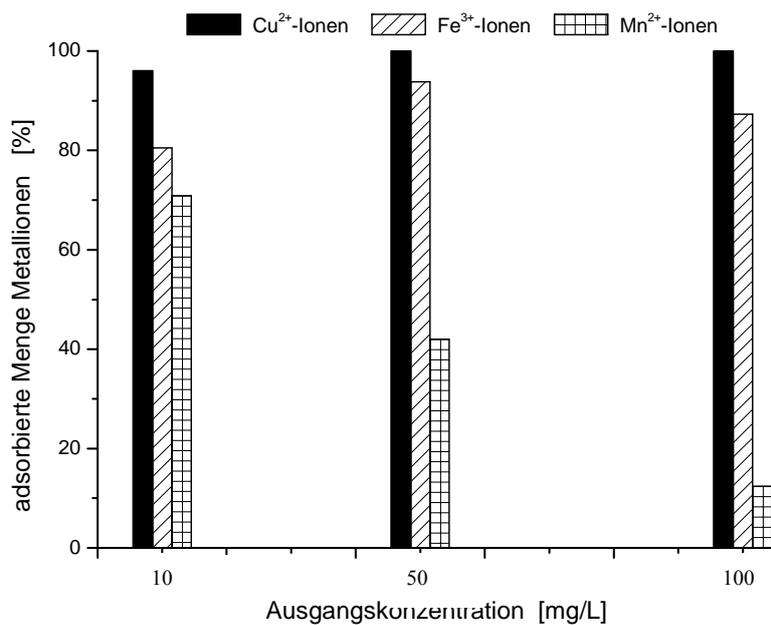


Abb. 92: Adsorbierte Menge Metallionen an Luvitec-Opazil AM bei pH 7 (in Prozent der zugegebenen Metallsalzmenge)

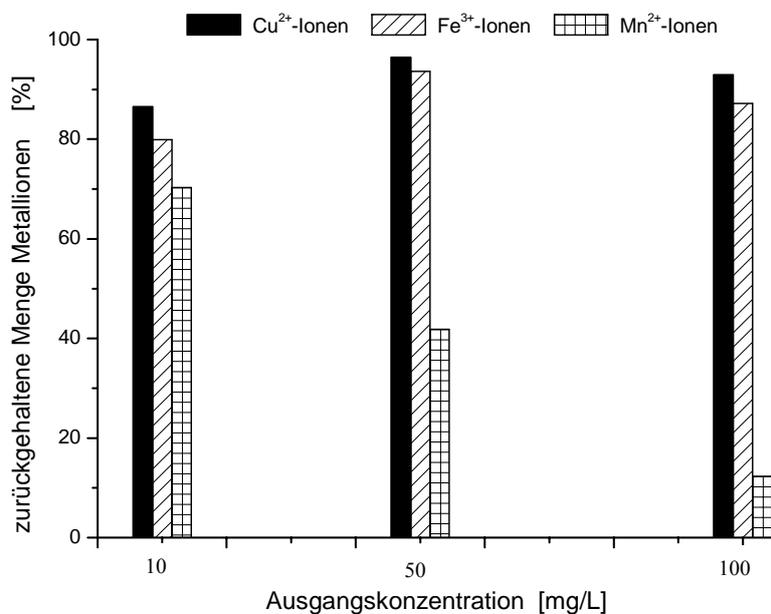


Abb. 93: Zurückgehaltene Menge Metallionen an Luvitec-Opazil AM bei pH 14 (in Prozent der zugegebenen Metallsalzmenge)

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

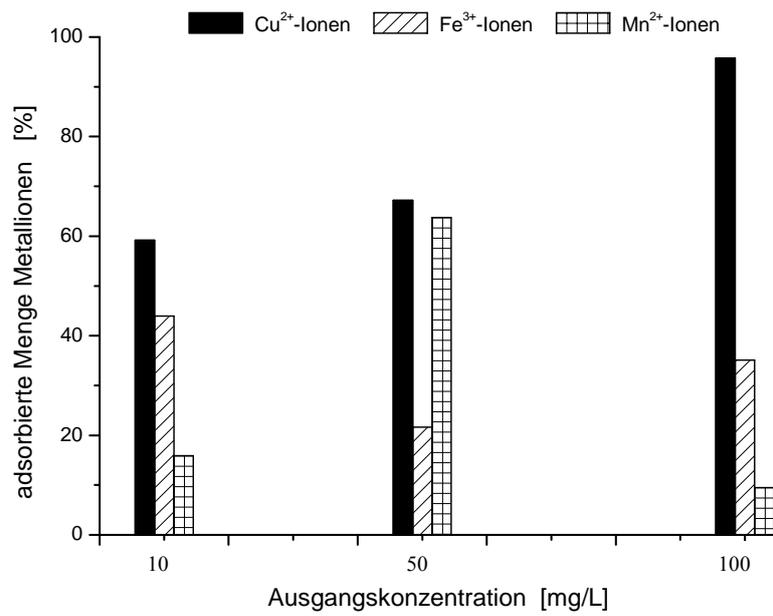


Abb. 94: Adsorbierte Menge Metallionen an PEI-Opazil AM bei pH 7 (in Prozent der zugegebenen Metallsalzmenge)

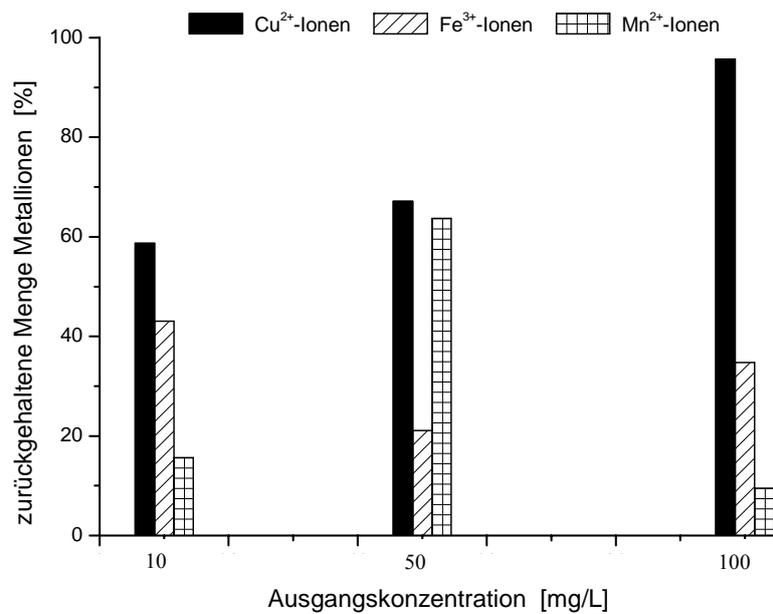


Abb. 95: Zurückgehaltene Menge Metallionen an PEI-Opazil AM bei pH 14 (in Prozent der zugegebenen Metallsalzmenge)

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

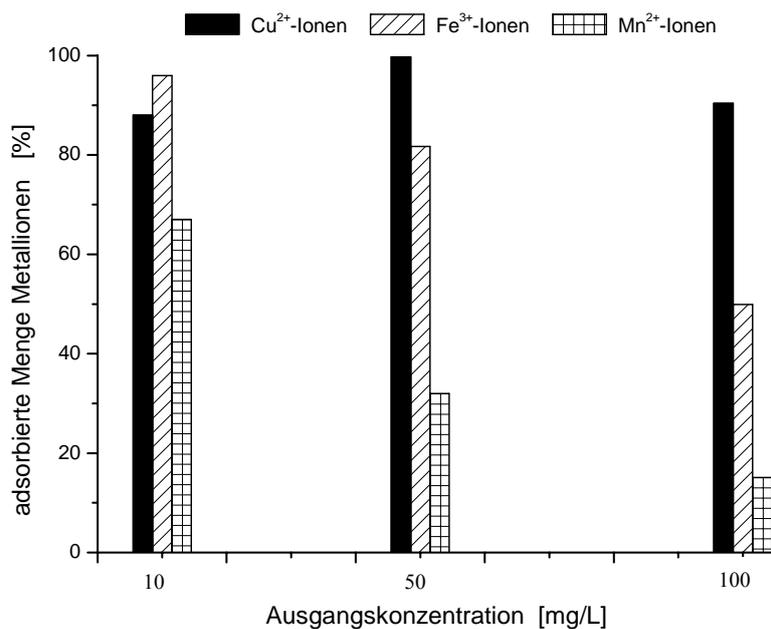


Abb. 96: Adsorbierte Menge Metallionen an Luvitec-Perstab OA bei pH 7 (in Prozent der zugegebenen Metallsalzmenge)

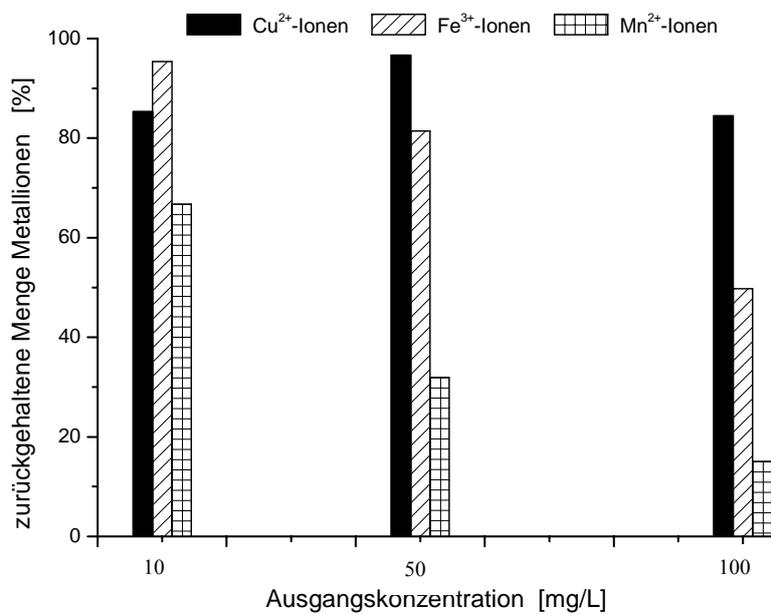


Abb. 97: Zurückgehaltene Menge Metallionen an Luvitec-Perstab OA bei pH 14 (in Prozent der zugegebenen Metallsalzmenge)

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

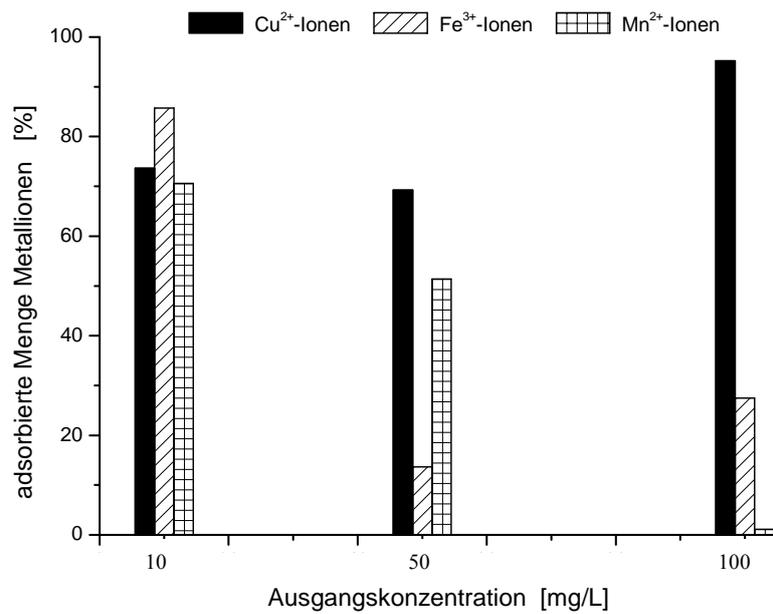


Abb. 98: Adsorbierte Menge Metallionen an PEI-Perstab OA bei pH 7 (in Prozent der zugegebenen Metallsalzmenge)

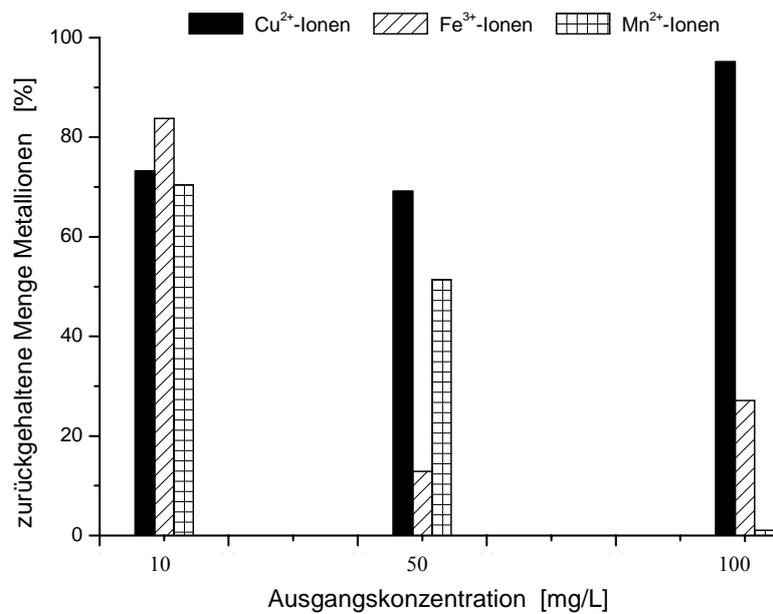


Abb. 99: Zurückgehaltene Menge Metallionen an PEI-Perstab OA bei pH 14 (in Prozent der zugegebenen Metallsalzmenge)

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

Wurden die Bentonit-Dispersionen mit Luvitec-Lösung versetzt, stellte sich ein pH-Wert von 8 ein. Es sollte die Metallionenadsorption bei pH = 7 und die Desorption bei pH = 14 untersucht werden, da in diesem pH-Bereich die Papierbleiche durchgeführt wird.

PEI-Opazil adsorbierte bei pH = 7 und 14 weniger Cu^{2+} -Ionen als ohne pH-Einstellung. Bei einer Ausgangskonzentration von 100 mg/L war adsorbierte Menge aber höher. Es wurden keine Cu^{2+} -Ionen desorbiert.

Bei pH = 7 adsorbierte PEI-Opazil geringere Mengen Fe^{3+} -Ionen als bei pH = 8. Während der Desorption bei pH = 14 wurden nur geringe Mengen Fe^{3+} -Ionen ausgewaschen. PEI-Perstab und PEI-Opazil adsorbierten die Fe^{3+} -Ionen in ähnlichen Mengen. PEI-Opazil adsorbierte deutlich größere Mengen Mn^{2+} -Ionen bei pH = 8 als bei pH = 7, allerdings wurden bei pH = 8 signifikante Mengen Mn^{2+} -Ionen desorbiert. Bei pH = 7 wurden etwas weniger Mn^{2+} -Ionen von PEI-Perstab adsorbiert. Es wurden kaum Metallionen desorbiert, so dass die zurückgehaltene Menge Mn^{2+} -Ionen größer war als bei den Desorptionsversuchen ohne pH-Einstellung

Luvitec-Opazil adsorbierte die angebotenen Cu^{2+} -Ionen vollständig bei pH = 7 und 8. Es wurden nur geringe Mengen Metallionen bei pH = 14 ausgewaschen. Die PEI-Perstab- und Luvitec-Perstab-Derivate komplexierten die Cu^{2+} -Ionen in vergleichbarer Menge. Bei Luvitec-Opazil wurden nur geringe Unterschiede zwischen den adsorbierten Mengen Fe^{3+} -Ionen bei pH = 7 und 8 gefunden. In beiden pH-Bereichen wurden fast keine Metallionen beim Auswaschen desorbiert. Luvitec-Opazil adsorbierte mehr Metallionen bei pH = 7, zudem wurden bei pH = 14 keine Mn^{2+} -Ionen ausgewaschen.

Bei Luvitec-Perstab waren die Unterschiede der adsorbierten Mengen bei pH = 7 und 8 sehr gering (0.70 mg/g und 0.77 mg/g). Mit steigender Ausgangskonzentration wurden bei pH = 8 deutlich mehr Fe^{3+} -Ionen adsorbiert als bei pH = 7 (pH 7: max. 3.99 mg/g, pH 8: 7.19 mg/g). Während bei der Desorption ohne pH-Einstellung Fe^{3+} -Ionen ausgewaschen wurden, fand bei pH = 14 keine Desorption statt.

An Luvitec-Perstab wurden mit steigender Ausgangskonzentration mehr Mn^{2+} -Ionen bei pH = 7 adsorbiert. Es fand bei pH = 14 ebenfalls kaum eine Metallionendesorption statt, so dass die Unterschiede der zurückgehaltenen Mengen Mn^{2+} -Ionen zwischen der Desorption bei pH = 14 und ohne pH-Einstellung mit steigender Konzentration deutlich anstiegen.

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

6.13 Adsorption und Desorption von Metallionen an Polymer-Bentonit-Gemische (Opazil AM/Perstab OA 1:1)

Tab. 130: Adsorbierte und nicht desorbierbare Menge Cu^{2+} -Ionen an Opazil AM/Perstab OA-Gemisch belegt mit Luvitec

Adsorption			Desorption		
Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	adsorbierte Menge [mg/g]	Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	zurückgeh. Menge [mg/g]
10	0.742	0.74	9.16	0.097	0.73
50	0.018	4.00	49.93	0.053	3.99
100	3.300	7.74	96.69	0.012	7.74

Tab. 131: Adsorbierte und nicht desorbierbare Menge Cu^{2+} -Ionen an Opazil AM/Perstab OA-Gemisch belegt mit PEI

Adsorption			Desorption		
Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	adsorbierte Menge [mg/g]	Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	zurückgeh. Menge [mg/g]
10	0.136	0.79	9.72	0.143	0.78
50	5.330	3.57	43.59	1.081	3.49
100	25.260	5.98	72.12	2.622	5.77

Tab. 132: Adsorbierte und nicht desorbierbare Menge Fe^{3+} -Ionen an Opazil AM/Perstab OA-Gemisch belegt mit Luvitec

Adsorption			Desorption		
Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	adsorbierte Menge [mg/g]	Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	zurückgeh. Menge [mg/g]
10	0.780	0.74	9.22	0	0.74
50	0.325	3.97	49.67	0.006	3.97
100	37.4	5.01	57.30	5.298	4.58

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

Tab. 133: Adsorbierte und nicht desorbierbare Menge Fe^{3+} -Ionen an Opazil AM/Perstab OA-Gemisch belegt mit PEI

Adsorption			Desorption		
Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	adsorbierte Menge [mg/g]	Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	zurückgeh. Menge [mg/g]
10	0.045	0.80	9.26	0.693	0.74
50	37.3	1.02	10.83	1.873	0.87
100	69.6	2.43	26.47	3.927	2.12

Tab. 134: Adsorbierte und nicht desorbierbare Menge Mn^{2+} -Ionen an Opazil AM/Perstab OA-Gemisch belegt mit Luvitec

Adsorption			Desorption		
Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	adsorbierte Menge [mg/g]	Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	zurückgeh. Menge [mg/g]
10	2.513	0.60	7.29	0.199	0.58
50	36.050	1.12	10.86	3.092	0.87
100	84.500	1.24	10.34	5.160	0.83

Tab. 135: Adsorbierte und nicht desorbierbare Menge Mn^{2+} -Ionen an Opazil AM/Perstab OA-Gemisch belegt mit PEI

Adsorption			Desorption		
Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	adsorbierte Menge [mg/g]	Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	zurückgeh. Menge [mg/g]
10	1.947	0.64	7.37	0.681	0.59
50	35.42	1.17	3.16	11.420	0.25
100	100	0	0	3.806	0

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

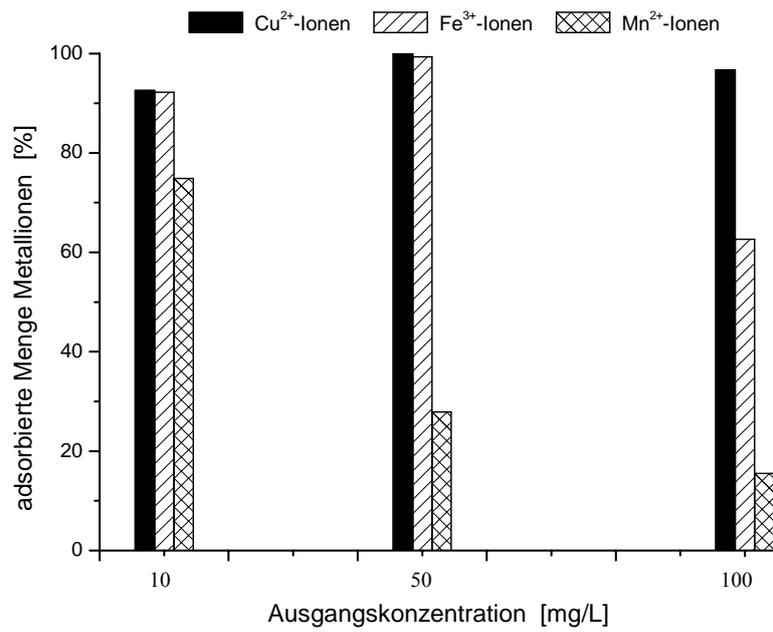


Abb. 100: Adsorbierte Menge Metallionen an Opazil AM/Perstab OA Gemisch belegt mit Luvitec (in Prozent der zugegebenen Metallsalzmengen)

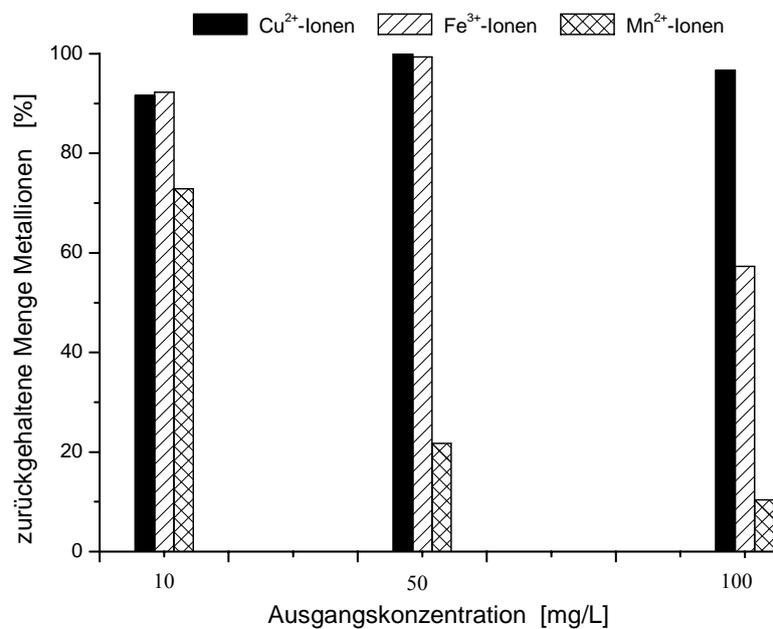


Abb. 101: Zurückgehaltene Menge Metallionen an Opazil AM/Perstab OA Gemisch belegt mit Luvitec (in Prozent der zugegebenen Metallsalzmengen)

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

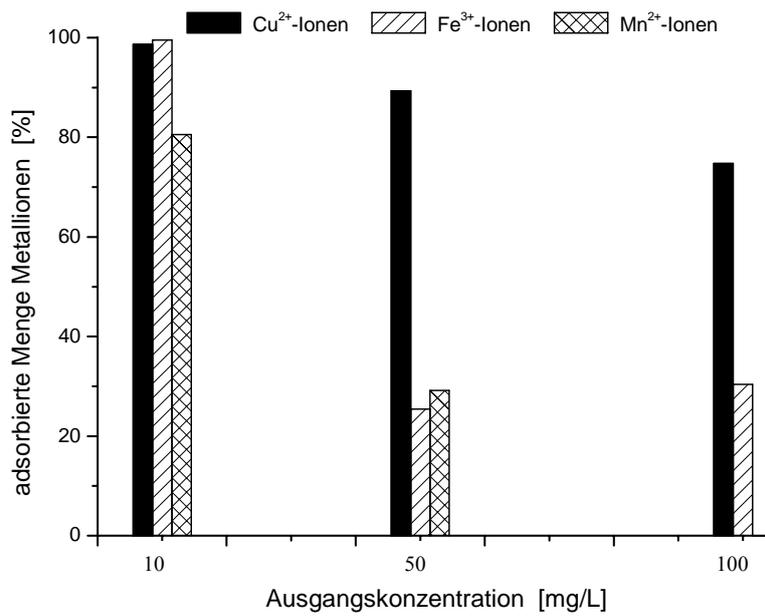


Abb. 102: Adsorbierte Menge Metallionen an Opazil AM/Perstab OA Gemisch belegt mit PEI (in Prozent der zugegebenen Metallsalzmengen)

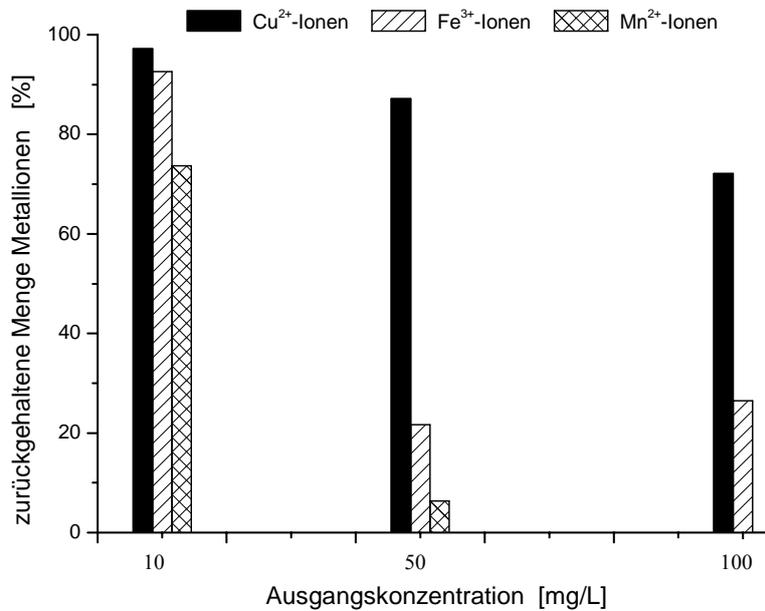


Abb. 103: Zurückgehaltene Menge Metallionen an Opazil AM/Perstab OA Gemisch belegt mit PEI (in Prozent der zugegebenen Metallsalzmengen)

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

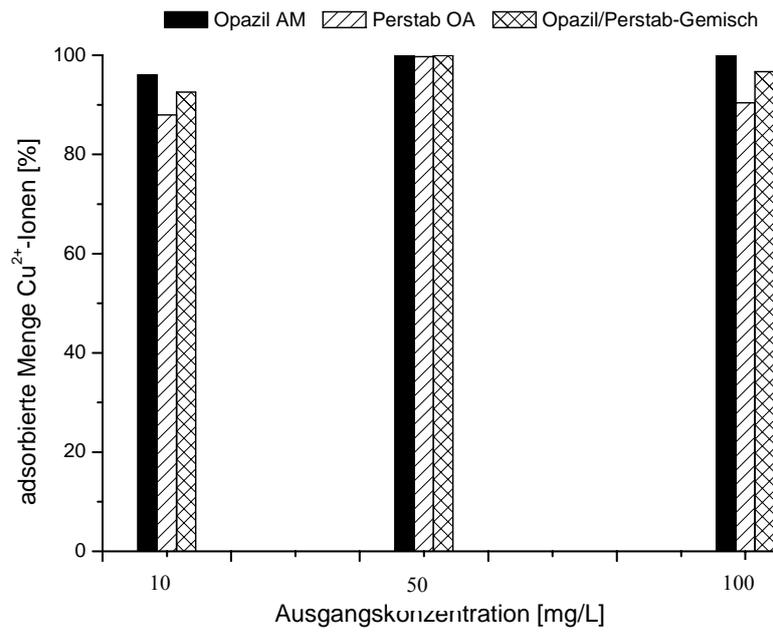


Abb. 104: Adsorption von Cu^{2+} -Ionen an Opazil AM, Perstab OA und Opazil/Perstab-Gemisch belegt mit Luvitec (in Prozent der zugegebenen Cu^{2+} -Menge)

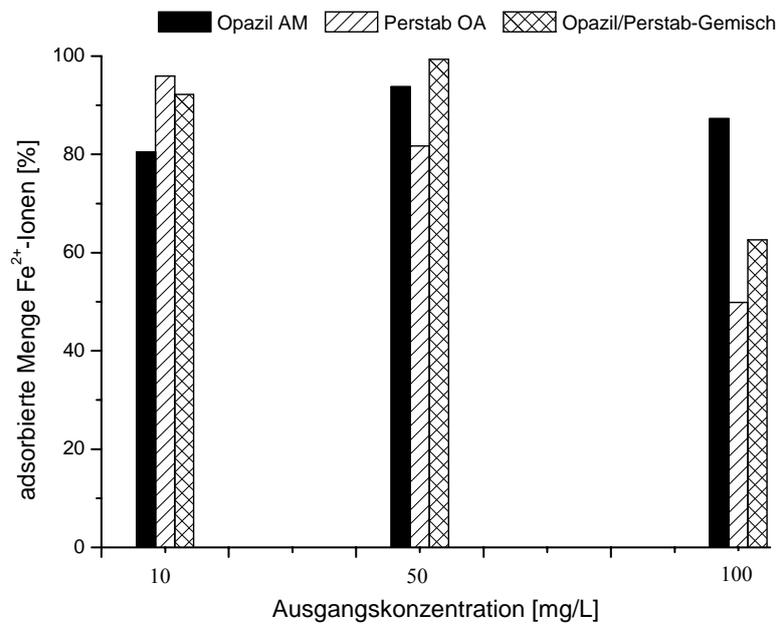


Abb. 105: Adsorption von Fe^{3+} -Ionen an Opazil AM, Perstab OA und Opazil/Perstab-Gemisch belegt mit Luvitec (in Prozent der zugegebenen Fe^{3+} -Menge)

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

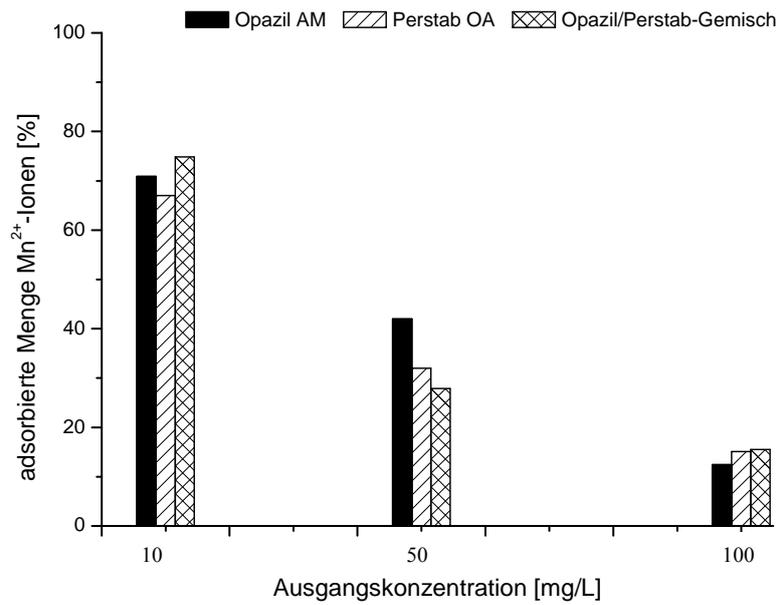


Abb. 106: Adsorption von Mn^{2+} -Ionen an Opazil AM, Perstab OA und Opazil/Perstab-Gemisch belegt mit Luvitec (in Prozent der zugegebenen Mn^{2+} -Menge)

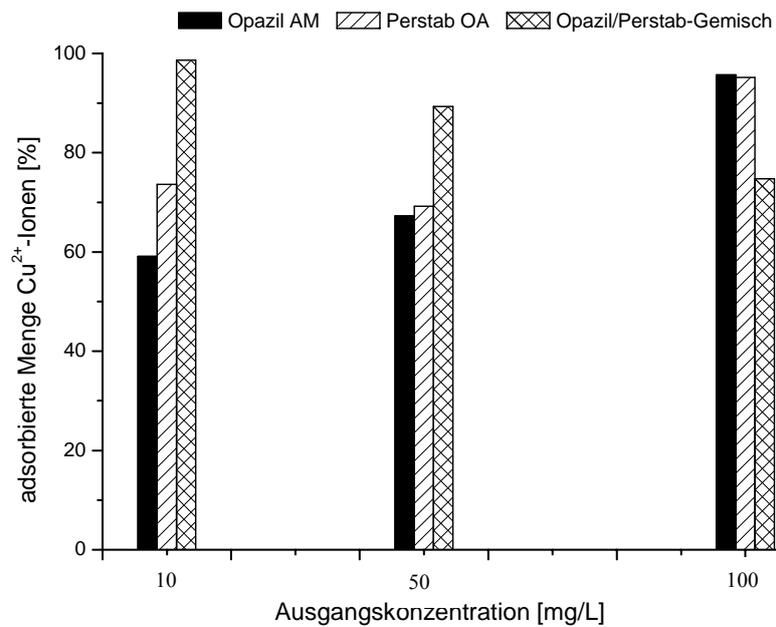


Abb. 107: Adsorption von Cu^{2+} -Ionen an Opazil AM, Perstab OA und Opazil/Perstab-Gemisch belegt mit PEI (in Prozent der zugegebenen Cu^{2+} -Menge)

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

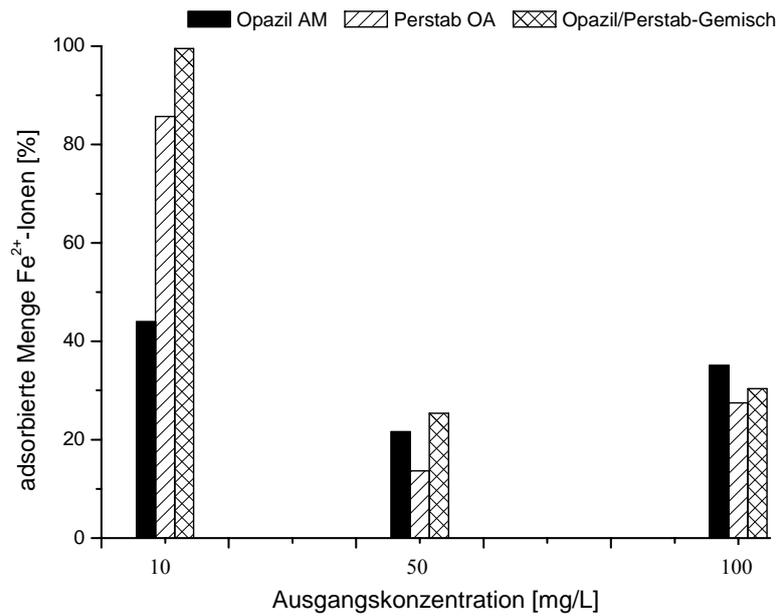


Abb. 108: Adsorption von Fe³⁺-Ionen an Opazil AM, Perstab OA und Opazil/Perstab-Gemisch belegt mit PEI (in Prozent der zugegebenen Fe³⁺-Menge)

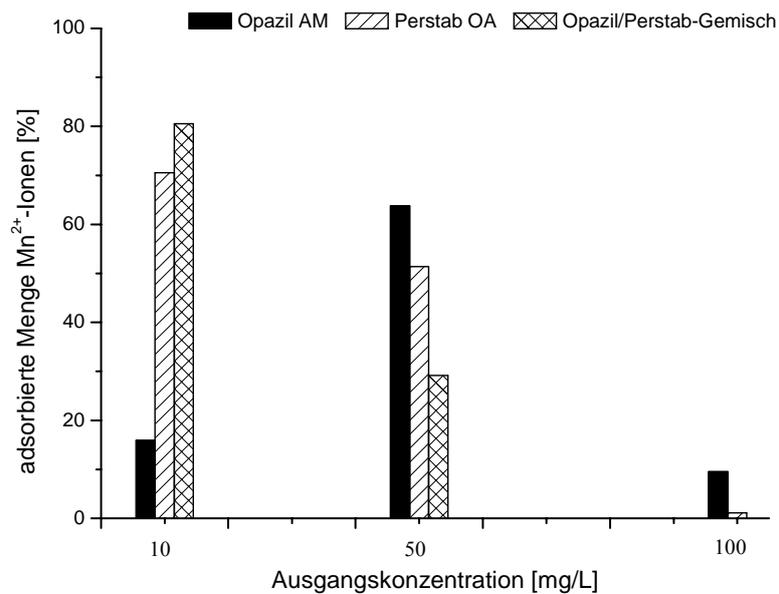


Abb. 109: Adsorption von Mn²⁺-Ionen an Opazil AM, Perstab OA und Opazil/Perstab-Gemisch belegt mit PEI (in Prozent der zugegebenen Mn²⁺-Menge)

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

Kupferionen wurden von allen drei Adsorbentien (Opazil AM, Perstab OA und Mischung) mit Luvitec nahezu vollständig adsorbiert. Bei niedriger Konzentration adsorbierte Opazil AM nur 80 % der Fe^{3+} -Ionen, während Perstab OA und das Bentonit-Gemisch 90-95 % adsorbierten. Mit steigender Ausgangskonzentration stieg die adsorbierte Menge Fe^{3+} -Ionen an Opazil AM und dem Bentonit-Gemisch auf 95 % bzw. 98 % an. Das Adsorptionsvermögen von Perstab OA verringerte sich mit steigender Konzentration auf 50 %.

Mn^{2+} -Ionen werden von allen drei Adsorbentien schlechter gebunden. Mit steigender Ausgangskonzentration verringerte sich die adsorbierte Menge von etwa 70 % auf 10 %.

Die Adsorptionsfähigkeit von Kupferionen nahm an PEI modifizierten Opazil AM und Perstab OA mit steigender Konzentration zu, während sich die adsorbierte Menge Cu^{2+} -Ionen am Bentonit-Gemisch von 98 % auf 75 % verringerte. Auffallend war die bessere Adsorption von Cu^{2+} -Ionen am Bentonit-Gemisch bei den beiden niedrigeren Ausgangskonzentrationen.

Bei geringem Fe^{3+} -Ionenangebot besaß das PEI-belegte Bentonit-Gemisch das größte (100 %) und Opazil AM das kleinste Adsorptionsvermögen (45 %). Mit steigender Konzentration verringerte sich die Adsorptionsfähigkeit aller drei Adsorbentien und erreichte etwa gleiche Werte.

Bei Zugabe von Manganionen besaß das PEI-Bentonit-Gemisch das größte (80 %) und Opazil AM das kleinste Adsorptionsvermögen (15 %) bei einer Ausgangskonzentration von 10 mg/L. Mit ansteigender Konzentration verringerte sich die adsorbierte Menge Mn^{2+} -Ionen, bis bei 100 mg/L nur noch geringe Mengen durch Opazil AM adsorbiert wurden.

6.14 Adsorption und Desorption von Metallionen an Luvitec-Kaolinit und PEI-Kaolinit

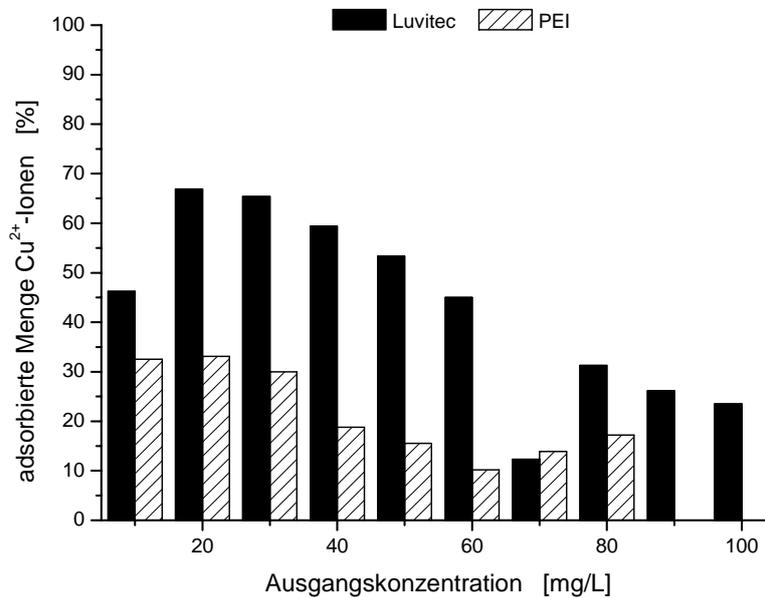


Abb. 110: Adsorbierte Menge Cu²⁺-Ionen an Kaolinit/Luvitec und Kaolinit/PEI-Komplexe (in Prozent der zugegebenen Cu²⁺-Menge)

Tab. 136: Adsorbierte und zurückgehaltene Mengen Cu²⁺-Ionen an Kaolinit/Luvitec und Kaolinit/PEI

Ausgangskonz. Cu ²⁺ [mg/L]	Kaolinit/Luvitec		Kaolinit/PEI	
	ads. Menge [mg/g]	zurück. Menge [mg/g]	ads. Menge [mg/g]	zurück. Menge [mg/g]
10	0.37	0.36	0.26	0.24
20	1.07	1.05	0.53	0.46
30	1.57	1.43	0.72	0.60
40	1.90	1.71	0.60	0.53
50	2.13	1.84	0.62	0.49
60	2.16	1.82	0.49	0.34
70	0.69	0.46	0.78	0.55
80	2.00	1.62	1.10	0.76
90	1.88	1.54	0	0
100	1.88	1.54	0	0

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

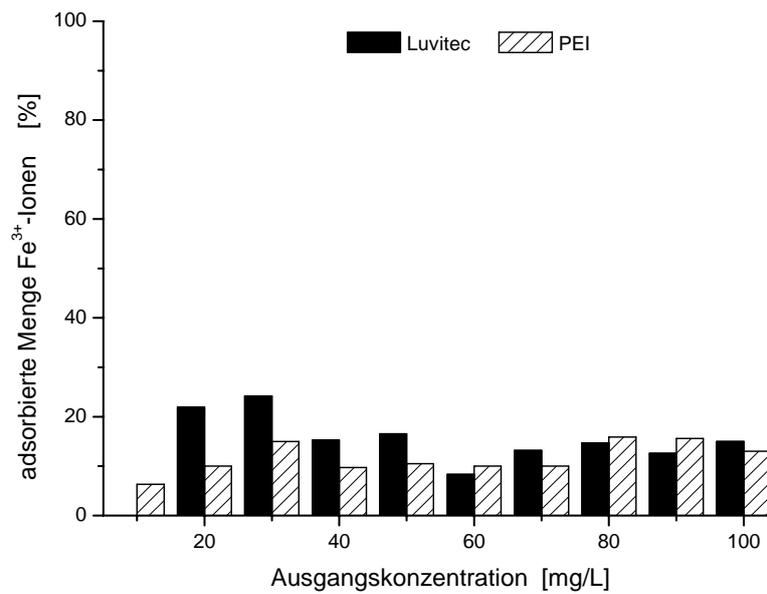


Abb. 111: Adsorbierte Menge Fe³⁺-Ionen an Kaolinit/Luvitec und Kaolinit/PEI-Komplexe (in Prozent der zugegebenen Fe³⁺-Menge)

Tab. 137: Adsorbierte und zurückgehaltene Menge Fe³⁺-Ionen an Kaolinit/Luvitec und Kaolinit/PEI

	Kaolinit/Luvitec	Kaolinit/Luvitec	Kaolinit/PEI	Kaolinit/PEI
Ausgangskonz. Fe ³⁺ [mg/L]	ads. Menge [mg/g]	zurück. Menge [mg/g]	ads. Menge [mg/g]	zurück. Menge [mg/g]
10	0	0	0.05	0.01
20	0.35	0.29	0.16	0.11
30	0.58	0.53	0.36	0.29
40	0.49	0.43	0.31	0.23
50	0.66	0.59	0.42	0.36
60	0.40	0.29	0.48	0.40
70	0.74	0.64	0.56	0.43
80	0.94	0.82	1.02	0.90
90	0.91	0.77	1.12	1.02
100	1.20	0.99	1.04	0.80

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

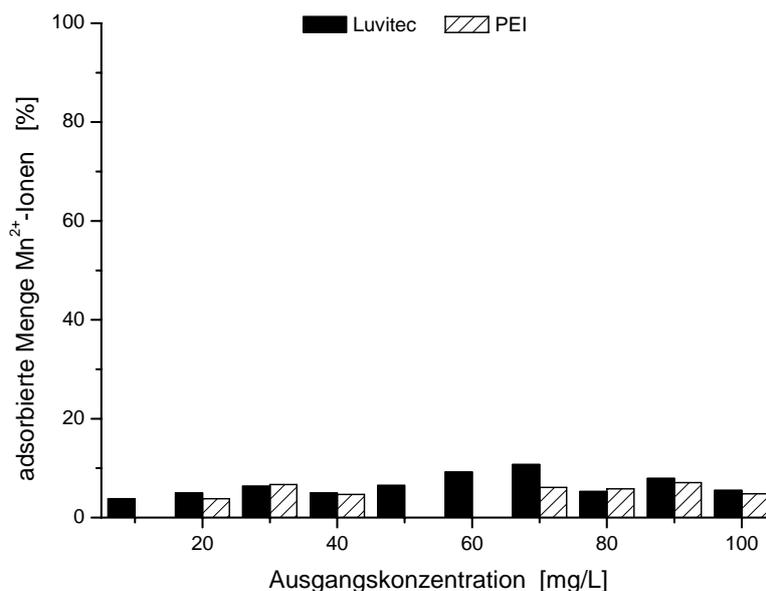


Abb. 112: Adsorbierte Menge Mn²⁺-Ionen an Kaolinit/Luvitec und Kaolinit/PEI-Komplexe (in Prozent der zugegebenen Mn²⁺-Menge)

Tab. 138: Adsorbierte und zurückgehaltene Menge Mn²⁺-Ionen an Kaolinit/Luvitec und Kaolinit/PEI

	Kaolinit/Luvitec		Kaolinit/PEI	
Ausgangskonz. Mn ²⁺ [mg/L]	ads. Menge [mg/g]	zurück. Menge [mg/g]	ads. Menge [mg/g]	zurück. Menge [mg/g]
10	0.03	0	0.72	0.67
20	0.08	0.04	0.06	0.02
30	0.15	0.09	0.16	0.10
40	0.16	0.09	0.15	0.09
50	0.26	0.19	-	-
60	0.44	0.35	1.75	1.64
70	0.60	0.49	0.34	0.23
80	0.34	0.18	0.37	0.14
90	0.57	0.35	0.51	0.19
100	0.44	0.22	0.38	0.06

Cu²⁺-Ionen wurden besser von Kaolinit-Luvitec-Komplexen (maximal 75 %) gebunden als vom Kaolinit-PEI-Komplex (maximal 35 %). Mit zunehmender Konzentration verringerten sich die adsorbierten Mengen beider Komplexe. Bei hohen Konzentrationen fand bei PEI-

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

Kaolinit keine Adsorption mehr statt. Beim Waschen mit Wasser wurden bei beiden Komplexen signifikante Mengen Cu^{2+} -Ionen desorbiert. Kaolinit-Luvitec- und PEI-Komplexe adsorbierten Fe^{3+} -Ionen nur geringfügig. Der adsorbierte Anteil Manganionen lag unter 10 %.

6.15 Adsorption und Desorption von Metallionen an phosphonsäuremodifiziertem MPS

Kupferionen wurden bei niedriger Konzentration gut adsorbiert (90 %). Mit steigender Konzentration sank der adsorbierte Anteil auf 20 %. Eisenionen wurden über den gesamten Konzentrationsbereich gut adsorbiert. Manganionen wurden nur bei 10 mg/L adsorbiert (20 %). Beim Auswaschen wurden kaum Metallionen desorbiert.

Tab. 139: Adsorbierte und nicht desorbierbare Menge Cu^{2+} -Ionen an phosphonsäuremodifiziertes MPS

Adsorption			Desorption		
Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	adsorbierte Menge [mg/g]	Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	zurückgeh. Menge [mg/g]
10	0.829	0.73	9.17	0	0.73
50	23.900	2.09	25.91	0.189	2.07
100	76.300	1.90	23.27	0.426	1.86

Tab. 140: Adsorbierte und nicht desorbierbare Menge Fe^{3+} -Ionen an phosphonsäuremodifiziertes MPS

Adsorption			Desorption		
Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	adsorbierte Menge [mg/g]	Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	zurückgeh. Menge [mg/g]
10	0.011	0.80	9.99	0	0.80
50	0.440	3.96	49.56	0	3.96
100	7.890	7.37	92.11	0.004	7.37

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

Tab. 141: Adsorbierte und nicht zurückgehaltene Menge Mn^{2+} -Ionen an phosphonsäuremodifiziertes MPS

Adsorption			Desorption		
Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	adsorbierte Menge [mg/g]	Ausgangskonz. [mg/L]	Gleichgewichtskonz. [mg/L]	zurückgeh. Menge [mg/g]
10	8.030	0.16	1.94	0.028	0.16
50	50	0	0	-	0
100	100	0	0	-	0

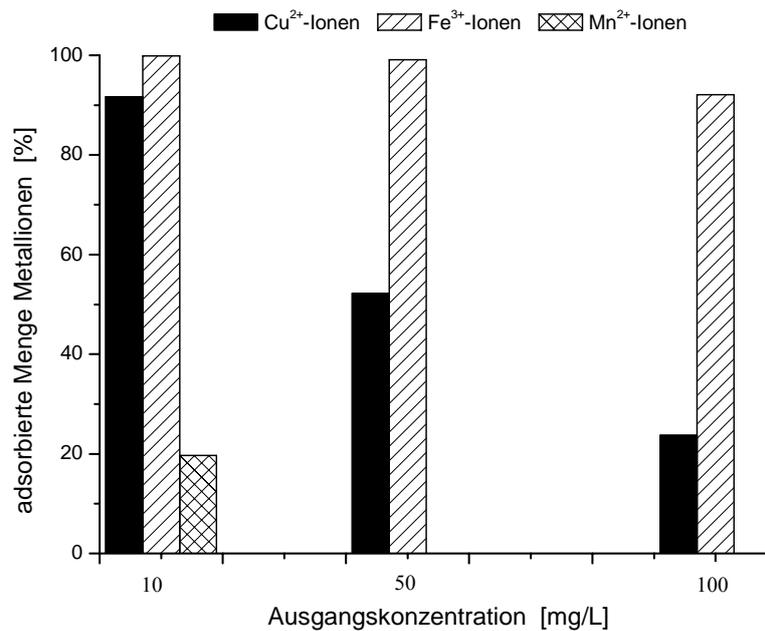


Abb. 113: Adsorbierte Menge Metallionen an phosphonsäuremodifiziertem MPS (in Prozent der zugegebenen Metallsalzmengen)

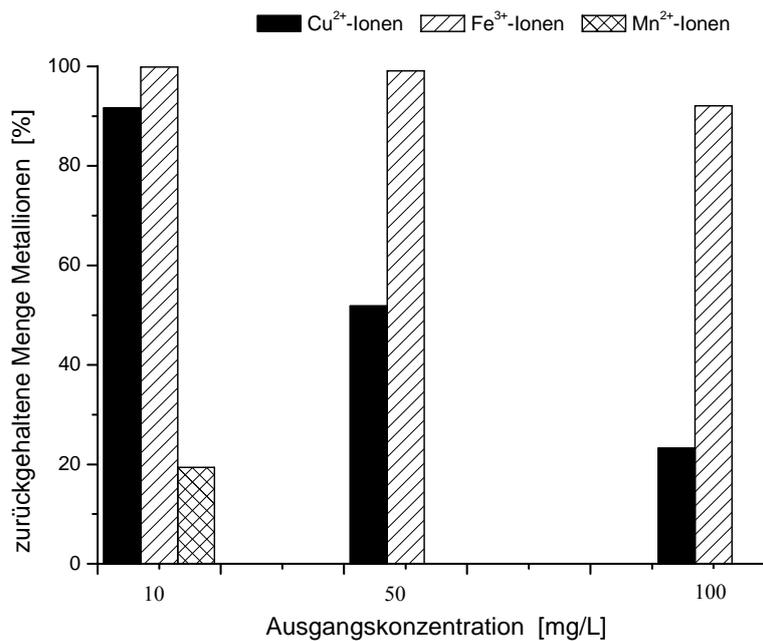


Abb. 114: Zurückgehaltene Menge Metallionen an phosphonsäuremodifiziertem MPS (in Prozent der zugegebenen Metallsalzmengen)

6.16 Zusammenfassung

Bei den Komplextierungsversuchen mit den Bentonit-Luvitec-Komplexen stieg das Adsorptionsvermögen (in %) von Mn²⁺- über Fe³⁺- zu Cu²⁺-Ionen an. Bei niedrigen Manganionenkonzentrationen wurden die Manganionen fast vollständig adsorbiert (~100 %), doch fiel mit steigender Konzentration der adsorbierte Anteil auf 30 %. Das Adsorptionsvermögen hing stark vom pH-Wert ab. Angesäuerte Proben adsorbierten signifikant geringere Mengen an Mn²⁺- und Fe³⁺-Ionen als neutrale Proben.

Durch Waschen mit Wasser wurden die Kupfer-, Eisen- und Manganionen nicht desorbiert.

Kupfer- und Eisenionen wurden von PEI-Acetat-Bentonit besser komplexiert als von PEI-Bentonit. Dies war vor allem bei höheren Konzentrationen zu erkennen. Der verwendete Bentonit hatte keinen sichtbaren Einfluss auf diese Eigenschaft. Die Manganionen wurden

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

vom PEI-Acetat und PEI nur mäßig adsorbiert. Mit Opazil AM kam es zu einer merkbar besseren Adsorption als mit Perstab OA.

Cu^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen wurden von PVP-Bentonit und PVA-Bentonit gut adsorbiert. Manganionen wurden von PVP- und PVA-Bentonit deutlich schlechter adsorbiert. Die PVA-modifizierten Bentonite komplexierten die Metallionen besser als die PVP-Derivate. Die Unterschiede zwischen Opazil AM und Perstab OA waren gering.

Die Bentonit-Polymer-Komplexe, die mit den von ISP bezogenen Polymeren (Advantage S, Viviprint 300, Gafquat HS-100 und Gafquat 734) modifiziert worden waren, adsorbierten Cu^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen gut bis sehr gut. Sowohl bei den Opazil-Polymer-Komplexen als auch bei den Perstab-Polymer-Komplexen verringerte sich der adsorbierte Anteil mit steigender Konzentration. Mn^{2+} -Ionen wurden von den Bentonit-Polymer-Komplexen deutlich schlechter adsorbiert. Mit zunehmender Konzentration sank der adsorbierte Anteil. Das polymermodifizierte Opazil AM adsorbierte die Metallionen etwas besser als die entsprechenden Perstab-Komplexe.

Das Luvitec-Bentonit-Gemisch adsorbierte die Metallionen ähnlich wie Opazil AM und Perstab OA. Bei dem PEI-Bentonit-Gemisch wurden die Metallionen bei niedriger Konzentration deutlich besser adsorbiert.

Luvitec-Kaolinit und PEI-Kaolinit adsorbierten im Vergleich zu den entsprechenden Bentonit-Polymer-Komplexen deutlich geringere Mengen Metallionen.

Das phosphonsäurefunktionalisierte MPS adsorbierte Cu^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen gut, Manganionen nur geringfügig.

6.17 Adsorptions- und Desorption von Metallionen an silanisierte Bentonite

Zu jeweils zehn Probengefäße mit 250 mg Adsorbens wurden 20 mL Metallsalzlösungen in verschiedenen Konzentrationen (10-100 mg/L) zugegeben. Nach zwanzigstündigem Schütteln wurden die Proben zentrifugiert. Der Überstand wurde vorsichtig entfernt, filtriert und mit Hilfe der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) untersucht.

Für die Desorptionsversuche wurde der Rückstand in 20 mL Wasser redispergiert und ebenfalls 20 h bis zur Gleichgewichtseinstellung geschüttelt. Danach wurden die Proben zentrifugiert, der Überstand wurde entfernt, filtriert und atomabsorptionsspektrometrisch untersucht.

6.17.1 MPTMS-Bentonite und Cu^{2+} -Ionen

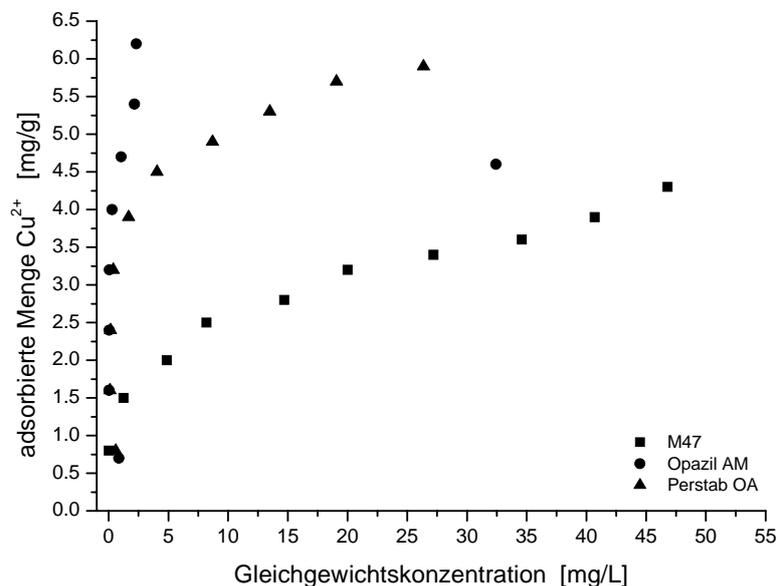


Abb. 115: Adsorptionsisothermen von Kupferionen an MPTMS-silanisierte Bentonite

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

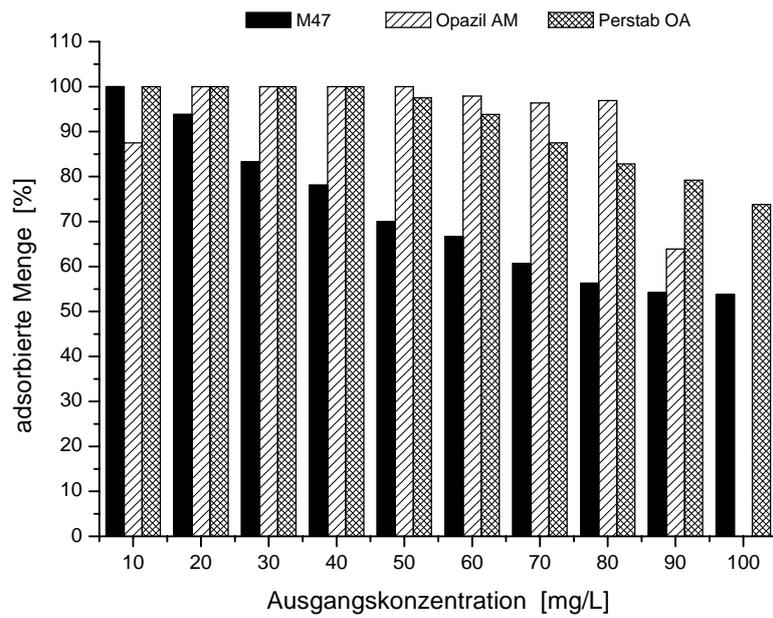


Abb. 116: Adsorbierte Mengen Kupferionen an MPTMS-silanisierte Bentonite (in Prozent der zugegebenen Cu^{2+} -Mengen)

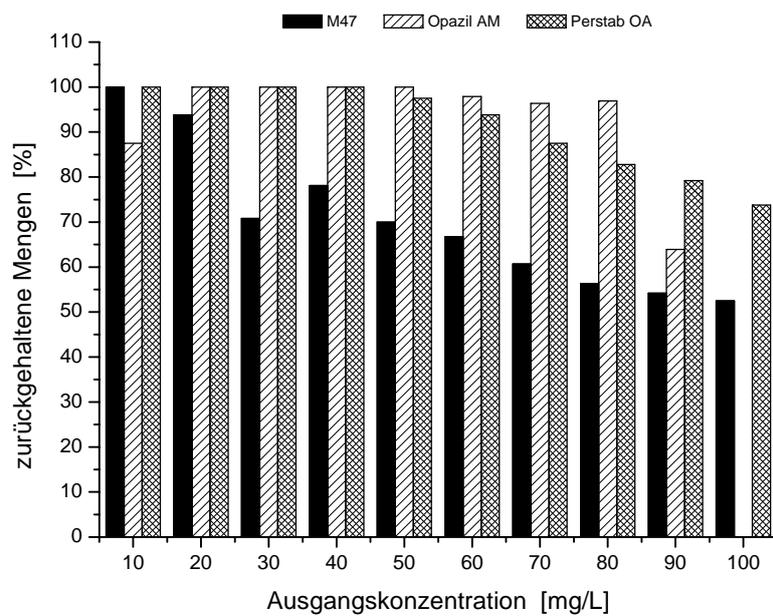


Abb. 117: Zurückgehaltene Mengen Kupferionen an MPTMS-silanisierte Bentonite (in Prozent der zugegebenen Cu^{2+} -Mengen)

6.17.2 APTES-Bentonite und Cu^{2+} -Ionen

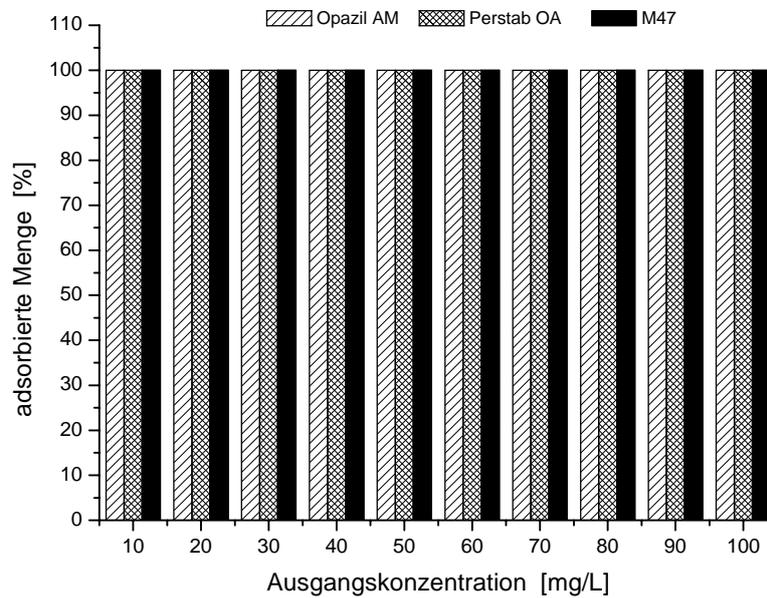


Abb. 118: Adsorbierte Mengen Kupferionen an APTES-silanisierte Bentonite (in Prozent der zugegebenen Cu^{2+} -Mengen)

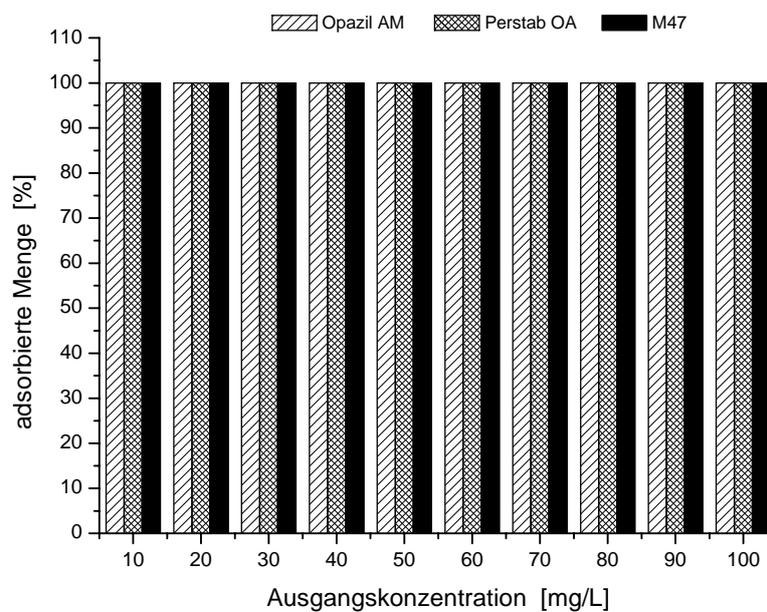


Abb. 119: Zurückgehaltene Mengen Kupferionen an APTES-silanisierte Bentonite (in Prozent der zugegebenen Cu^{2+} -Mengen)

6.17.3 DIAMO-Bentonite und Cu^{2+} -Ionen

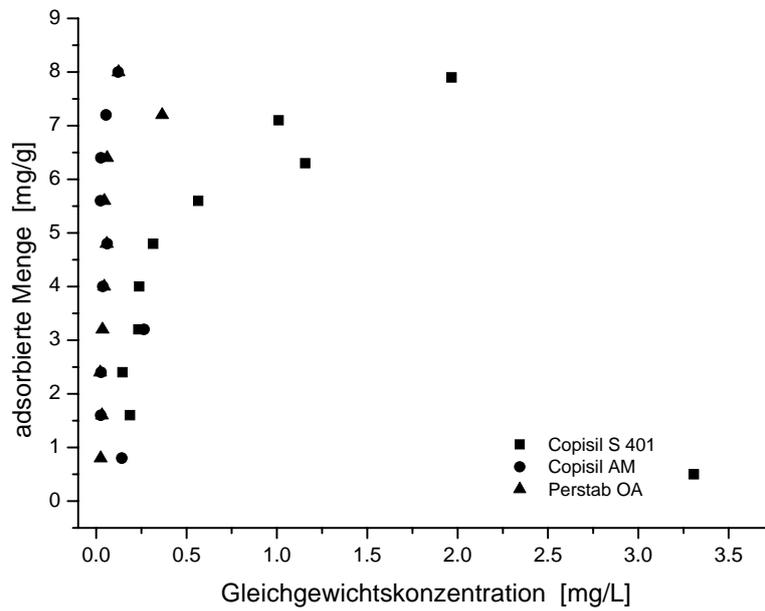


Abb. 120: Adsorptionsisothermen von Kupferionen an DIAMO-silanisierte Adsorbentien

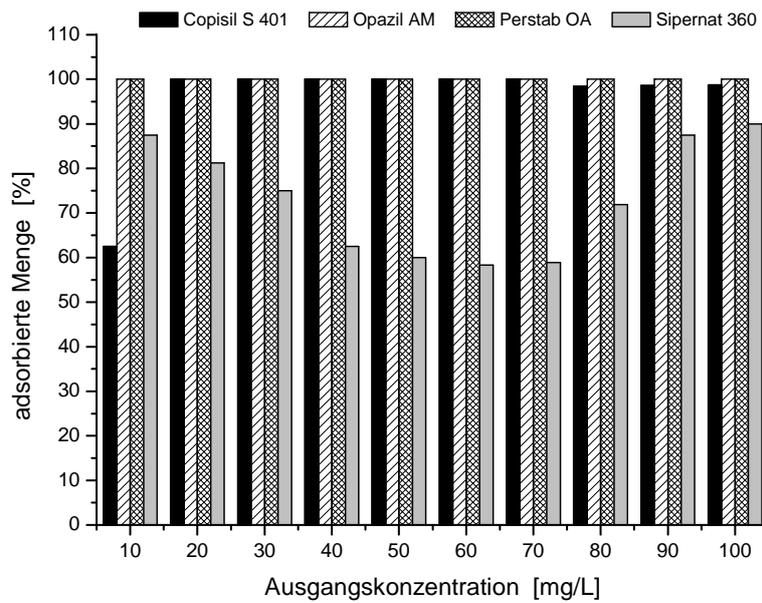


Abb. 121: Adsorbierte Mengen Kupferionen an DIAMO-silanisierte Adsorbentien (in Prozent der zugegebenen Cu^{2+} -Mengen)

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

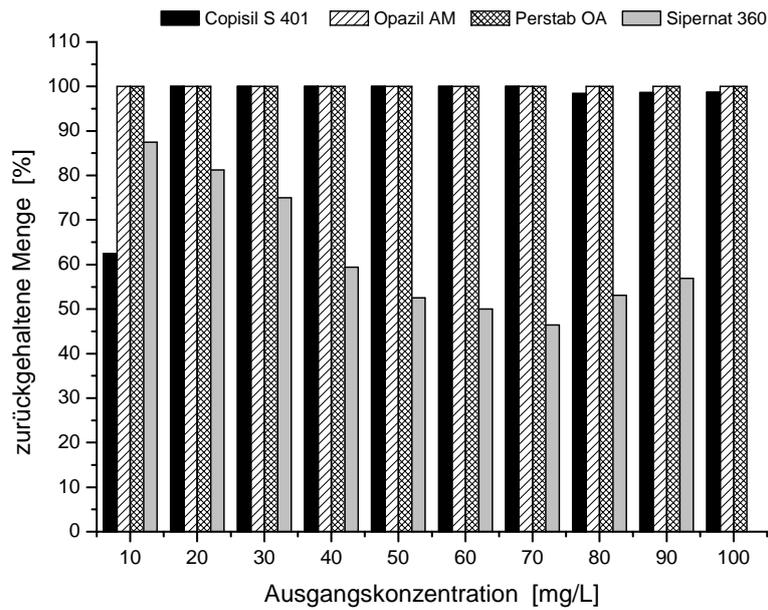


Abb. 122: Zurückgehaltene Mengen Kupferionen an DIAMO-silanisierte Adsorbentien (in Prozent der zugegebenen Cu^{2+} -Mengen)

6.17.4 TRIAMO-Bentonite und Cu^{2+} -Ionen

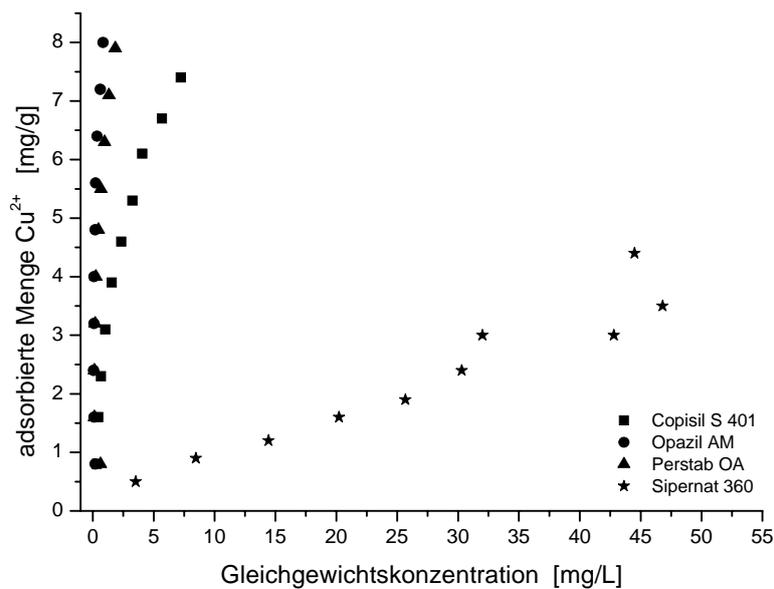


Abb. 123: Adsorptionsisothermen von Kupferionen an TRIAMO-silanisierte Adsorbentien

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

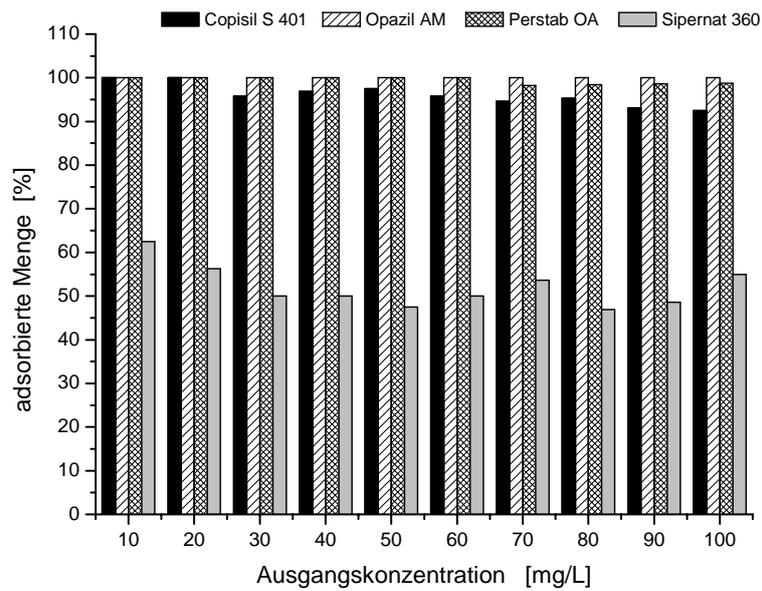


Abb. 124: Adsorbierte Mengen Kupferionen an TRIAMO-silanisierte Adsorbentien (in Prozent der zugegebenen Cu^{2+} -Mengen)

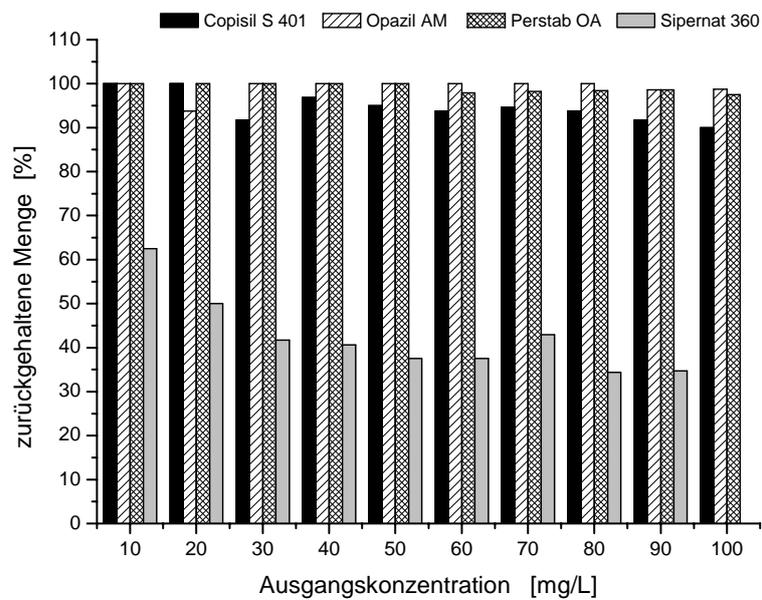


Abb. 125: Zurückgehaltene Mengen an Kupferionen an TRIAMO-silanisierte Adsorbentien (in Prozent der zugegebenen Cu^{2+} -Mengen)

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

Tab. 142: Adsorbierte Mengen Kupferionen an modifiziertem Opazil AM, zum Vergleich Luvitec belegtes Opazil AM

	Polymer Luvitec	MPTMS	APTES	DIAMO	TRIAMO
Ausgangskonz. [mg/L]	ads. Menge [mg/g]				
10	0.8	0.7	0.8	0.8	0.8
20	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
30	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
40	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2
50	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
60	4.8	4.7	4.8	4.8	4.8
70	5.6	5.4	5.6	5.6	5.6
80	6.4	6.2	6.4	6.4	6.4
90	7.2	4.6	7.2	7.2	7.2
100	8.0	-	8.0	8.0	8.0

Tab. 143: Zurückgehaltene Mengen Kupferionen an modifiziertem Opazil AM, zum Vergleich Luvitec belegtes Opazil AM

	Polymer Luvitec	MPTMS	APTES	DIAMO	TRIAMO
Ausgangskonz. [mg/L]	zurück. Menge [mg/g]				
10	0.8	0.7	0.8	0.8	0.8
20	1.6	1.6	1.6	1.6	1.5
30	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
40	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2
50	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
60	4.8	4.7	4.8	4.8	4.8
70	5.6	5.4	5.6	5.6	5.6
80	6.4	6.2	6.4	6.4	6.4
90	7.2	4.6	7.2	7.2	7.1
100	8.0	-	8.0	8.0	7.9

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

Tab. 144: Adsorbierte Mengen Kupferionen an modifiziertem Perstab OA, zum Vergleich Luvitec belegtes Perstab OA

	Polymer Luvitec	MPTMS	APTES	DIAMO	TRIAMO
Ausgangskonz. [mg/L]	ads. Menge [mg/g]				
10	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
20	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
30	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
40	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2
50	4.0	3.9	4.0	4.0	4.0
60	4.8	4.5	4.8	4.8	4.8
70	5.6	4.9	5.6	5.6	5.5
80	6.4	5.3	6.4	6.4	6.3
90	7.2	5.7	7.2	7.2	7.1
100	8.0	5.9	8.0	8.0	7.9

Tab. 145: Zurückgehaltene Mengen Kupferionen an modifiziertem Perstab OA, zum Vergleich Luvitec belegtes Perstab OA

	Polymer Luvitec	MPTMS	APTES	DIAMO	TRIAMO
Ausgangs-konz. [mg/L]	zurück. Menge [mg/g]				
10	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7
20	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
30	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
40	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2
50	4.0	3.9	4.0	4.0	4.0
60	4.8	4.5	4.8	4.8	4.7
70	5.6	4.9	5.6	5.6	5.5
80	6.4	5.3	6.4	6.4	6.3
90	7.2	5.7	7.2	7.2	7.1
100	8.0	5.9	8.0	8.0	7.8

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

MPTMS-Perstab adsorbierte mehr Cu^{2+} -Ionen als die Opazil- und M47-Derivate. M47 hatte das geringste Adsorptionsvermögen. Beim Waschen mit Wasser wurden keine Cu^{2+} -Ionen desorbiert.

Auch APTES-, DIAMO- und TRIAMO-silanisierte Bentoniten adsorbierten nahezu alle angebotenen Cu^{2+} -Ionen. Während Opazil AM und Perstab OA die zugegebenen Cu^{2+} -Ionen vollständig adsorbierten, war die Adsorptionsfähigkeit von Copisil S401 etwas geringer. Beim Waschen von Opazil AM und Perstab OA mit Wasser wurden keine Cu^{2+} -Ionen in der Lösung gefunden. Bei den modifizierten Sipernat 360-Proben wurde nur eine geringe Komplexierungsfähigkeit beobachtet, aber die Mengen Cu^{2+} -Ionen wurden nicht desorbiert.

6.17.5 MPTMS-Bentonite und Fe^{3+} -Ionen

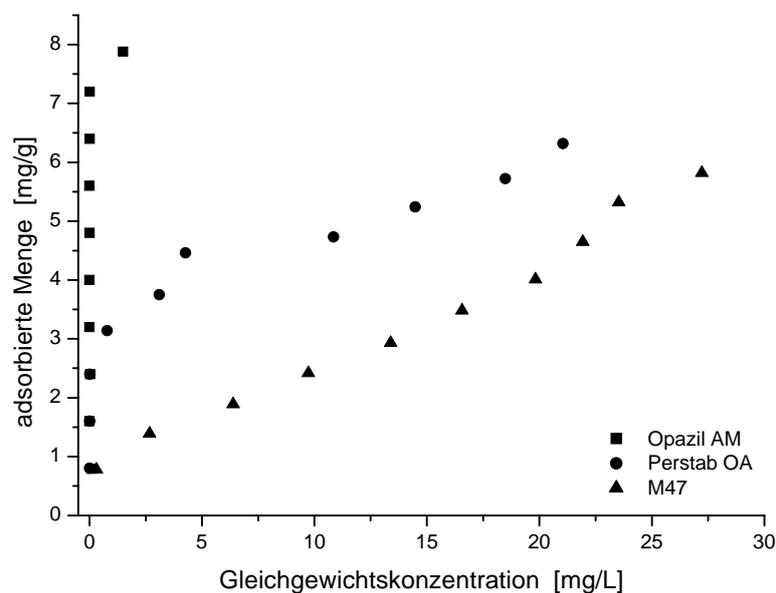


Abb. 126: Adsorptionisothermen von Eisenionen an MPTMS-silanisierte Bentonite

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

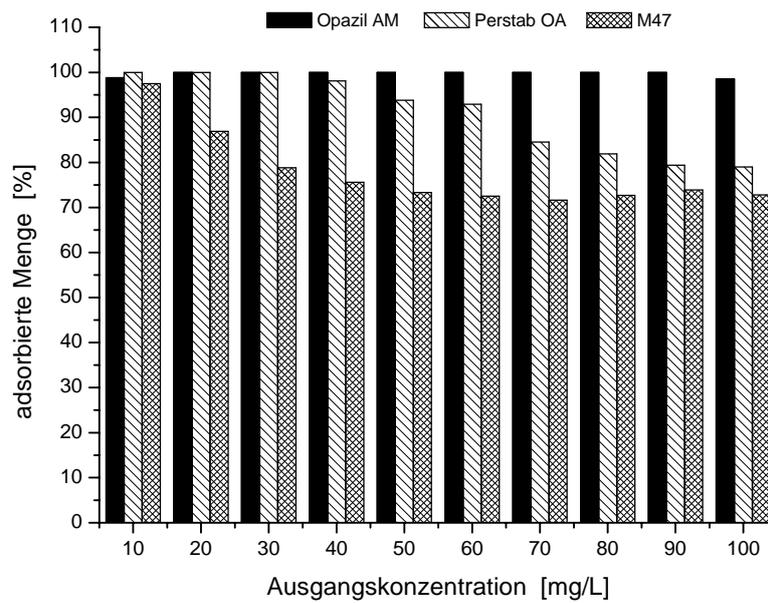


Abb. 127: Adsorbierte Mengen Eisenionen an MPTMS-silanisierte Bentonite (in Prozent der zugegebenen Fe^{3+} -Mengen)

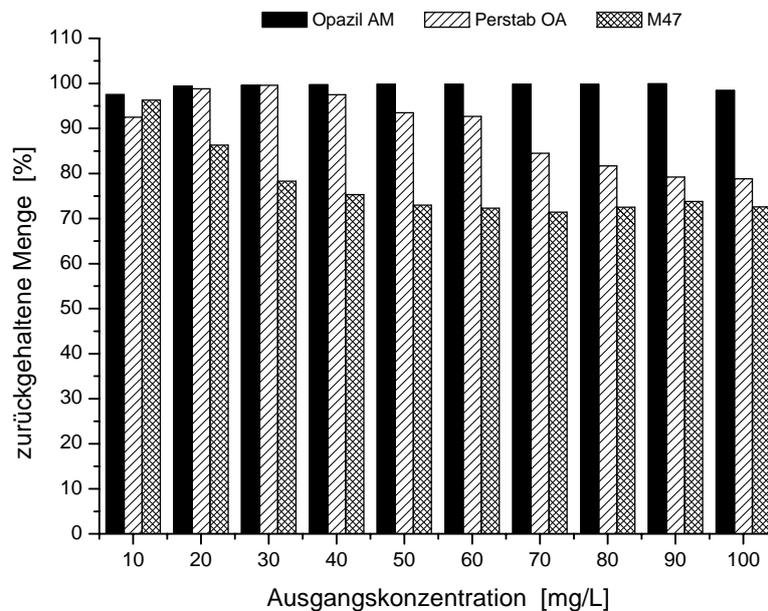


Abb. 128: Zurückgehaltene Mengen Eisenionen an MPTMS-silanisierte Bentonite (in Prozent der zugegebenen Fe^{3+} -Mengen)

6.17.6 APTES-Bentonite und Fe³⁺-Ionen

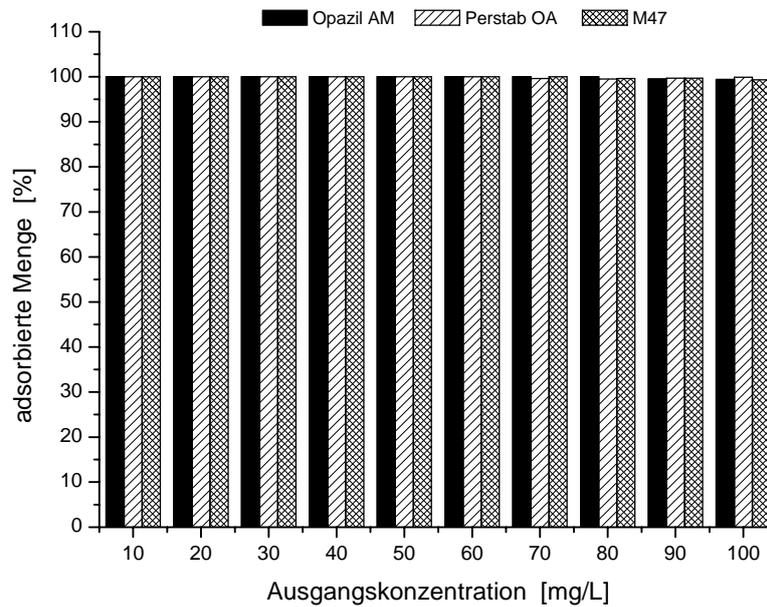


Abb. 129: Adsorbierte Mengen Eisenionen an APTES-silanisierte Bentonite (in Prozent der zugegebenen Mengen Fe³⁺-Mengen)

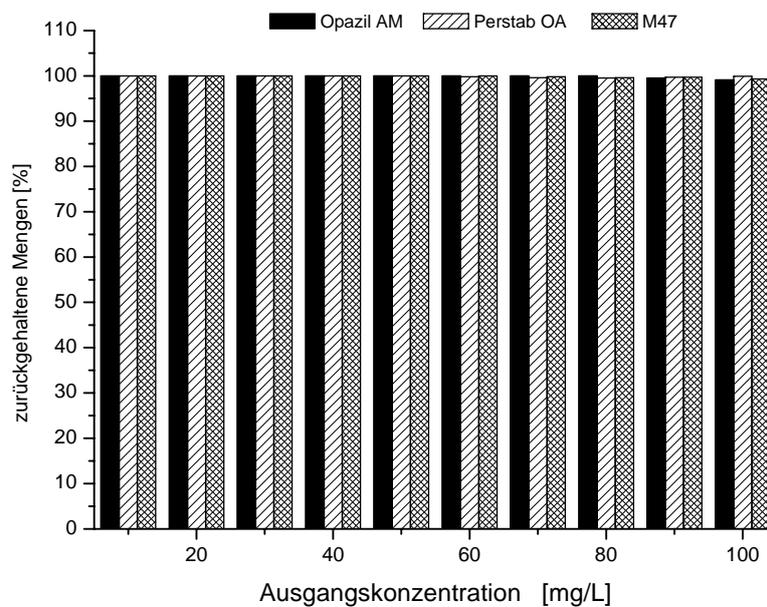


Abb. 130: Zurückgehaltene Mengen Eisenionen an APTES-silanisierte Betonite (in Prozent der zugegebenen Fe³⁺-Mengen)

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

6.17.7 DIAMO-Bentonite und Fe³⁺-Ionen

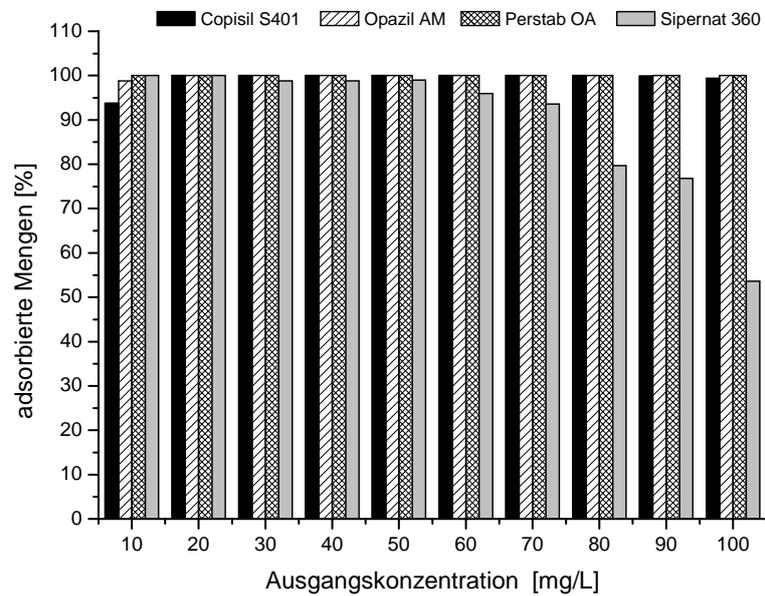


Abb. 131: Adsorbierte Mengen Eisenionen an DIAMO-silanisierte Adsorbentien (in Prozent der zugegebenen Fe³⁺-Mengen)

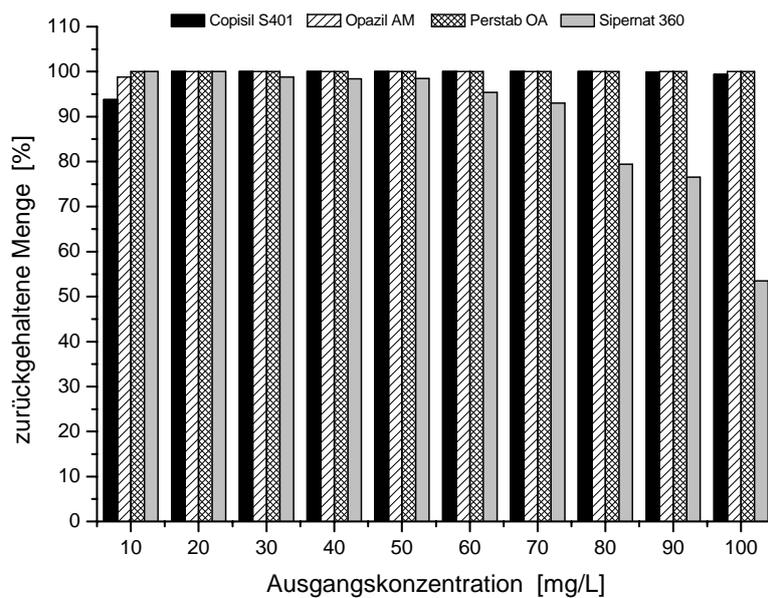


Abb. 132: Zurückgehaltene Mengen Eisenionen an DIAMO-silanisierte Adsorbentien (in Prozent der zugegebenen Fe³⁺-Mengen)

6.17.8 TRIAMO-Bentonite und Fe³⁺-Ionen

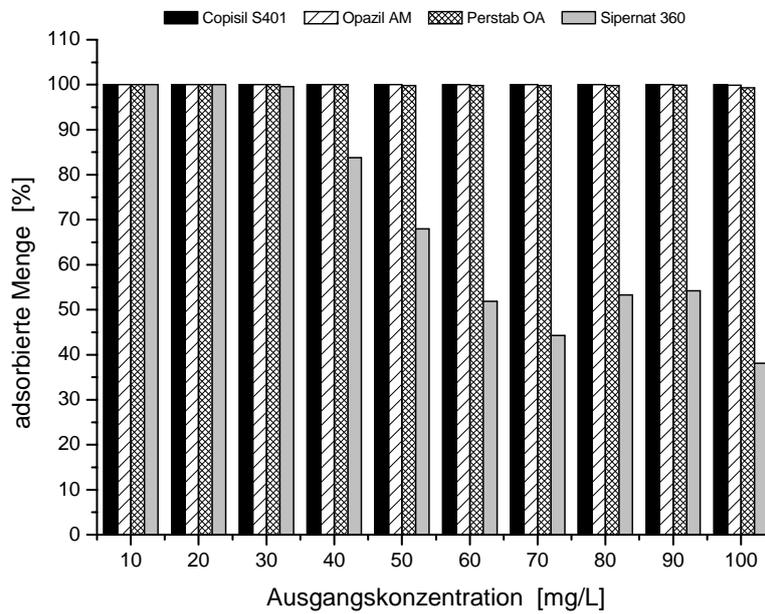


Abb. 133: Adsorbierte Menge Eisenionen an TRIAMO-silanisierte Adsorbentien (in Prozent der zugegebenen Fe³⁺-Mengen)

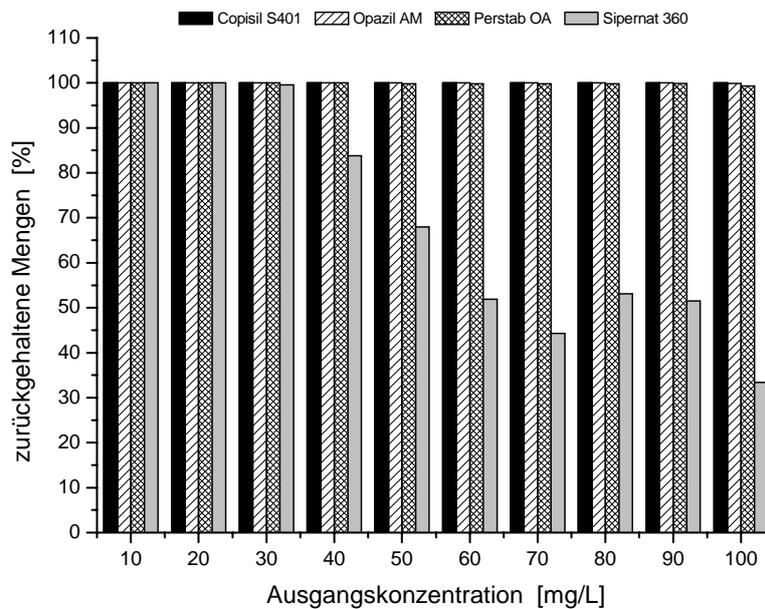


Abb. 134: Zurückgehaltene Menge Eisenionen an TRIAMO-silanisierten Adsorbentien (in Prozent der zugegebenen Fe³⁺-Mengen)

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

Tab. 146: Adsorbierte Mengen Eisenionen an modifiziertem Opazil AM, zum Vergleich Luvitec belegtes Opazil AM

	Polymer Luvitec	MPTMS	APTES	DIAMO	TRIAMO
Ausgangskonz. [mg/L]	ads. Menge [mg/g]				
10	0.62	0.79	0.80	0.79	0.80
20	1.32	1.60	1.60	1.60	1.60
30	2.17	2.40	2.40	2.40	2.40
40	3.01	3.20	3.20	3.20	3.20
50	3.94	4.00	4.00	4.00	4.00
60	4.73	4.80	4.80	4.80	4.80
70	5.60	5.60	5.60	5.60	5.60
80	6.37	6.40	6.40	6.40	6.40
90	7.20	7.20	7.17	7.20	7.20
100	7.43	7.88	7.95	8.00	7.99

Tab. 147: Zurückgehaltene Mengen Eisenionen an modifiziertem Opazil AM, zum Vergleich Luvitec belegtes Opazil AM

	Polymer Luvitec	MPTMS	APTES	DIAMO	TRIAMO
Ausgangs- konz. [mg/L]	zurück. Menge [mg/g]				
10	0.52	0.78	0.80	0.79	0.80
20	1.25	1.59	1.60	1.60	1.60
30	2.09	2.39	2.40	2.40	2.40
40	3.00	3.19	3.20	3.20	3.20
50	3.94	3.99	4.00	4.00	4.00
60	4.73	4.79	4.80	4.80	4.80
70	5.59	5.59	5.60	5.60	5.60
80	6.37	6.39	6.40	6.40	6.40
90	7.20	7.19	7.20	7.20	7.20
100	7.43	7.87	7.93	8.00	7.99

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

Tab. 148: Adsorbierte Mengen Eisenionen an modifiziertem Perstab OA, zum Vergleich Luvitec belegtes Perstab OA

	Polymer Luvitec	MPTMS	APTES	DIAMO	TRIAMO
Ausgangskonz. [mg/L]	ads. Menge [mg/g]				
10	0.70	0.80	0.80	0.80	0.80
20	1.46	1.60	1.60	1.60	1.60
30	2.29	2.40	2.40	2.40	2.40
40	3.13	3.14	3.20	3.20	3.20
50	3.99	3.75	4.00	4.00	3.99
60	4.76	4.46	4.80	4.80	4.79
70	5.51	4.73	5.58	5.60	5.59
80	6.02	5.24	6.37	6.40	6.39
90	6.95	5.72	7.18	7.20	7.19
100	7.19	6.32	7.99	8.00	7.94

Tab. 149: Zurückgehaltene Mengen Eisenionen an modifiziertem Perstab OA, zum Vergleich Luvitec belegtes Perstab OA

	Polymer Luvitec	MPTMS	APTES	DIAMO	TRIAMO
Ausgangskonz. [mg/L]	zurück. Menge [mg/g]				
10	0.60	0.74	0.79	0.80	0.80
20	1.44	1.58	1.60	1.60	1.60
30	2.29	2.39	2.40	2.40	2.40
40	3.13	3.12	3.20	3.20	3.20
50	3.99	3.74	4.00	4.00	3.99
60	4.76	4.45	4.79	4.80	4.79
70	5.51	4.73	5.58	5.60	5.59
80	6.02	5.23	6.37	6.40	6.39
90	6.82	5.70	7.18	7.20	7.19
100	6.70	6.30	7.99	8.00	7.94

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

Bei den Adsorptionsversuchen von Fe^{3+} -Ionen an MPTMS-Bentonite besaß Opazil AM die größte Komplexfähigkeit, gefolgt von Perstab OA und M47. Während Opazil AM die angebotenen Fe^{3+} -Ionen fast vollständig adsorbierte, blieben bei Perstab OA bei höheren Konzentrationen mehr Fe^{3+} -Ionen im Überstand. M47 wies eine deutlich geringere Adsorptionsfähigkeit als Perstab OA auf. Bei den Desorptionsuntersuchungen konnten keine Fe^{3+} -Ionen in den überstehenden Lösungen gefunden werden.

Bei den nachfolgenden Untersuchungen zur Komplexfähigkeit von Fe^{3+} -Ionen an APTES-, DIAMO- und TRIAMO-Bentoniten wurden die angebotenen Metallionen vollständig adsorbiert. Nach der Desorption konnten keine Metallionen mehr in den überstehenden Lösungen gemessen werden.

Sipernat 360 adsorbierte deutlich geringere Mengen Fe^{3+} -Ionen, nach der Desorption wurden keine nennenswerten Mengen Metallionen in Lösung gefunden.

6.17.9 MPTMS-Bentonite und Mn^{2+} -Ionen

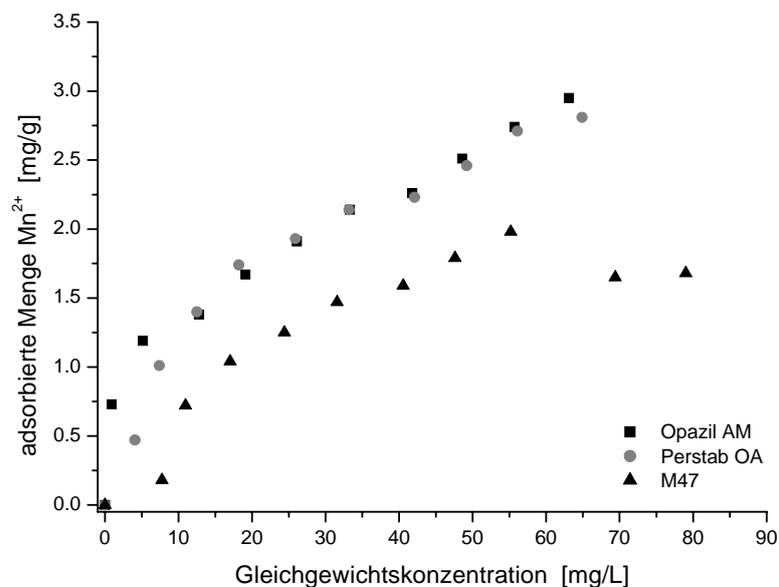


Abb. 135: Adsorptionisothermen von Manganionen an MPTMS-silanisierte Bentonite

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

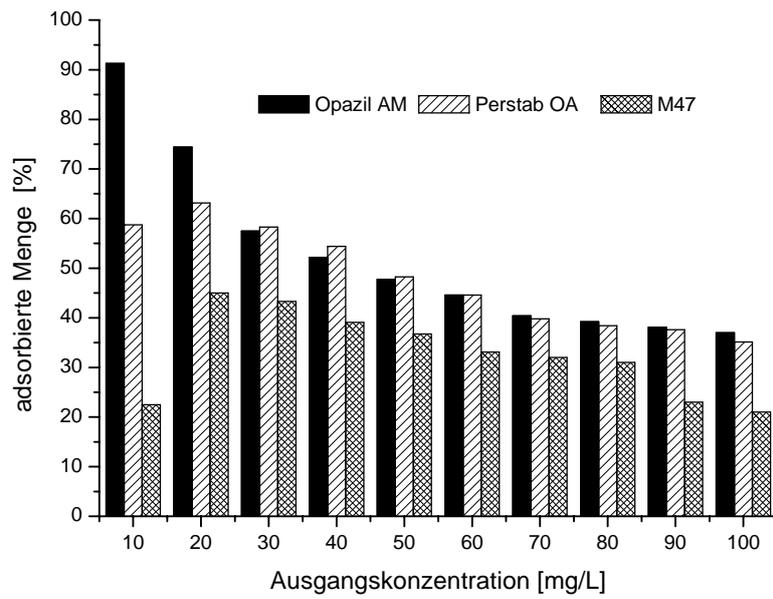


Abb. 136: Adsorbierte Mengen Manganionen an MPTMS-silanisierte Bentonite (in Prozent der zugegebenen Mn^{2+} -Mengen)

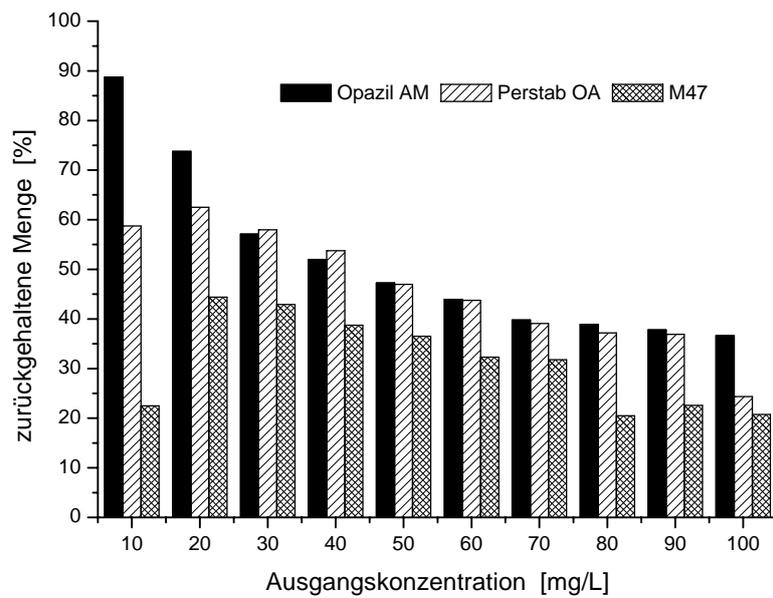


Abb. 137: Zurückgehaltene Mengen Manganionen an MPTMS-silanisierte Bentonite (in Prozent der zugegebenen Mn^{2+} -Mengen)

6.17.10 APTES-Bentonite und Mn^{2+} -Ionen

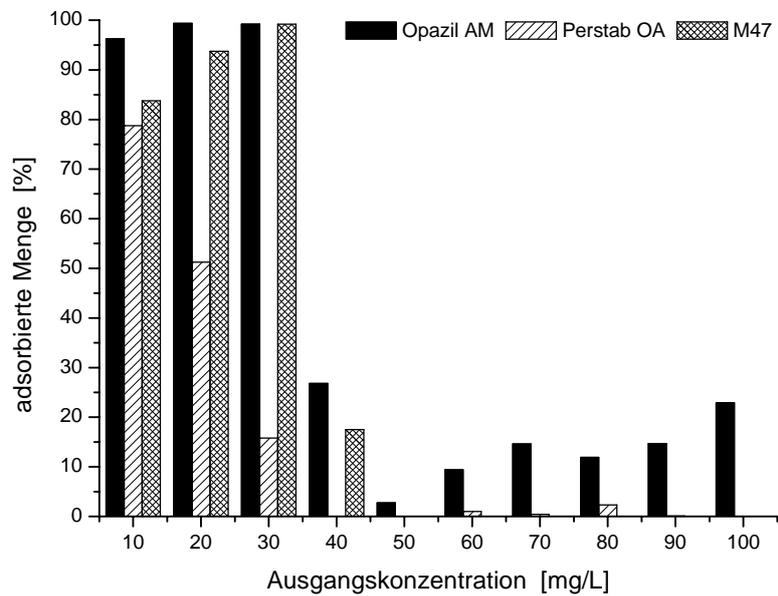


Abb. 138: Adsorbierte Mengen Manganionen an APTES-silanisierte Bentonite (in Prozent der zugegebenen Mn^{2+} -Mengen)

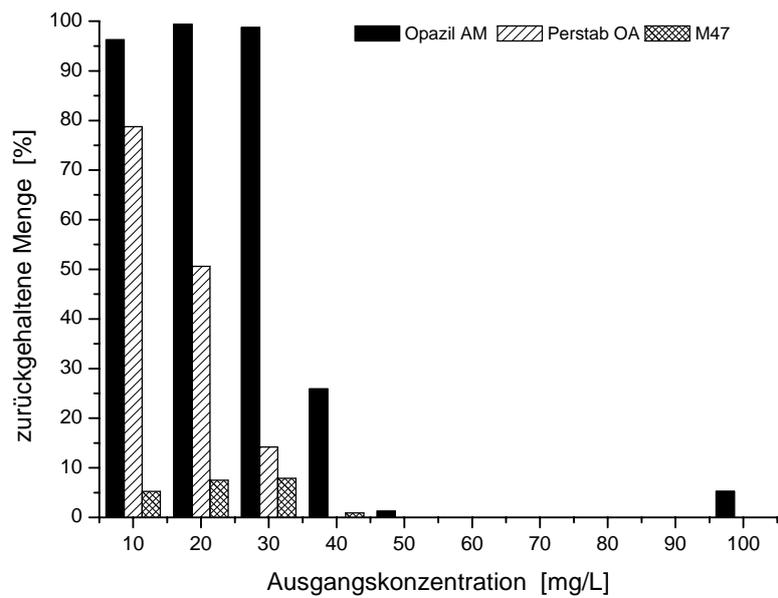


Abb. 139: Zurückgehaltene Mengen Manganionen an APTES-silanisierte Bentonite (in Prozent der zugegebenen Mn^{2+} -Mengen)

6.17.11 DIAMO-Bentonite und Mn^{2+} -Ionen

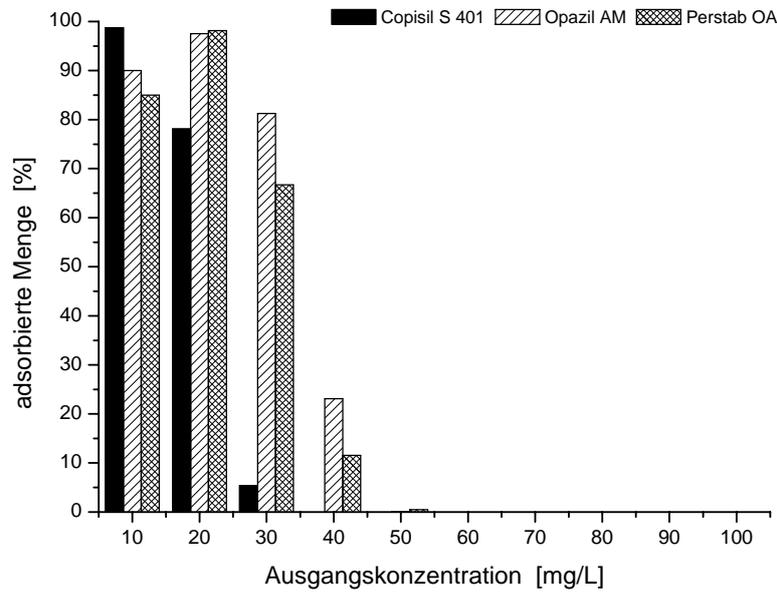


Abb. 140: Adsorbierte Mengen Manganionen an DIAMO-silanisierte Adsorbentien (in Prozent der zugegebenen Mn^{2+} -Mengen)

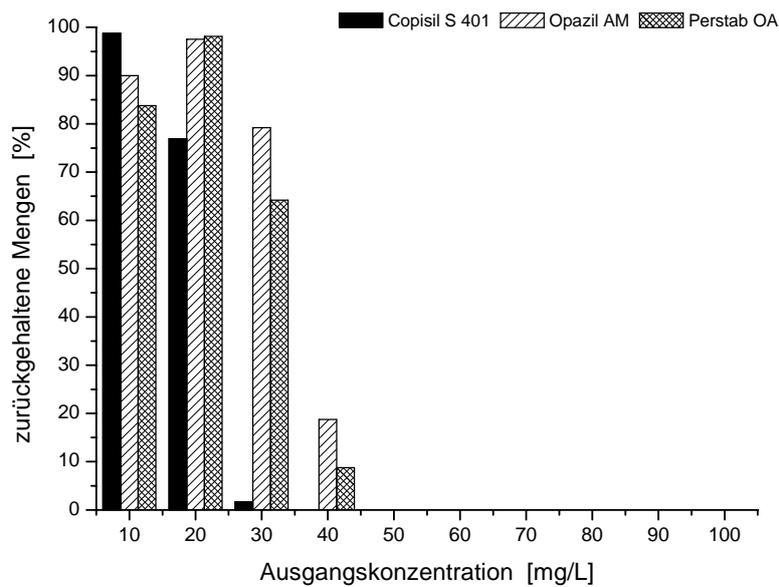


Abb. 141: Zurückgehaltene Mengen Manganionen an DIAMO-silanisierte Adsorbentien (in Prozent der zugegebenen Mn^{2+} -Mengen)

6.17.12 TRIAMO-Bentonite und Mn^{2+} -Ionen

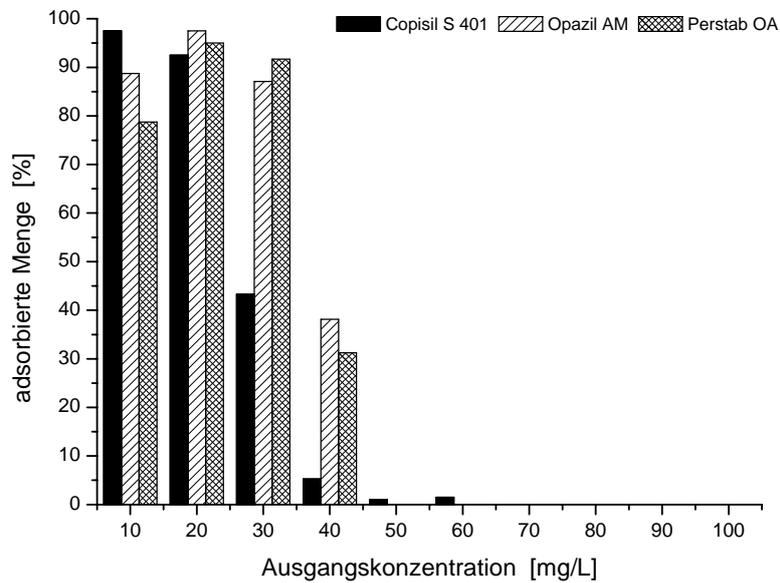


Abb. 142: Adsorbierte Mengen Manganionen an TRIAMO-silanisierte Adsorbentien (in Prozent der zugegebenen Mn^{2+} -Mengen)

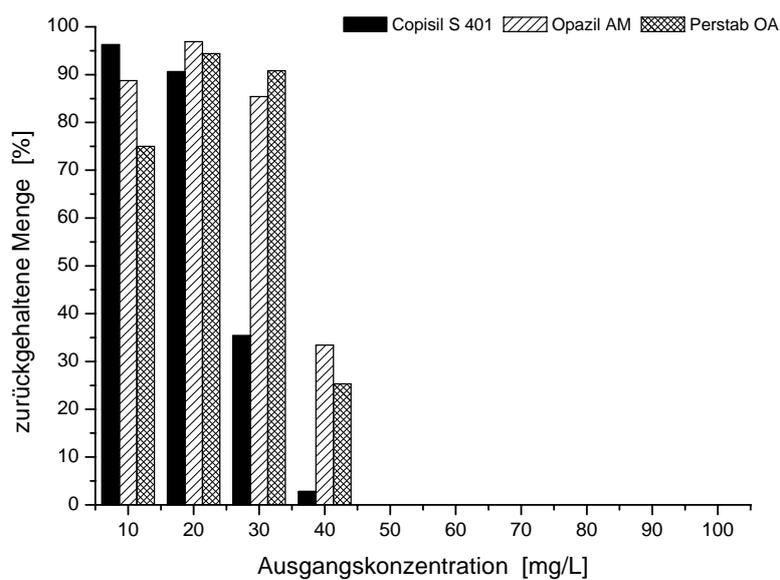


Abb. 143: Zurückgehaltene Mengen Manganionen an TRIAMO-silanisierte Adsorbentien (in Prozent der zugegebenen Mn^{2+} -Mengen)

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

Tab. 150: Adsorbierte Mengen Manganionen an modifiziertem Opazil AM, zum Vergleich Luvitec belegtes Opazil AM

	Polymer Luvitec	MPTMS	APTES	DIAMO	TRIAMO
Ausgangskonz. [mg/L]	ads. Menge [mg/g]				
10	0.79	0.73	0.77	0.72	0.71
20	1.55	1.19	1.59	1.56	1.56
30	1.46	1.38	2.38	1.95	2.09
40	1.10	1.67	0.86	0.74	1.22
50	1.10	1.91	0.11	0.01	0
60	1.18	2.14	0.45	0	0
70	1.22	2.26	0.82	0	0
80	0.91	2.51	0.76	0	0
90	1.02	2.74	1.06	0	0
100	1.10	2.95	1.83	0	0

Tab. 151: Zurückgehaltene Mengen Manganionen an modifiziertem Opazil AM, zum Vergleich Luvitec belegtes Opazil AM

	Polymer Luvitec	MPTMS	APTES	DIAMO	TRIAMO
Ausgangskonz. [mg/L]	zurück. Menge [mg/g]				
10	0.76	0.71	0.77	0.72	0.71
20	1.54	1.18	1.59	1.56	1.55
30	1.11	1.37	2.37	1.90	2.05
40	0.83	1.66	0.83	0.60	1.07
50	0.82	1.89	0.05	0	0
60	0.92	2.11	0	0	0
70	0.96	2.23	0	0	0
80	0.62	2.49	0	0	0
90	0.73	2.72	0	0	0
100	0.77	2.93	0.42	0	0

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

Tab. 152: Adsorbierte Mengen Manganionen an modifiziertem Perstab OA, zum Vergleich Luvitec belegtes Perstab OA

	Polymer Luvitec	MPTMS	APTES	DIAMO	TRIAMO
Ausgangskonz. [mg/L]	ads. Menge [mg/g]				
10	0.79	0.47	0.63	0.68	0.63
20	1.12	1.01	0.82	1.57	1.52
30	0.89	1.40	0.38	1.6	2.20
40	0.89	1.74	0	0.37	1.00
50	0.96	1.93	0	0.02	0
60	0.96	2.14	0.048	0	0
70	0.82	2.23	0.024	0	0
80	1.06	2.46	0.15	0	0
90	1.94	2.71	0.008	0	0
100	0.97	2.81	0	0	0

Tab. 153: Zurückgehaltene Mengen Manganionen an modifiziertem Perstab OA, zum Vergleich Luvitec belegtes Perstab OA

	Polymer Luvitec	MPTMS	APTES	DIAMO	TRIAMO
Ausgangskonz. [mg/L]	zurück. Menge [mg/g]				
10	0.73	0.47	0.63	0.67	0.60
20	0.97	1.00	0.81	1.57	1.51
30	0.63	1.39	0.34	1.54	2.18
40	0.53	1.72	0	0.28	0.81
50	0.56	1.88	0	0	0
60	0.58	2.10	0	0	0
70	0.40	2.19	0	0	0
80	0.61	2.38	0	0	0
90	1.32	2.66	0	0	0
100	0.39	2.75	0	0	0

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

MPTMS-Opazil und -Perstab adsorbierten gleiche Mengen Mn^{2+} -Ionen, M47 deutlich weniger. Bei der Desorption konnte keine Abnahme in der Menge der adsorbierten Mn^{2+} -Ionen beobachtet werden.

Bei den APTES-Bentoniten wurden an Opazil AM die meisten Mn^{2+} -Ionen adsorbiert. Perstab OA adsorbierte deutlich weniger Metallionen (unter 0.1 mg/g), und M47 wies eine Adsorption nur im niedrigen Konzentrationsbereich auf (bis 40 mg/L) auf. Bei allen Bentoniten wurden die Mn^{2+} -Ionen nahezu vollständig ausgewaschen. Opazil AM hielt die Mn^{2+} -Ionen bis zu höheren Konzentrationen (50 mg/L) zurück, wohingegen Perstab OA und M47 schon bei geringen Ausgangskonzentrationen keine Metallionen mehr zurückhielten.

Dieser Trend konnte auch bei den DIAMO- und TRIAMO-Bentoniten beobachtet werden. Es wurden nur geringe Mengen Mn^{2+} -Ionen bei niedrigen Konzentrationen adsorbiert, bei höheren Konzentrationen fand jedoch seltsamerweise keine Adsorption mehr statt. Bei den Desorptionsuntersuchungen wurden nur geringe Mengen Metallionen zurückgehalten und nahezu vollständig ausgewaschen.

Bei den modifizierten Sipernat 360-Proben wurde keine Adsorption von Mn^{2+} -Ionen beobachtet.

6.18 Adsorption und Desorption von Metallionen an silanisiertem Aerosil und Kaolinit

6.18.1 Adsorption von Cu^{2+} -Ionen

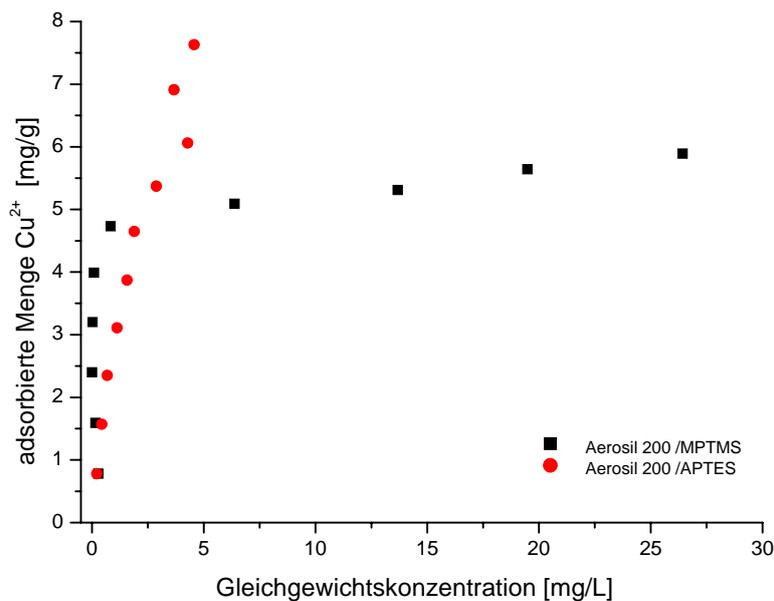


Abb. 144: Adsorptionsisothermen von Cu^{2+} -Ionen an Aerosil 200, modifiziert mit MPTMS bzw. APTES

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

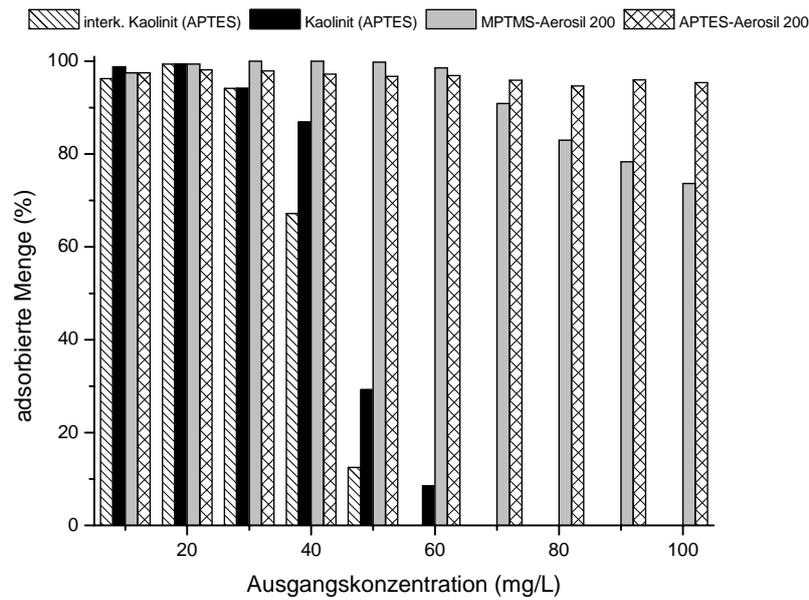


Abb. 145: Adsorbierte Menge Kupferionen an modifiziertem Aerosil 200 und Kaolinit (in Prozent der zugegebenen Mengen von Cu^{2+} -Ionen)

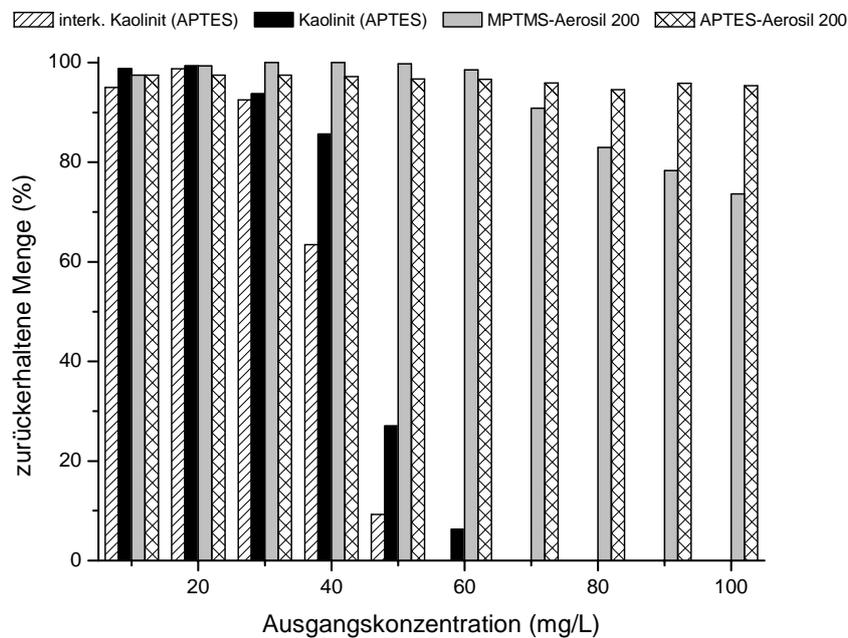


Abb. 146: Zurückgehaltene Menge Kupferionen an modifiziertem Aerosil 200 und Kaolinit (in Prozent der zugegebenen Mengen von Cu^{2+} -Ionen)

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

Tab. 154: Adsorbierte Menge Kupferionen

	APTES-Aerosil	MPTMS-Aerosil	interk. Kaolinit (APTES)	Kaolinit (APTES)
Ausgangskonz. [mg/L]	ads. Menge [mg/g]	ads. Menge [mg/g]	ads. Menge [mg/g]	ads. Menge [mg/g]
10	0.78	0.78	0.77	0.79
20	1.57	1.59	1.59	1.59
30	2.35	2.4	2.26	2.26
40	3.11	3.2	2.15	2.78
50	3.87	3.99	0.5	1.17
60	4.65	4.73	0	0.41
70	5.37	5.09	0	0
80	6.06	5.31	0	0
90	6.91	5.64	0	0
100	7.63	5.89	0	0

Tab. 155: Zurückgehaltene Menge Kupferionen

	APTES-Aerosil	MPTMS-Aerosil	interk. Kaolinit (APTES)	Kaolinit (APTES)
Ausgangskonz. [mg/L]	zurück. Menge [mg/g]	zurück. Menge [mg/g]	zurück. Menge [mg/g]	zurück. Menge [mg/g]
10	0.78	0.78	0.76	0.79
20	1.56	1.59	1.58	1.59
30	2.34	2.4	2.22	2.25
40	3.11	3.2	2.03	2.74
50	3.87	3.99	0.37	1.08
60	4.64	4.73	0	0.3
70	5.37	5.09	0	0
80	6.05	5.31	0	0
90	6.9	5.64	0	0
100	7.63	5.89	0	0

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

6.18.2 Adsorption von Fe^{3+} -Ionen

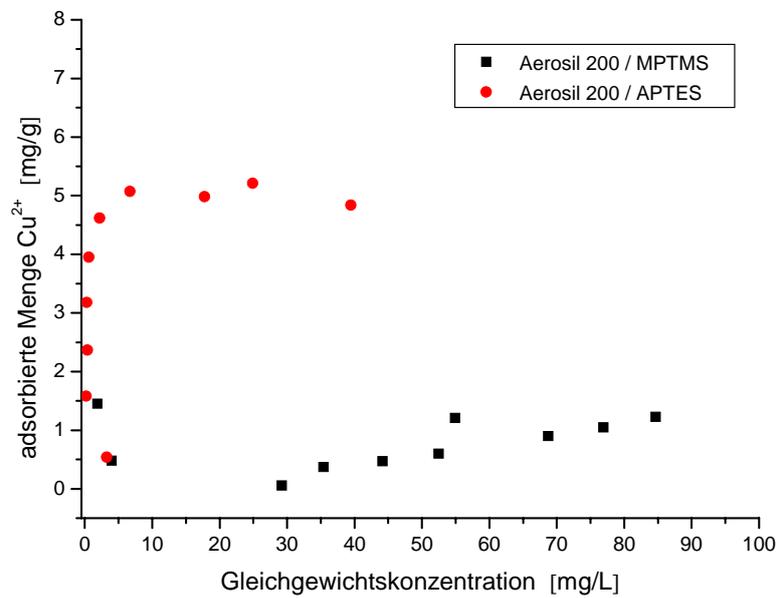


Abb. 147: Adsorptionsisothermen von Fe^{3+} -Ionen an Aerosil 200, modifiziert mit MPTMS bzw. APTES

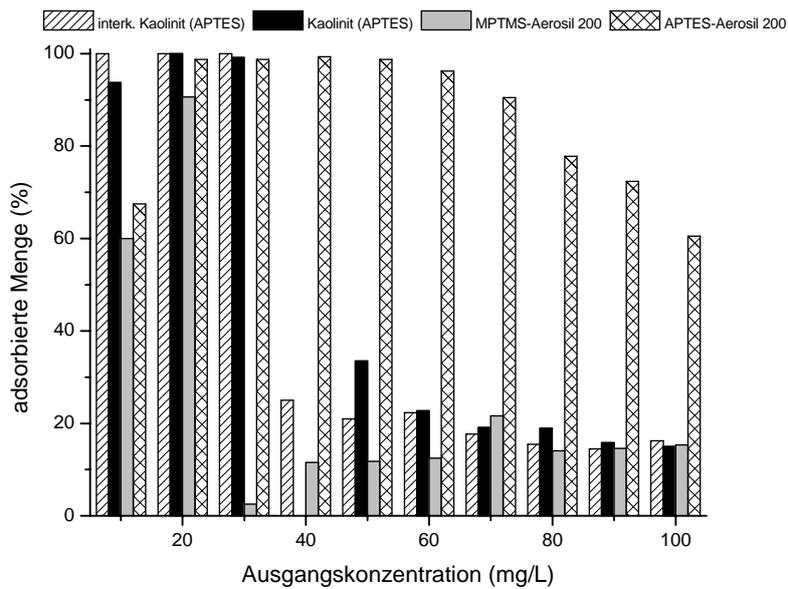


Abb. 148: Adsorbierte Menge Eisenionen an modifiziertem Aerosil 200 und Kaolinit (in Prozent der zugegebenen Mengen Fe^{3+} -Ionen)

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

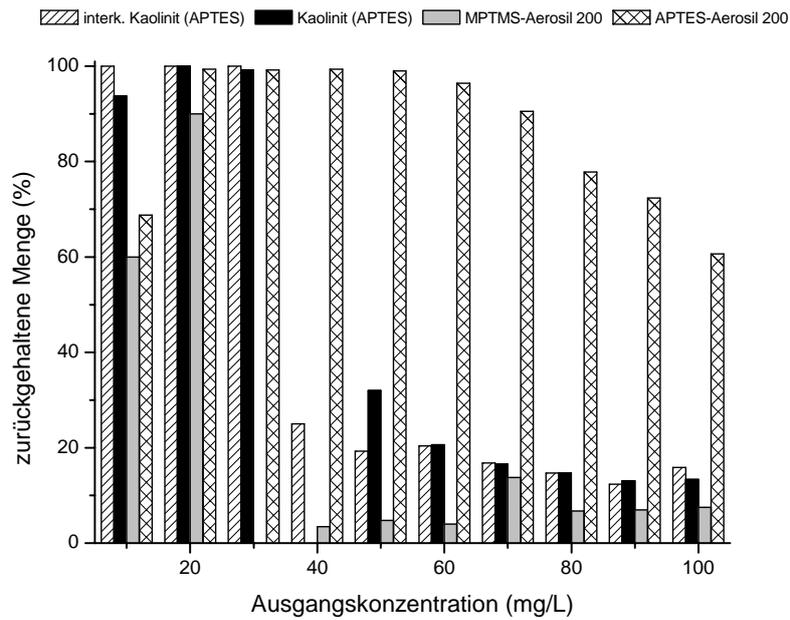


Abb. 149: Zurückgehaltene Menge Eisenionen an modifiziertem Aerosil 200 und Kaolinit (in Prozent der zugegebenen Mengen Fe^{3+} -Ionen)

Tab. 156: Adsorbierte Menge Eisenionen

	APTES-Aerosil	MPTMS-Aerosil	interk. Kaolinit (APTES)	Kaolinit (APTES)
Ausgangskonz. [mg/L]	ads. Menge [mg/g]	ads. Menge [mg/g]	ads. Menge [mg/g]	ads. Menge [mg/g]
10	0.54	0.48	0.8	0.75
20	1.58	1.45	1.6	1.6
30	2.37	0.06	2.4	2.38
40	3.18	0.37	0.8	0
50	3.95	0.47	0.84	1.34
60	4.62	0.6	1.07	1.09
70	5.07	1.21	0.99	1.07
80	4.98	0.9	0.99	1.21
90	5.21	1.05	1.04	1.14
100	4.84	1.23	1.3	1.2

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

Tab. 157: Zurückgehaltene Menge Eisenionen

	APTES-Aerosil	MPTMS-Aerosil	interk. Kaolinit (APTES)	Kaolinit (APTES)
Ausgangskonz. [mg/L]	zurück. Menge [mg/g]	zurück. Menge [mg/g]	zurück. Menge [mg/g]	zurück. Menge [mg/g]
10	0.55	0.48	0.8	0.75
20	1.59	1.44	1.61	1.6
30	2.38	0	2.4	2.38
40	3.18	0.11	0.8	0
50	3.96	0.19	0.77	1.28
60	4.63	0.19	0.98	0.99
70	5.07	0.77	0.94	0.93
80	4.98	0.43	0.94	0.94
90	5.21	0.5	0.89	0.94
100	4.85	0.6	1.27	1.07

6.18.3 Adsorption von Mn²⁺-Ionen

Tab. 158: Adsorbierte Menge Manganionen

	APTES-Aerosil	MPTMS-Aerosil	interk. Kaolinit (APTES)	Kaolinit (APTES)
Ausgangskonz. [mg/L]	ads. Menge [mg/g]	ads. Menge [mg/g]	ads. Menge [mg/g]	ads. Menge [mg/g]
10	0.6	0	0	0
20	1.18	0	0	0
30	0.26	0	0	0
40	0	0	0	0.05
50	0	0	0	0
60	0	0.09	0	0.31
70	0	0	0	0.32
80	0	0	0	0.54
90	0	0	0	0.63
100	0	0	0	0.66

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

Tab. 159: Zurückgehaltene Menge Manganionen

	APTES-Aerosil	MPTMS-Aerosil	interk. Kaolinit (APTES)	Kaolinit (APTES)
Ausgangskonz. [mg/L]	zurück. Menge [mg/g]	zurück. Menge [mg/g]	zurück. Menge [mg/g]	zurück. Menge [mg/g]
10	0.59	0	0	0
20	1.17	0	0	0
30	0.19	0	0	0
40	0	0	0	0
50	0	0	0	0
60	0	0	0	0.24
70	0	0	0	0.23
80	0	0	0	0.44
90	0	0	0	0.52
100	0	0	0	0.53

Silanisiertes Aerosil 200 und silanisiertes Kaolinit adsorbierten am besten die Kupferionen. MPTMS-Aerosil 200 und APTES-Aerosil 200 erreichten bei nahezu allen Konzentrationen der Metallsalzlösungen an die 100 %. Bei Eisen(III)-Ionen waren die Werte etwas schlechter. Hier erreichte nur noch APTES-Aerosil 200 für den gesamten Bereich Werte über 50 %. Am geringsten war die Adsorption von Mangan(II)-Ionen. Nur bei APTES-Aerosil 200 stieg sie bei niedriger Metallsalzkonzentration auf ~70 % der zugegebenen Menge.

Bei den Komplexierungsversuchen mit dem silaniserten Kieselgel Sipernat 360 wurden deutlich schlechtere Ergebnisse erhalten als mit silaniserten Bentoniten. Bei den Komplexierungsversuchen wurden Manganionen gar nicht und Kupfer- und Eisenionen nur mäßig adsorbiert. Dieses Ergebnis wurde damit begründet, dass Sipernat 360 nur eine geringe Oberfläche ($50 \text{ m}^2/\text{g}$) für die Komplexierung zur Verfügung stellt. Deshalb wurde mit Aerosil 200 (Oberfläche $200 \text{ m}^2/\text{g}$) verglichen, das mit APTES erfolgreich silanisiert worden war. Die Oberflächenbelegung war deutlich höher als bei Sipernat 360.

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

Tab. 160: Berechnete Oberflächenbelegung aus der Elementaranalyse von Aerosil 200 und Sipernat 360

Probe	% C	% N	mmole Silan / 100g			
			aus % C 1. Alkoxygrp.	aus % C 2. Alkoxygrp.	aus % C 3. Alkoxygrp.	aus % N
Aerosil 200 (APTES)	8.786	2.855	104.6	146.4	244.1	203.9
Sipernat 360 (DIAMO)	2.524	0.929	42.1	52.6	70.1	33.2
Sipernat 360 (TRIAMO)	2.331	0.991	38.8	48.6	64.8	23.6

Mit der größeren Oberfläche stieg auch die gebundene Menge Silan. Bei größerer Belegung der Oberfläche mit Silan wurde auch eine bessere Adsorption von Schwermetallionen erwartet. Im Vergleich zu Sipernat 360 nahm die Metallionenadsorption jedoch kaum zu. Lediglich bei der Adsorption von Kupferionen sah man im niedrigen Konzentrationsbereich deutlich bessere Ergebnisse als bei Sipernat 360.

Tab. 161: Metallionenadsorption an mod. Aerosil 200 und mod. Sipernat 360

Cu ²⁺ -Ionen [mg/g]			Fe ³⁺ -Ionen [mg/g]			Mn ²⁺ -Ionen [mg/g]		
Aerosil APTES	Sipernat DIAMO	Sipernat TRIAMO	Aerosil APTES	Sipernat DIAMO	Sipernat TRIAMO	Aerosil APTES	Sipernat DIAMO	Sipernat TRIAMO
0.78	0.7	0.5	0.54	0.8	0.8	0.6	0	0
1.57	1.3	0.9	1.58	1.6	1.6	1.18	0	0
2.35	1.8	1.2	2.37	2.37	2.39	0.26	0	0
3.11	2.0	1.6	3.18	3.16	2.68	0	0	0
3.87	2.4	1.9	3.95	3.96	2.72	0	0	0
4.65	2.8	2.4	4.62	4.61	2.49	0	0	0
5.37	3.3	3.0	5.07	5.24	2.48	0	0	0
6.06	4.6	3.0	4.98	5.10	3.41	0	0	0
6.91	6.3	3.5	5.21	5.53	3.9	0	0	0
7.63	7.2	4.4	4.84	4.29	3.05	0	0	0

6.19 Adsorption und Desorption von Metallionen an DPTS/PDPTS-Bentonite

6.19.1 Adsorption von Cu^{2+} -Ionen an DPTS/PDPTS-Bentonite

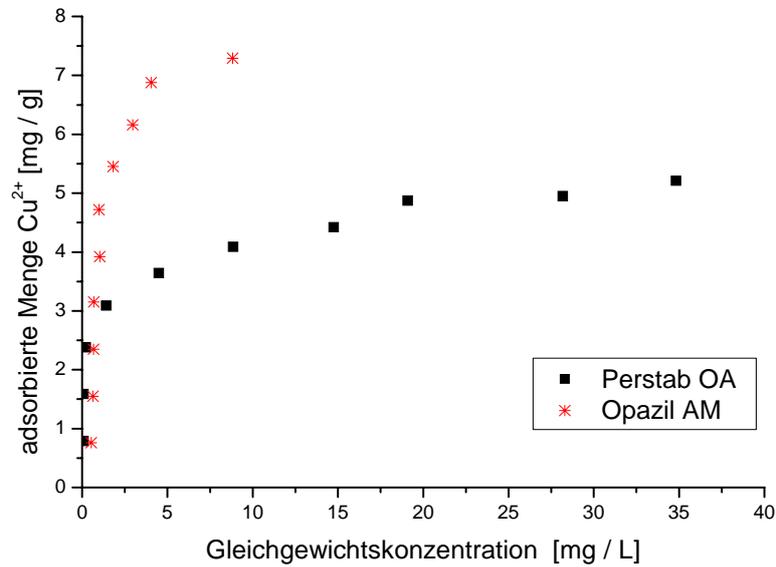


Abb. 150: Adsorptionsisothermen von Kupferionen an DPTS-silanisierte Bentonite

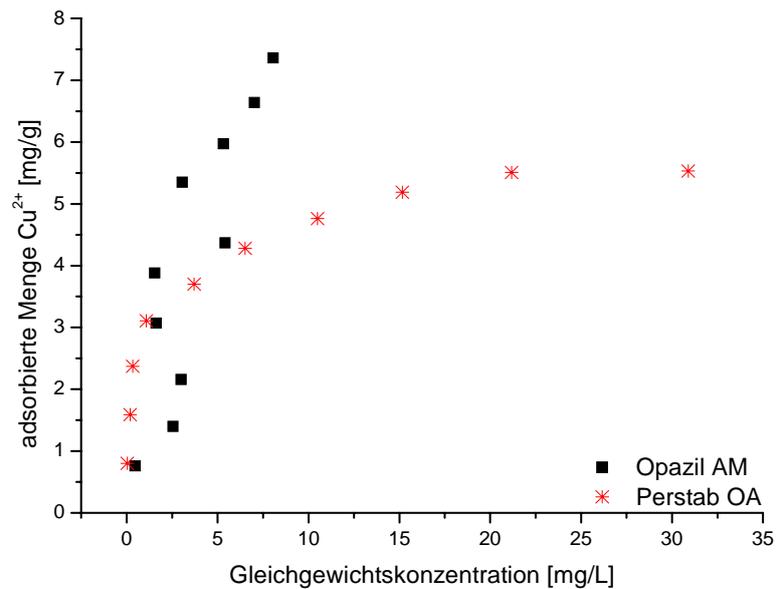


Abb. 151: Adsorptionsisothermen von Kupferionen an PDPTS silanisierte Bentonite

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

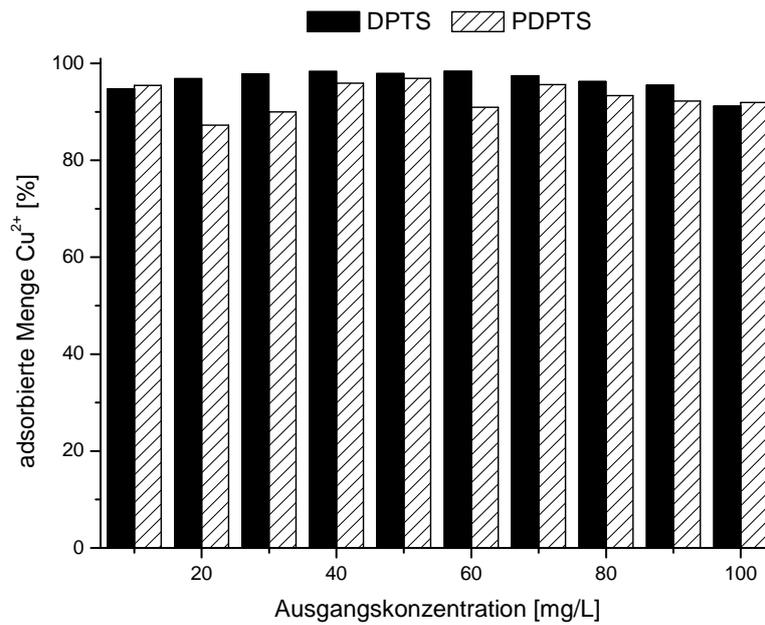


Abb. 152: Adsorbierte Menge Cu²⁺-Ionen an DPTS und PDPTS modifiziertem Opazil AM (in Prozent der zugegebenen Menge Cu²⁺-Ionen)

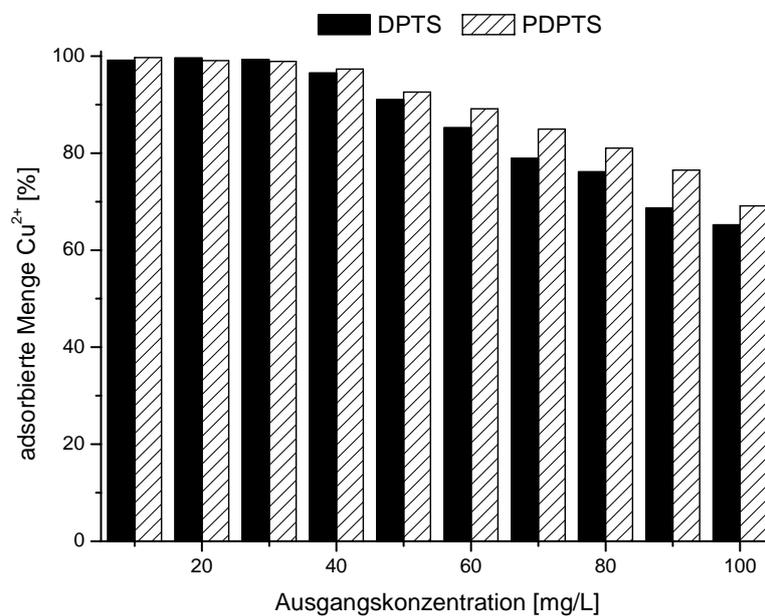


Abb. 153: Adsorbierte Menge Cu²⁺-Ionen an DPTS und PDPTS modifiziertem Perstab OA (in Prozent der zugegebenen Menge Cu²⁺-Ionen)

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

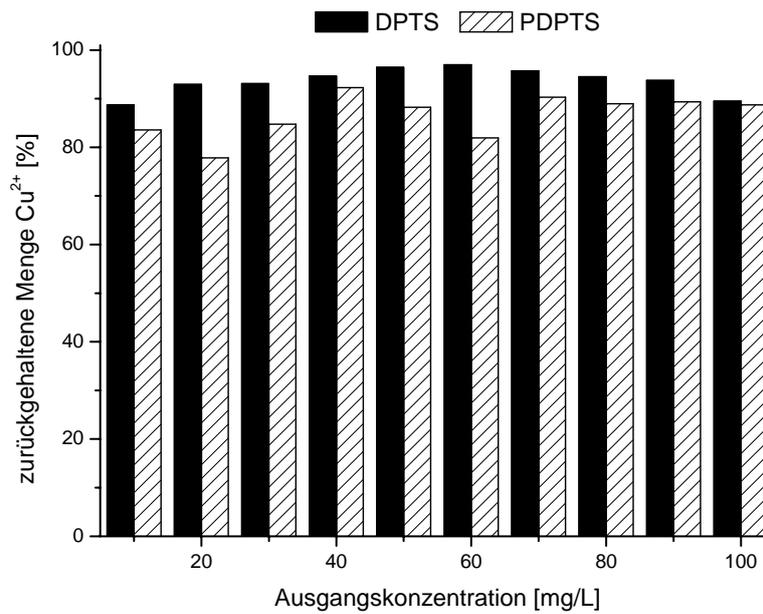


Abb. 154: Zurückgehaltene Menge Cu²⁺-Ionen von DPTS und PDPTS modifiziertem Opazil AM (in Prozent der zugegebenen Menge Cu²⁺-Ionen)

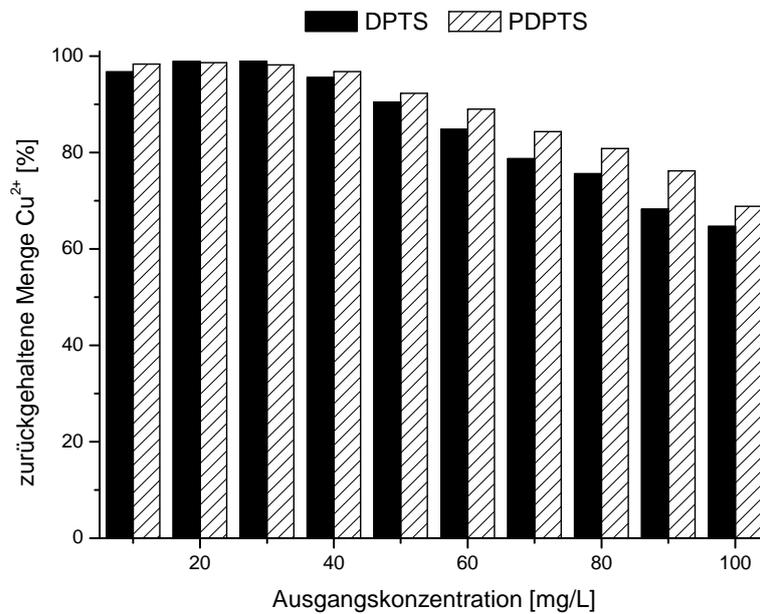


Abb. 155: Zurückgehaltene Menge Cu²⁺-Ionen von DPTS und PDPTS modifiziertem Perstab OA (in Prozent der zugegebenen Menge Cu²⁺-Ionen)

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

Tab. 162: Adsorbierte Mengen Cu²⁺-Ionen an DPTS/PDPTS modifiziertem Opazil AM und Perstab OA

Ausgangskonz. [mg/L]	Opazil AM		Perstab OA	
	ads. Menge DPTS [mg/g]	ads. Menge PDPTS [mg/g]	ads. Menge DPTS [mg/g]	ads. Menge PDPTS [mg/g]
10	0.76	0.76	0.79	0.80
20	1.55	1.40	1.59	1.59
30	2.35	2.16	2.38	2.37
40	3.15	3.07	3.09	3.11
50	3.92	3.88	3.64	3.70
60	4.72	4.37	4.09	4.28
70	5.45	5.35	4.42	4.76
80	6.16	5.97	4.87	5.19
90	6.88	6.64	4.95	5.51
100	7.29	7.36	5.21	5.53

Tab. 163: Zurückgehaltene Mengen Cu²⁺-Ionen an DPTS/PDPTS modifiziertem Opazil AM und Perstab OA

Ausgangskonz. [mg/L]	Opazil AM		Perstab OA	
	zurückgehaltene Menge DPTS [mg/g]	zurückgehaltene Menge PDPTS [mg/g]	zurückgehaltene Menge DPTS [mg/g]	zurückgehaltene Menge PDPTS [mg/g]
10	0.71	0.67	0.77	0.79
20	1.49	1.25	1.58	1.58
30	2.24	2.03	2.37	2.36
40	3.03	2.95	3.06	3.10
50	3.86	3.53	3.62	3.69
60	4.65	3.93	4.07	4.27
70	5.36	5.06	4.41	4.72
80	6.05	5.69	4.84	5.17
90	6.75	6.43	4.91	5.49
100	7.16	7.10	5.18	5.51

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

Kupferionen wurden von PDPTS-Opazil AM und DPTS-Opazil AM über den gesamten Konzentrationsbereich nahezu gleich gut adsorbiert. Die Metallionen wurden weitgehend zurückgehalten.

Bei PDPTS-Perstab OA und DPTS-Perstab OA wurden bei niedrigen Cu^{2+} -Ionenkonzentrationen 100 % der Metallionen adsorbiert.

6.19.2 Adsorption von Fe^{3+} -Ionen an DPTS/PDPTS-Bentonite

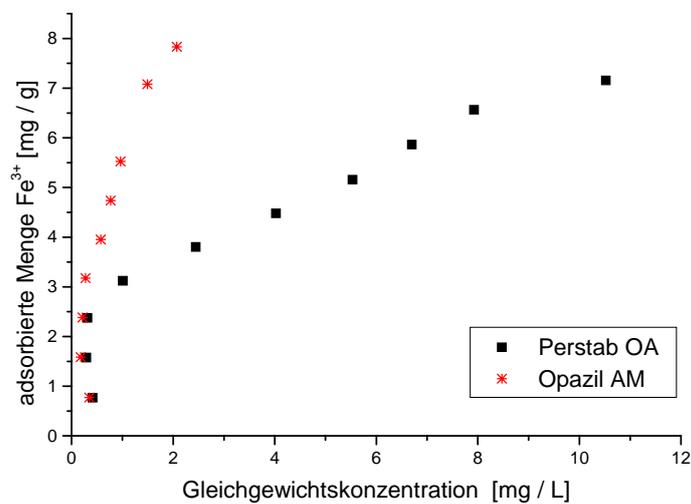


Abb. 156: Adsorptionsisothermen von Eisenionen an DPTS-silanisierte Bentonite

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

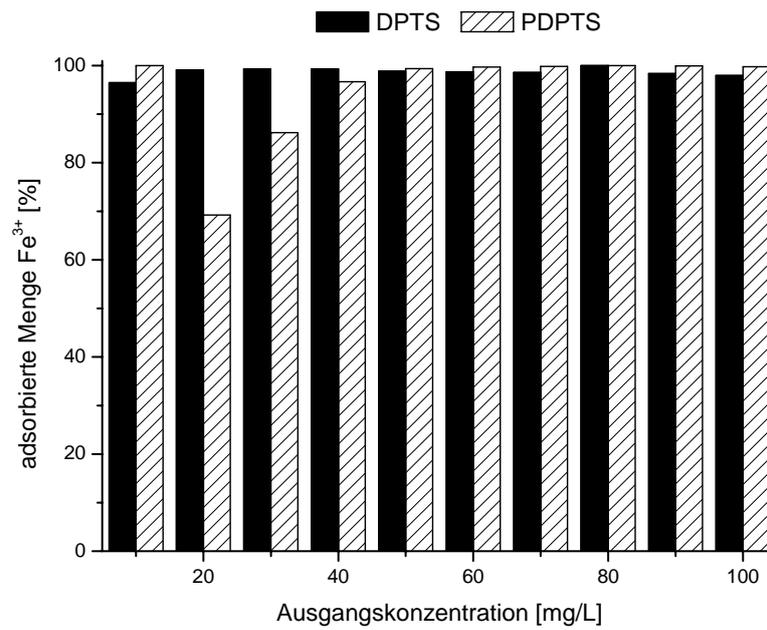


Abb. 157: Adsorbierte Menge Fe³⁺-Ionen an DPTS und PDPTS modifiziertem Opazil AM (in Prozent der zugegebenen Menge Fe³⁺-Ionen)

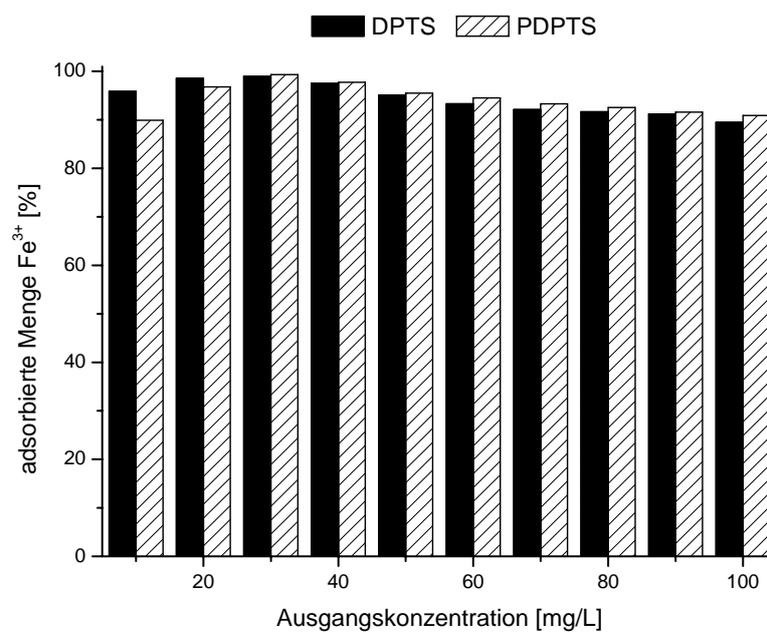


Abb. 158: Adsorbierte Menge Fe³⁺-Ionen an DPTS und PDPTS modifiziertem Perstab OA (in Prozent der zugegebenen Menge Fe³⁺-Ionen)

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

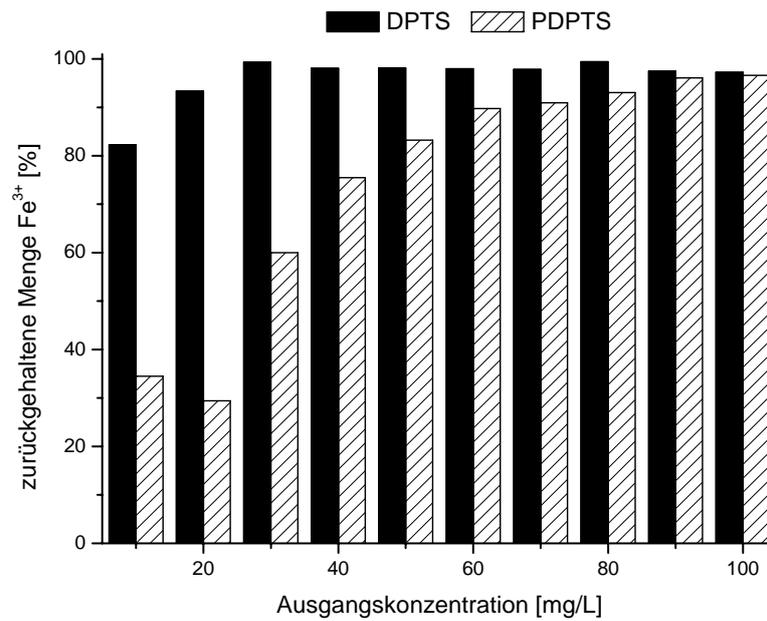


Abb. 159: Zurückgehaltene Mengen an DPTS und PDPTS modifiziertem Opazil AM (in Prozent der zugegebenen Menge Fe³⁺-Ionen)

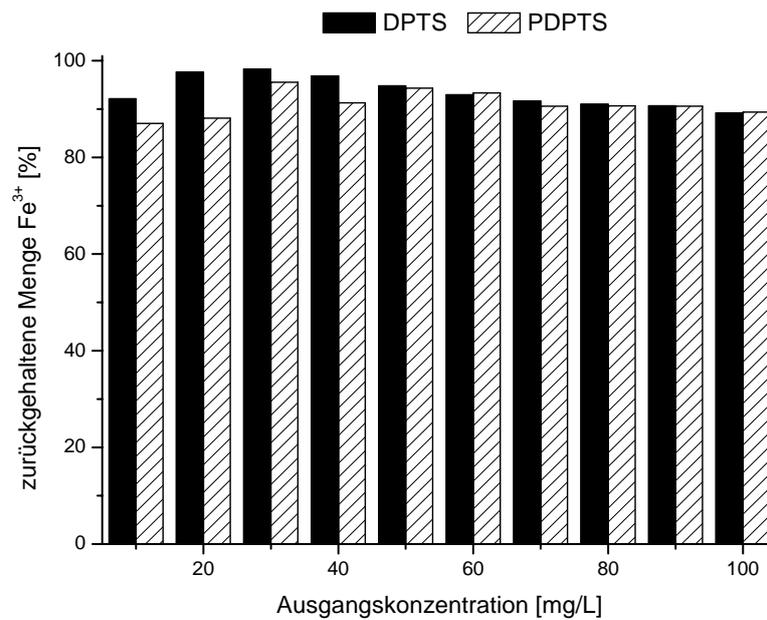


Abb. 160: Zurückgehaltene Menge Fe³⁺-Ionen an DPTS und PDPTS modifiziertem Perstab OA (in Prozent der zugegebenen Menge Fe³⁺-Ionen)

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

Tab. 164: Adsorbierte Mengen Fe³⁺-Ionen an DPTS/PDPTS modifiziertem Opazil AM und Perstab OA

Ausgangskonz. [mg/L]	Opazil AM		Perstab OA	
	ads. Menge DPTS [mg/g]	ads. Menge PDPTS [mg/g]	ads. Menge DPTS [mg/g]	ads. Menge PDPTS [mg/g]
10	0.77	0.80	0.77	0.72
20	1.59	1.11	1.58	1.55
30	2.38	2.07	2.37	2.38
40	3.18	3.09	3.12	3.13
50	3.95	3.98	3.80	3.82
60	4.74	4.79	4.48	4.54
70	5.52	5.59	5.16	5.22
80	-	6.40	5.86	5.92
90	7.08	7.20	6.57	6.59
100	7.83	7.98	7.16	7.27

Tab. 165: Zurückgehaltene Mengen Fe³⁺-Ionen an DPTS/PDPTS modifiziertem Opazil AM und Perstab OA

Ausgangskonz. [mg/L]	Opazil AM		Perstab OA	
	zurückgehaltene Menge DPTS [mg/g]	zurückgehaltene Menge PDPTS [mg/g]	zurückgehaltene Menge DPTS [mg/g]	zurückgehaltene Menge PDPTS [mg/g]
10	0.66	0.28	0.74	0.70
20	1.49	0.47	1.56	1.41
30	2.31	1.44	2.36	2.29
40	3.14	2.42	3.10	2.92
50	3.92	3.33	3.79	3.77
60	4.70	4.31	4.46	4.48
70	5.48	5.09	5.13	5.07
80	-	5.96	5.82	5.80
90	7.02	6.92	6.53	6.52
100	7.78	7.73	7.14	7.15

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

Eisenionen wurden von beiden silanmodifizierten Bentoniten über den gesamten Konzentrationsbereich gut adsorbiert. Lediglich bei PDPTS fiel der adsorbierte Anteil Fe^{3+} -Ionen im Konzentrationsbereich von 20-30 mg/L ab, jedoch nicht unter 70 %.

Bei PDPTS-Opazil AM werden deutlich mehr Eisenionen ausgewaschen als bei DPTS-Opazil AM.

Bei PDPTS-Perstab OA und DPTS-Perstab OA wurden Fe^{3+} -Ionen über den gesamten Konzentrationsbereich sehr gut adsorbiert. Lediglich bei der Desorption erkennt man bei niedrigem Ionenangebot kleine Unterschiede zwischen PDPTS- und DPTS-Bentonite.

6.19.3 Adsorption von Mn^{2+} -Ionen an DPTS/PDPTS-Bentonite

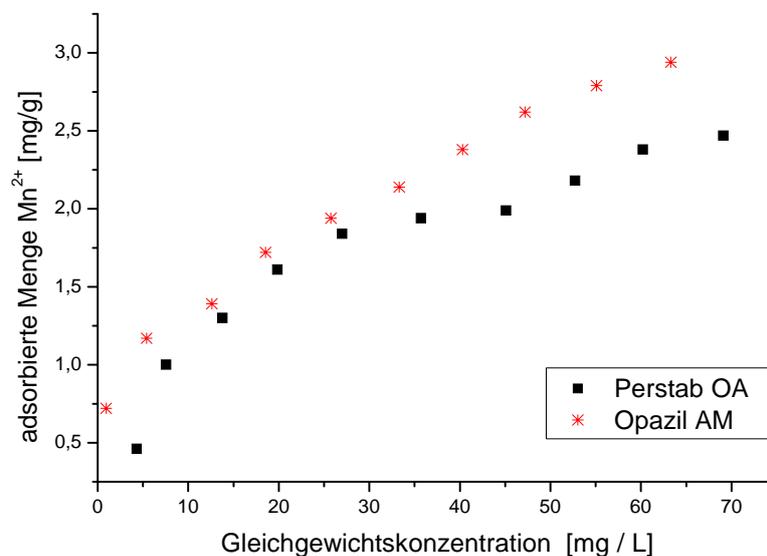


Abb. 161: Adsorptionsisothermen von Manganionen an DPTS-silanisierte Bentonite

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

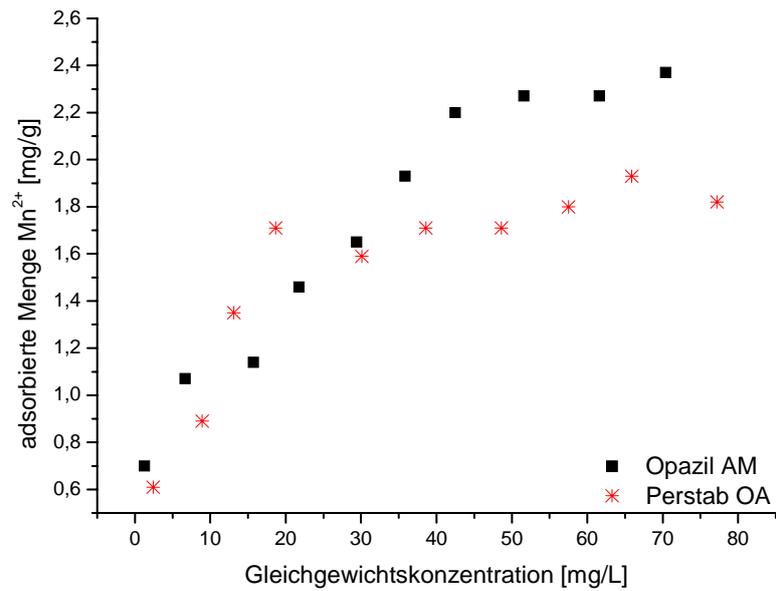


Abb. 162: Adsorptionsisothermen von Manganionen an PDPTS-silanisierte Bentonite

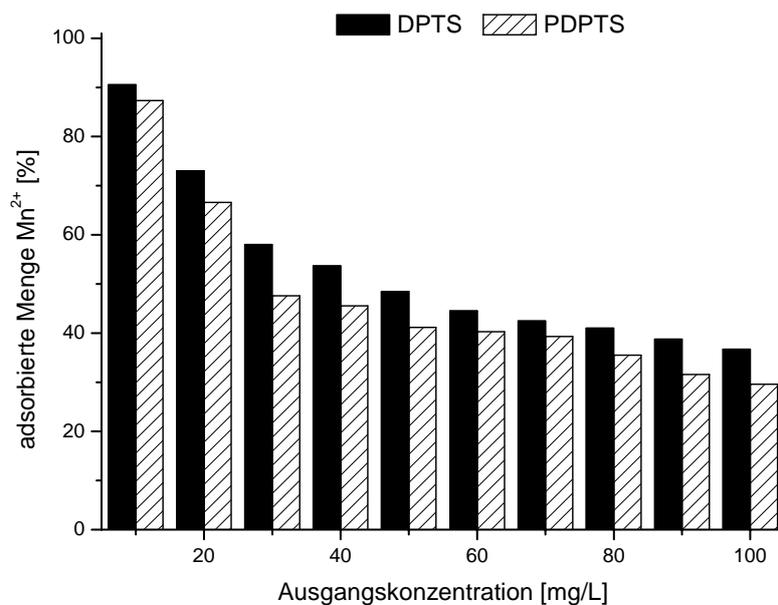


Abb. 163: Adsorbierte Menge Mn^{2+} -Ionen an DPTS und PDPTS modifiziertem Opazil AM (in Prozent der zugegebenen Menge Mn^{2+} -Ionen)

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

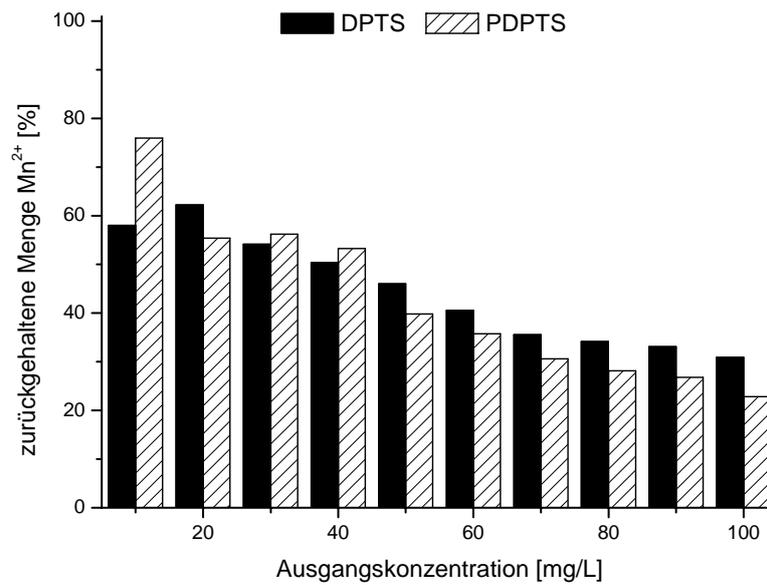


Abb. 164: Adsorbierte Menge Mn²⁺-Ionen an DPTS und PDPTS modifiziertem Perstab OA (in Prozent der zugegebenen Menge Mn²⁺-Ionen)

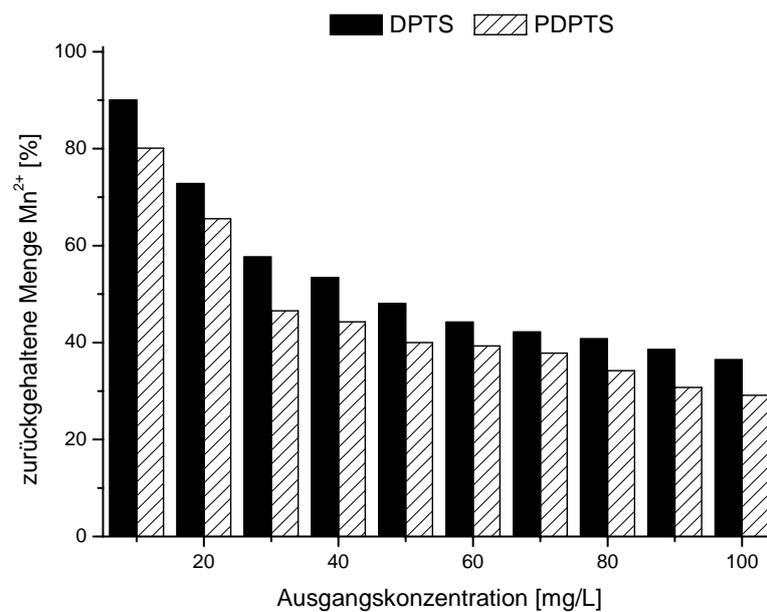


Abb. 165: Zurückgehaltene Menge Mn²⁺-Ionen an DPTS und PDPTS modifiziertem Opazil AM (in Prozent der zugegebenen Menge Mn²⁺-Ionen)

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

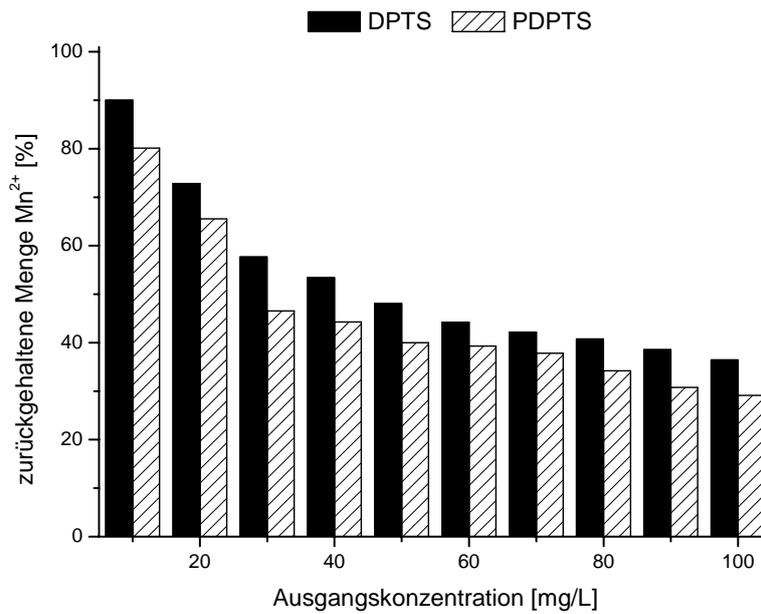


Abb. 166: Zurückgehaltene Menge Mn²⁺-Ionen an DPTS und PDPTS modifiziertem Perstab OA (in Prozent der zugegebenen Menge Mn²⁺-Ionen)

Tab. 166: Adsorbierte Mengen Mn²⁺-Ionen an DPTS/PDPTS modifiziertem Opazil AM und Perstab OA

Ausgangskonz. [mg/L]	Opazil AM		Perstab OA	
	ads. Menge DPTS [mg/g]	ads. Menge PDPTS [mg/g]	ads. Menge DPTS [mg/g]	ads. Menge PDPTS [mg/g]
10	0.72	0.70	0.46	0.61
20	1.17	1.07	1.00	0.89
30	1.39	1.14	1.30	1.35
40	1.72	1.46	1.61	1.71
50	1.94	1.65	1.84	1.59
60	2.14	1.93	1.94	1.71
70	2.38	2.20	1.99	1.71
80	2.62	2.27	2.18	1.80
90	2.79	2.27	2.38	0.61
100	2.94	2.37	2.47	0.89

6. ADSORPTION UND DESORPTION VON METALLIONEN

Tab. 167: Zurückgehaltene Mengen Mn^{2+} -Ionen an DPTS/PDPTS modifiziertem Opazil AM und Perstab OA

Ausgangskonz. [mg/L]	Opazil AM		Perstab OA	
	zurückgehaltene Menge DPTS [mg/g]	zurückgehaltene Menge PDPTS [mg/g]	zurückgehaltene Menge DPTS [mg/g]	zurückgehaltene Menge PDPTS [mg/g]
10	0.72	0.64	0.45	0.60
20	1.16	1.05	0.99	0.88
30	1.38	1.12	1.29	1.32
40	1.71	1.42	1.60	1.66
50	1.92	1.60	1.82	1.51
60	2.12	1.89	1.92	1.57
70	2.36	2.12	1.97	1.60
80	2.61	2.19	2.15	1.64
90	2.77	2.22	1.34	0.60
100	2.92	2.33	2.44	0.88

Mn^{2+} -Ionen wurden von DPTS modifiziertem Opazil AM über den gesamten Konzentrationsbereich etwas besser adsorbiert als von PDPTS silanisierendem Opazil AM.

An PDPTS-Opazil AM wurden Mn^{2+} -Ionen etwas besser adsorbiert als an die Perstab OA-Derivate, allerdings änderte sich dies mit steigendem Metallionenangebot. Ähnlich wie bei Opazil AM fiel der adsorbierte Anteil mit steigender Konzentration. Die Mn^{2+} -Ionen wurden nicht mehr desorbiert.

Zusammenfassend folgt, dass sich die PDPTS- und DPTS-modifizierten Bentonite bei der Adsorption und Desorption der Metallionen recht ähnlich verhielten. Kupfer- und Eisenionen wurden von beiden Silanderivaten gut komplexiert. Der Unterschied zwischen Opazil AM und Perstab OA war minimal. Manganionen wurden insgesamt nicht gut komplexiert. Bei der Adsorption von Mn^{2+} -Ionen war aber eine deutlich bessere Bindung durch die DPTS-Derivate zu erkennen.

6.20 Zusammenfassung

Die silanisierten Bentonite (MPTMS-, APTES-, DIAMO-, TRIAMO-Bentonite) adsorbierten Kupfer- und Eisenionen deutlich besser als Manganionen. Die verwendete Kieselsäure Sipernat 360 adsorbierte die Manganionen gar nicht und auch Eisen- und Kupferionen werden deutlich schlechter adsorbiert. Das mit MPTMS und APTES silanierte Aerosil 200 adsorbierte Cu^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen deutlich besser als der mit APTES modifizierte Kaolinit sowie mit Harnstoff intercalierte Kaolinit. Die Silanisierung des Aerosils mit MPTMS verbesserte die Adsorption von Cu^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen gegenüber des APTES-Derivats. Manganionen wurden nur sehr gering bis gar nicht adsorbiert.

Im Vergleich zum APTES silanisiertem Kaolinit hielt der modifizierte mit Harnstoff intercalierte Kaolinit Cu^{2+} -Ionen deutlich besser zurück, Fe^{3+} -Ionen werden durch beide Kaolinite nur in geringen Mengen, Mn^{2+} -Ionen praktisch nicht adsorbiert. Die mit dem käuflichen Phosphonosiloxan (DPTS) silanisierten Bentonite zeigten nur mäßige Komplexierung der Mn^{2+} -Ionen. Bessere Ergebnisse wurden gegenüber Kupfer- und Eisenionen erzielt. Bei allen Metallionen war die Desorption gering. Eine Übersicht aller adsorbierten Metallmengen von silanmodifizierten Adsorbentien befindet sich im Anhang.

III. SYNTHESE NEUER KOMPLEXBILDNER

7. Synthesen

7.1 Modifizierungsversuche von EDTA (1)

EDTA wurde in nur sehr geringen Mengen an Bentonit adsorbiert und nach der Desorption komplett ausgewaschen. Eine Änderung des pH-Werts verbesserte nicht die Adsorption. Es sollte versucht werden, durch Erzeugung einer permanenten positiven Ladung am Stickstoffatom das Adsorptionsvermögen zu erhöhen.

Die Modifizierung von EDTA und DTPA ist in der Literatur gut beschrieben. Meist wurden die Komplexbildner als Zwischenstufen für Liganden bei der Synthese von Biomolekülen verwendet (KEANA, MANN, 1990). Dazu wurden meist die Carboxylgruppen mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen verestert (HAY & NOLAN, 1975). Als Liganden für die Eisenkomplexierung haben TAYLER ET AL. (1984) EDTA als Tri- und Tetraester hergestellt. Diese EDTA- und DTPA-Ester werden zur Metallionenkomplexierung eingesetzt. Allerdings wird wohl durch eine Veresterung allein die Adsorptionsfähigkeit von EDTA nicht erhöht.

In der Arbeit von KUPCHAN ET AL (1972) wurden sekundäre Amine mit Halogenitrilen zu tertiären Aminonitrilen erfolgreich umgesetzt. Diese Verbindungen zeigten eine inhibitorische Wirkung auf menschliche Krebszellen.

Da EDTA (1) zwei tertiäre Stickstoffatome besitzt und aus den erfolgreichen Synthesen aus der Literatur bekannt ist wie sie zu modifizieren sind, wurde versucht mit einem starken Alkylierungsmittel die Stickstoffe zu quarternisieren. Als Alkylierungsreagenz wurde Iodmethan verwendet. Die Reaktion wurde erst eine Stunde bei Raumtemperatur in Toluol durchgeführt, bevor der Ansatz im Wasserbad erwärmt wurde. Die quartären Salze schieden sich mitunter direkt ab. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Produkt 2 gereinigt (BECKER ET AL., 1999).

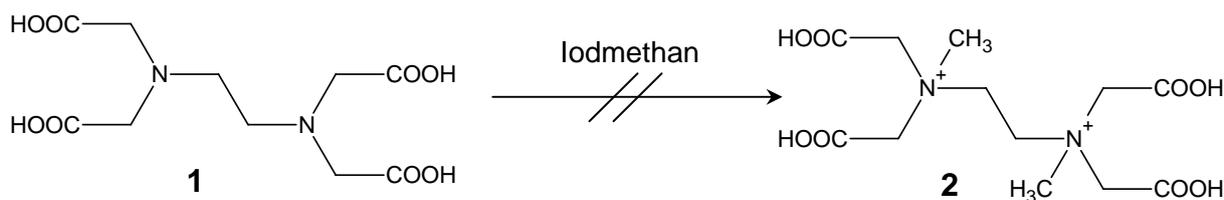


Abb. 167: Alkylierungsversuch von EDTA

7. SYNTHESSEN

Nach den analytischen Untersuchungen (FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$) stellte sich heraus, dass EDTA nicht methyliert worden war.

Daher wurde ein weiterer Syntheseversuch unternommen. Dazu wurde das Amin mit Wasser, 35 %iger Formaldehyd-Lösung und konzentrierter Ameisensäure unter Rückfluß erhitzt. Das Rohprodukt wurde aufgearbeitet und gereinigt. Der weiße Feststoff konnte über $^1\text{H-NMR}$ nicht eindeutig als **2** identifiziert werden. Es ist allerdings anzunehmen, dass eine Reaktion stattgefunden hatte. Das erhaltene Produkt war nicht mehr wasserlöslich und auch in anderen organischen Lösungsmitteln nur geringfügig löslich.

Eine andere Möglichkeit wurde versucht, indem die Carboxylgruppen geschützt wurden. Dies sollte zu einer Aktivierung der Aminofunktion führen. Daher wurde eine Reaktion nach der Synthesevorschrift von TAYLOR ET AL. (1984) und HAY & NOLAN (1975) für das Verestern von Carboxylgruppen versucht. Im Anschluss sollte die Umsetzung zum quartären Amin erfolgen. Nach der Aufarbeitung und Entfernung des Lösungsmittels erhielt man kein Produkt. Vor dem Waschen des Rohprodukts konnte ein weißer Niederschlag beobachtet werden, der sich in der Waschlösung auflöste. Wahrscheinlich wurde das EDTA nicht umgesetzt und anschließend in der wässrigen Phase gelöst.

Es wurde ein letzter Versuch zur Veresterung nach einer ähnlichen Synthesevorschrift (KEANA, MANN, 1990) unternommen. Der Unterschied in den Vorschriften lag darin, dass nicht konzentrierte Schwefelsäure, sondern Thionylchlorid verwendet wurde. Man überführte das EDTA erst in das Säurechlorid und veresterte in einem zweiten Schritt. Man erhielt ein gelbes Öl in einer Ausbeute von 69 %. Durch $^1\text{H-NMR}$ Untersuchungen wurde das gewünschte Produkt identifiziert. Das erhaltene EDTA-Derivat wurde anschließend nach der zweiten Alkylierungsmethode methyliert. Man erhielt einen gelblich-weißen Feststoff, der mit $^1\text{H-}$ und $^{13}\text{C-NMR}$ sowie massenspektrometrisch untersucht wurde. Da sich die Isolierung des Produkts als schwierig erwies, konnten die erhaltenen Signale des NMR nicht zuverlässig zugeordnet und somit das Produkt nicht einwandfrei identifiziert werden.

7. SYNTHESSEN

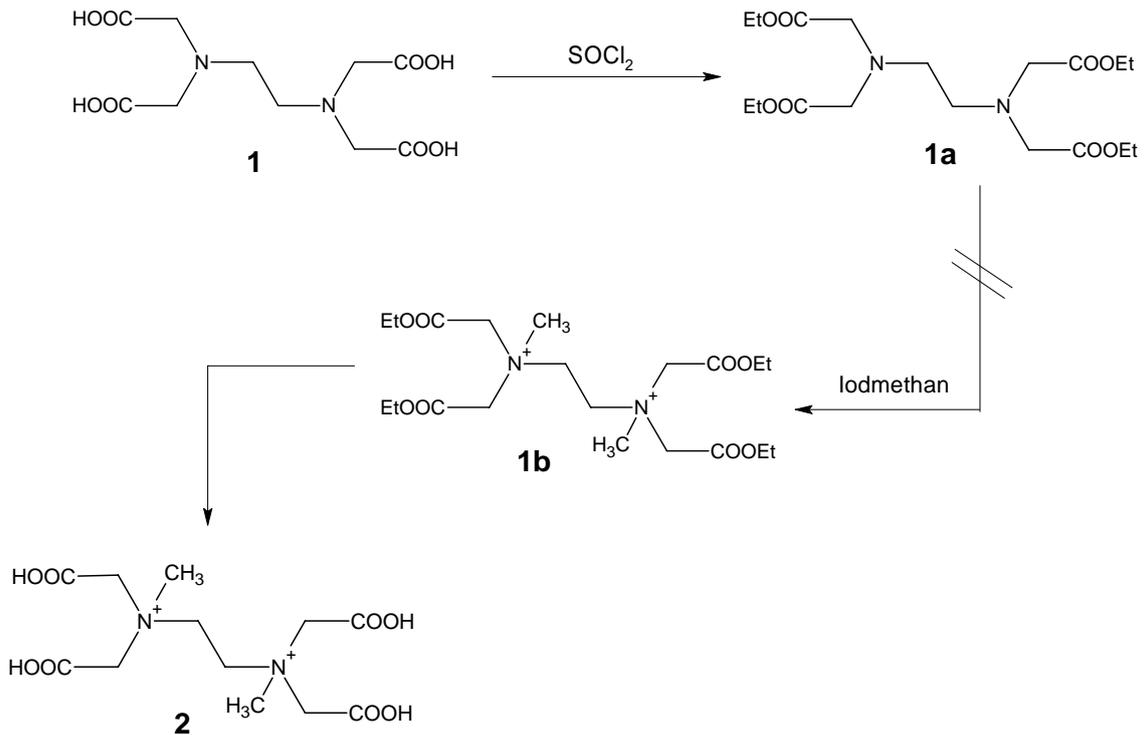


Abb. 168: Alkylierungsversuch von EDTA (1) über EDTA-Tetraethylester (1a)

7.2 Synthese von *p*-Diethylphosphonomethylphenyltrimethoxysilan (5)

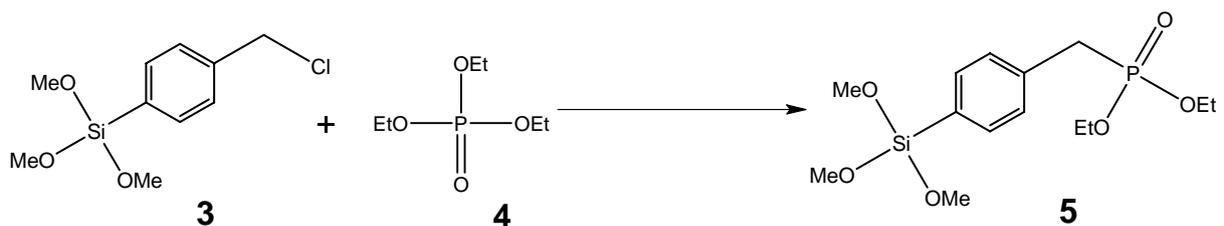


Abb. 169: Synthese von *p*-Diethylphosphonomethylphenyltrimethoxysilan

Wegen der guten Ergebnisse, die aus den Komplexierungsversuchen mit den silanisierten Bentoniten erhalten wurden, sollten zwei Phosphatosilane synthetisiert werden, die fest an den Bentonit gebunden werden können. Viele der bisher getesteten Adsorbentien basierten auf stickstofffunktionalisierten Silanen und zeigten sehr gute Metallionenadsorption. Weniger gut wurden Manganionen adsorbiert. In einigen Fällen wurden auch Fe^{3+} -Ionen schlecht komplexiert. In diesem Fall könnte die Einführung einer Phosphonatgruppe eine höhere

7. SYNTHESSEN

Affinität zu Metallionen und eine Verbesserung der Komplexfähigkeit bewirken. Die Synthese von *p*-Diethylphosphonomethylphenyltrimethoxysilan **5** ist eine nucleophile Reaktion, wobei *p*-Chlormethylphenyltrimethoxysilan **3** mit Triethylphosphit **4** unter Rückfluß erhitzt wird. Man erhielt eine farblose Flüssigkeit, die durch ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie identifiziert werden konnte. Im Anschluss wurde das phosphorfunktionalisierte Silan mit den Bentoniten umgesetzt und auf die Komplexfähigkeit getestet.

7.3 Synthese von Ethyl[(diethoxyphosphoryl)methylphenyl-(methylamino-methyl)]-4-trimethoxysilan (**10**)

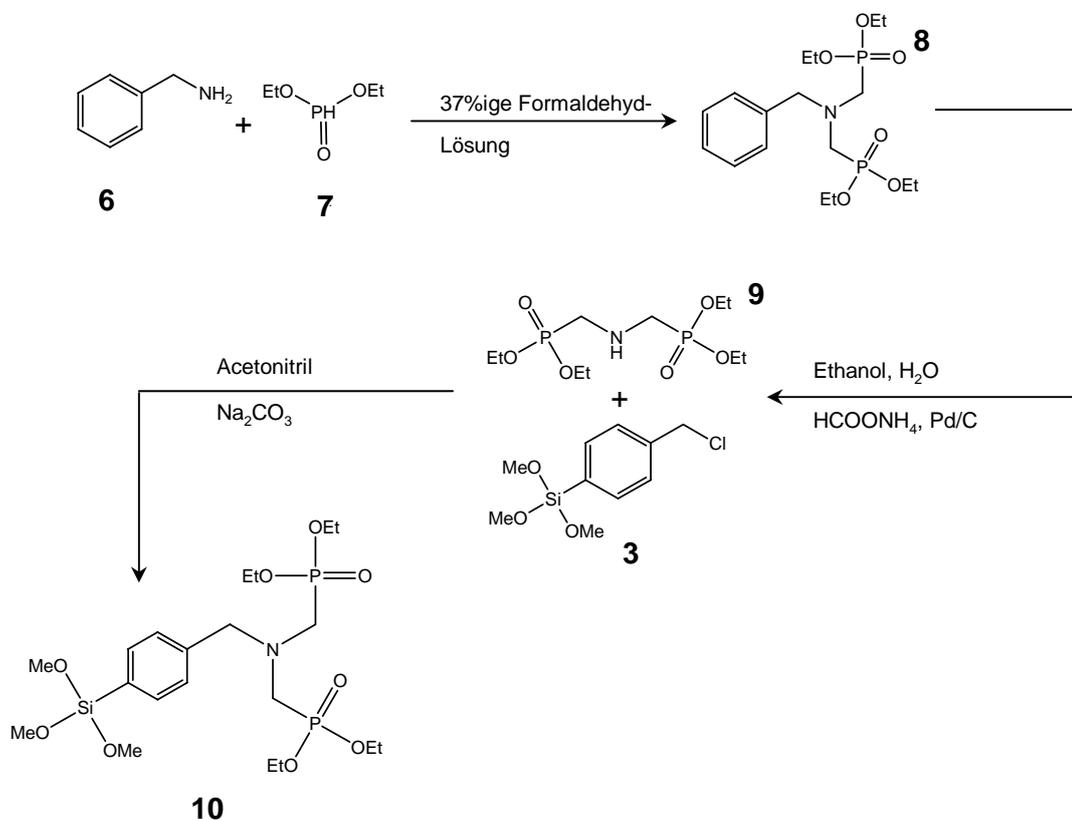


Abb.170: Syntheschema von Ethyl-[(diethoxyphosphoryl)methylphenyl-(methylamino-methyl)]-4-trimethoxysilan **10** ausgehend vom Benzylamin **6**

In einer zweiten Synthese sollte ein Phosphatosilan hergestellt werden, das Ähnlichkeiten mit EDTA aufwies. Ähnliche Silanisierungsreaktionen wurden von BIRNBAUM ET AL. (2002) durchgeführt, um neue Komplexbildner zu finden, mit denen radioaktive Abfälle beseitigt bzw. sicher gelagert werden können. Eine Mischung aus modifizierten Silicatverbindungen sollte zum Einsatz kommen. Als Vorbild für die Silicatverbindungen diente das mesoporöse

Silicat MCM-41, das sich durch seine einheitlich Porenstruktur und Wanddicke im Nanometerbereich auszeichnet. Durch jahrelange Erfahrung auf dem Gebiet der Extraktion und Separation von Actiniden ist bekannt, dass der Carbamoylphosphinoxid-Ligand, bei dem Carbonylamid mit P=O verbunden ist, sehr gute chelatkomplexierende Eigenschaften besitzt (BIRNBAUM ET AL., 2002). Durch eine direkte Aminierung von Triethylphosphonoacetat mit 3-Aminopropyltriethoxysilan kann dieser Ligand nicht synthetisiert werden.

Um diesen Liganden herzustellen, wurde auf die Arbeit von ARBUSOW (1964) zurückgegriffen. 1905 hatte ARBUSOW (1906) Triester der phosphorigen Säure in reiner Form gewonnen und damit gezeigt, dass Jodmethyl mit Trimethylphosphit und Triethylphosphit bei Raumtemperatur reagiert. Bei der Destillation der Reaktionsprodukte wurden entsprechende Methylphosphinsäureester erhalten.

Die Michaelis-Arbusow-Reaktion kann auch um die Synthese von Amidosäureestern des dreiwertigen Phosphors erweitert werden. Es wurden dabei verhältnismäßig stabile Verbindungen gebildet, die den substituierten Phosphoniumsalzen ähnlich sind und beim Erhitzen Derivate der Phosphinsäuren liefern.

Es wurde Benzylamin **6** mit Diethylphosphit **7** und 37 %iger Formaldehyd-Lösung umgesetzt. Man erhielt den Phenylmethylaminodimethyldiphosphonsäureethylester **8**. In einem zweiten Schritt wurde die Bindung zwischen der Benzylgruppe und des Aminophosphonsäureesters mit einem Pd-Katalysator gespalten. Der erhaltene Aminodimethyldiphosphonsäureethylester **9** wurde mit *p*-Chlormethylphenyltrimethoxysilan **3** in einer nucleophilen Reaktion umgesetzt. Man erhielt ein gelbes Öl, das nach der analytischen Untersuchung als gewünschtes Produkt **10** identifiziert werden konnte. Die Synthese zeichnet sich durch einen geringen Aufwand aus, jedoch ist die Ausbeute (13 %) über drei Stufen zu gering und aus Kostengründen nicht rentabel. Daher wurde auf die Herstellung von größeren Mengen für die Silanisierungsreaktion verzichtet und es wurden keine Komplexierungsversuche mit Schwermetallionen durchgeführt.

7.4 Syntheserversuch von 2-Hydroxy-1-trimethylammonium-4,7,9,9-tetra(carboxymethyl)-9-amino-4,7-diaza-nonanchlorid (15)

Die Synthese von 2-Hydroxy-1-trimethylammonium-4,7,9,9-tetra(carboxymethyl)-9-amino-4,7-diaza-nonanchlorid **15** ist weder als Ganzes noch in Teilen in der Literatur bekannt. Es wird eine zweistufige Synthese vorgeschlagen, die von Diethylentriamin **11**, Glycidyl-

7. SYNTHESSEN

trimethylammoniumchlorid **12** sowie Chloressigsäure **14** ausgeht. Abbildung 171 gibt einen Überblick. Die Öffnung des Epoxids **12** durch Amine wurde von BURNES und BAYER (1963) beschrieben. Die Umsetzung mit Chloressigsäure **14** erfolgte in Anlehnung an eine Vorschrift von HÄGGMAN ET AL. (2003). Als Edukte wurden nur Chemikalien verwendet, die industriell in größeren Mengen produziert wurden und daher kostengünstig zu beschaffen waren.

Eine Isolierung des Zwischenprodukts **13** und des Endprodukts **15** konnte nicht ohne weiteres chromatographisch an Kieselgel oder Aluminiumoxid durchgeführt werden. Die Moleküle enthalten ein quartäres Ammoniumion und sind damit sehr polar. Da keine reversed phase-Materialien zur Verfügung standen und eine Methodenimplementierung zur Ionenaustauschchromatographie zu aufwendig erschien, wurden andere Methoden zur Isolierung ausprobiert, z. B. die Überführung in ein Hydrochlorid.

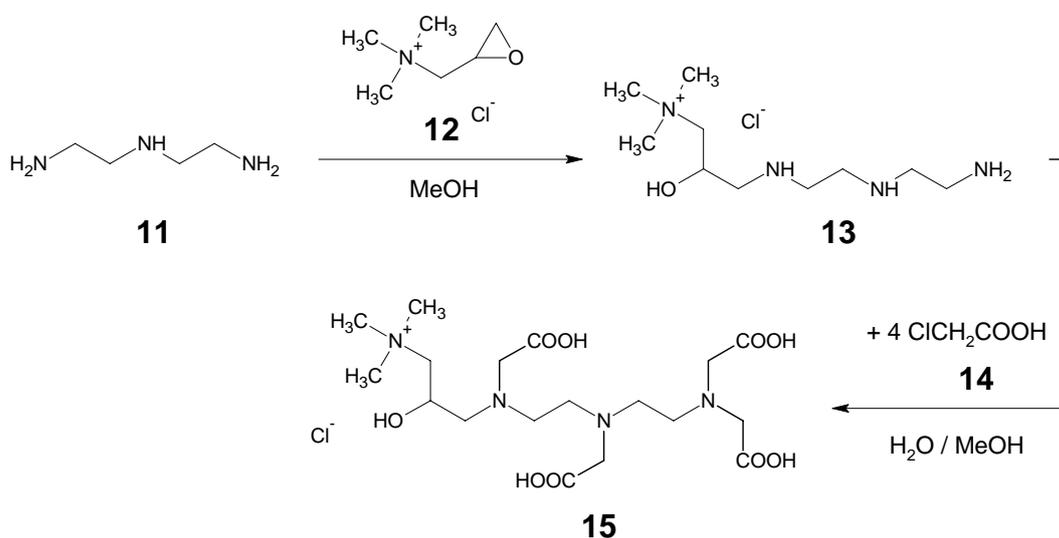


Abb. 171: Syntheschema von 2-Hydroxy-1-trimethylammonium-4,7,9-tetra(carboxy-methyl)-9-amino-4,7-diaza-nonanchlorid **15** ausgehend vom Diethylentriamin **11**.

7.5 Synthese von 2-Hydroxy-1-trimethylammonium-9-amino-4,7-diaza-nonan-chlorid (**13**)

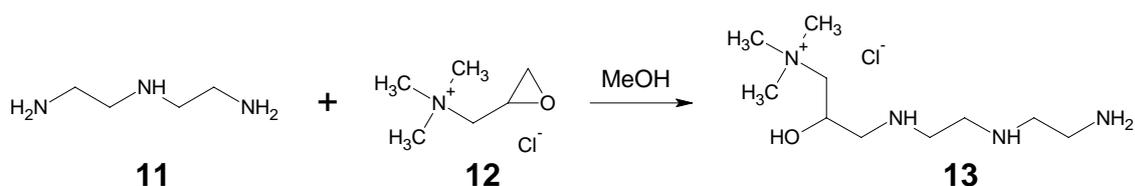


Abb 172: Synthese von 2-Hydroxy-1-trimethylammonium-9-amino-4,7-diaza-nonan-chlorid **13** aus Diethylentriamin **11** und Glycidyltrimethylammoniumchlorid **12**.

7. SYNTHESSEN

Die Öffnung des Epoxids **12** durch das Amin **11** gelang regioselektiv an einer prim. Aminfunktion. Die Edukte wurden zusammen in Methanol erst 16 h bei Raumtemperatur und abschließend 3 h unter Rückfluss gerührt. Mittels Dünnschichtchromatographie war kein Epoxid mehr nachweisbar. Da das Epoxid **12** äquimolar eingesetzt wurde, entstand das Amin **13** als Hauptprodukt, welches auch als einziges mittels ESI-Massenspektroskopie nachgewiesen wurde. Als Rohprodukt wurde eine viskose Flüssigkeit erhalten, die wie oben beschrieben chromatographisch nicht weiter aufgearbeitet werden konnte. Eine weitere Charakterisierung und Ausbeutebestimmung wurde nicht durchgeführt. Für die weitere Umsetzung wurde das Rohprodukt eingesetzt.

7.6 Synthese von 2-Hydroxy-1-trimethylammonium-9-amino-4,7-diaza-nonan-chlorid-trihydrochlorid (**16**)

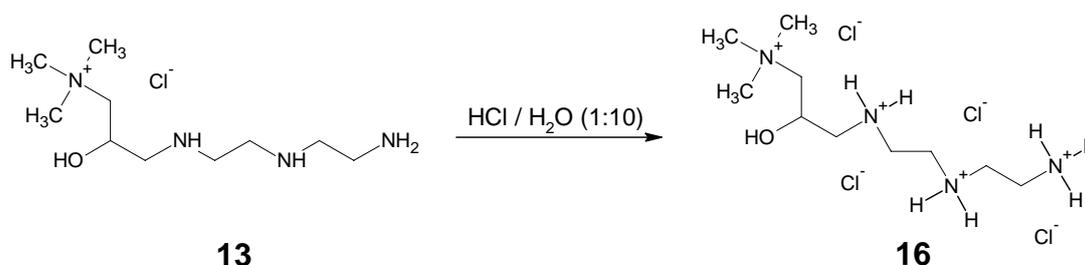


Abb. 173: Synthese von 2-Hydroxy-1-trimethylammonium-9-amino-4,7-diaza-nonan-chlorid-trihydrochlorid **16** aus 2-Hydroxy-1-trimethylammonium-9-amino-4,7-diaza-nonan-chlorid **13**.

Zur Charakterisierung des Zwischenprodukts **13** bei der Synthese der Zielstruktur **15** wurde das Amin **13** in das Trihydrochlorid **16** überführt. Das Amin **13** wurde in wässrige Salzsäure (1:10) 2 h erhitzt und das Lösungsmittel fast vollständig entfernt. Es wurde angenommen, dass das Hydrochlorid **16** sich als Feststoff abscheiden lässt, wie für andere Hydrochloride in der Literatur beschrieben (MALLIK ET AL., 1994). Es wurde daher zur Kristallisation absoluter Ethanol zu dem Rückstand gegeben, aber statt eines kristallinen Feststoffs setzte sich nur eine zweite flüssige Phase ab. Der Überstand wurde dekantiert und der Rückstand in absoluter Methanol gelöst. Nach kurzer Zeit fiel ein weißer, amorph erscheinender Feststoff aus. Das Trihydrochlorid **16** war stark hygroskopisch und wurde unter Wasserausschluss aufbewahrt.

7. SYNTHESSEN

7.7 Synthese von 2-Hydroxy-1-trimethylammonium-4,7,9,9-*N,N',N'',N''*-tetra(carboxy-methyl)-9-amino-4,7-diaza-nonanchlorid (**15**)

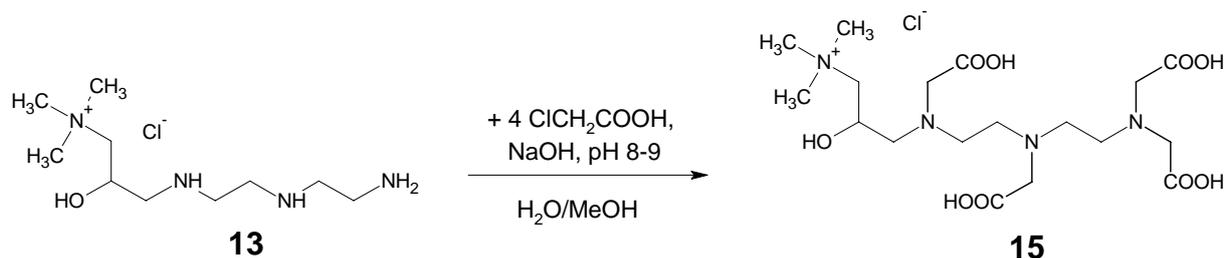


Abb. 174: Synthese von 2-Hydroxy-1-trimethylammonium-4,7,9,9-*N,N',N'',N''*-tetra(carboxy-methyl)-9-amino-4,7-diaza-nonanchlorid **15** aus 2-Hydroxy-1-trimethylammonium-9-amino-4,7-diaza-nonan-chlorid **13**.

Es wurde das Zwischenprodukt **13** als Rohprodukt mit vier Äquivalenten Chloracetat in einem Gemisch aus Wasser und Methanol in der Siedehitze umgesetzt. Die entstandene Salzsäure wurde durch Natronlauge abgefangen, indem alle 1-2 h der pH-Wert des Ansatzes auf 8-9 eingestellt wurde. Um das Carboxylat in die Carbonsäure **15** zu überführen, wurde die Lösung eingeeengt und mit Salzsäure auf einen pH von 1-2 eingestellt. Aus der zur Trockene eingedampften Lösung wurde das Rohprodukt mit Ethanol extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der so erhaltene weiße Feststoff aus Methanol umkristallisiert. Mittels ESI-Massenspektrometrie konnte das Kation nicht nachgewiesen werden. Aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum des umkristallisierten Produkts konnte keine Zuordnung erfolgen, da die Substanz nicht sauber vorlag.

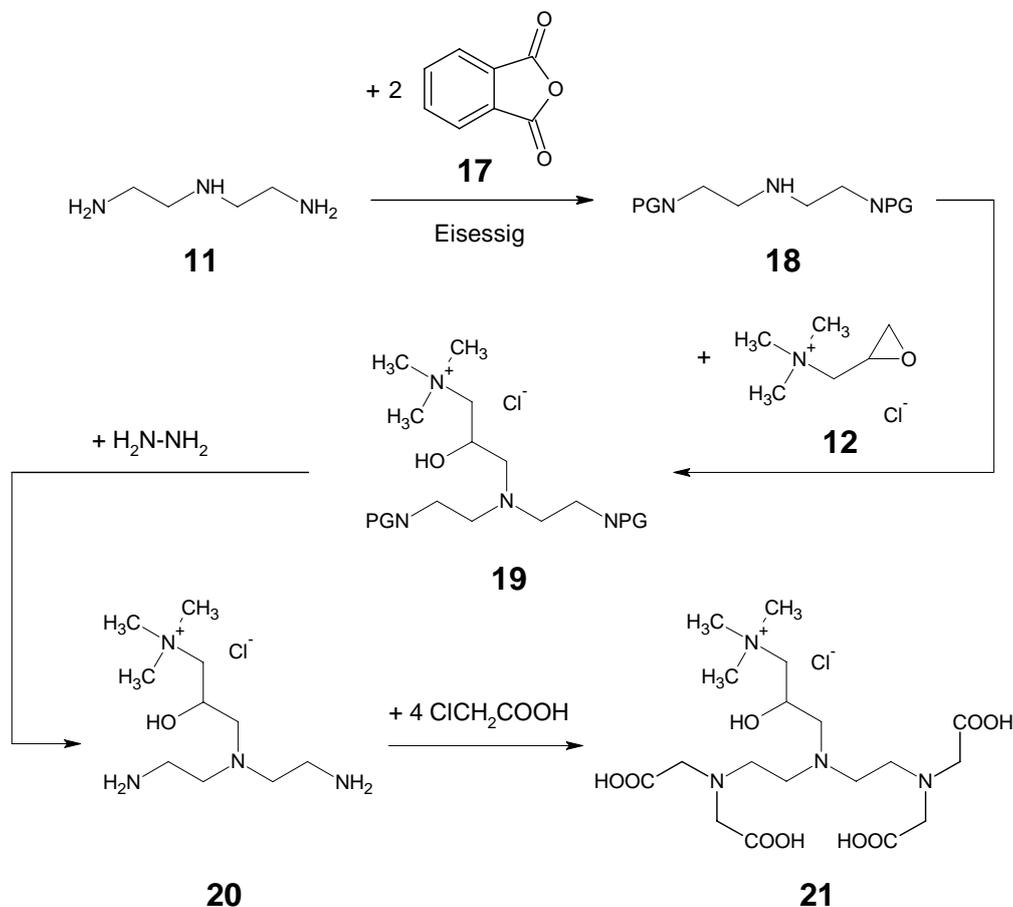
7.8 Syntheserversuch von 1-*N,N*-Di-[ethylen(*N,N'*-di-(carboxy-methyl)amino)amino]amino-2-hydroxy-3-trimethylammonium-propanchlorid (**21**)

Abb. 175: Syntheschema von 1-*N,N*-Di-[ethylen(*N,N'*-di-(carboxymethyl)amino)amino]amino-2-hydroxy-3-trimethylammonium-propanchlorid **21** ausgehend vom Diethylentriamin **11**.

Die Struktur **21** bzw. das Salz sollte prinzipiell durch ähnliche synthetische Stufen dargestellt werden können, wie die Verbindung **15**. Der Unterschied besteht darin, die prim. Aminfunktionen in dem Edukt **11** zu schützen und nach der Umsetzung mit dem Epoxid **12** wieder zu entschützen. In Abbildung 175 ist die vierstufige Synthese dargestellt, die zur Zielverbindung **21** führen sollte. Das 1,5-Diphthalimido-3-azapentan **20** wurde nach einer Vorschrift von NG ET AL. (1979) synthetisiert. Das Entschützen sollte, wie vielfach beschrieben, mittels Hydrazinolyse durchgeführt werden können (MIRANDA ET AL., 2003; ANELLI ET AL., 1984). Die Umsetzungen mit dem Epoxid **12** und der Chloressigsäure **14** sollten analog zu der vorangestellten Synthese der Zielverbindung **15** erfolgen (HÄGGMAN ET AL., 2003, BURNES, BAYER, 1963). Eine Isolierung der Produkte **20** und **21** gelang aus den schon für die Zielverbindung **15** genannten Gründen auch hier nicht ohne weiteres. Die letzte Stufe bzw.

die Umsetzung des Amins **20** mit Chloressigsäure **14** wurde nicht durchgeführt, da das Zwischenprodukt **20** nicht isoliert werden konnte.

7.9 Synthese von 1,5-Diphthalimido-3-azapentan (**18**)

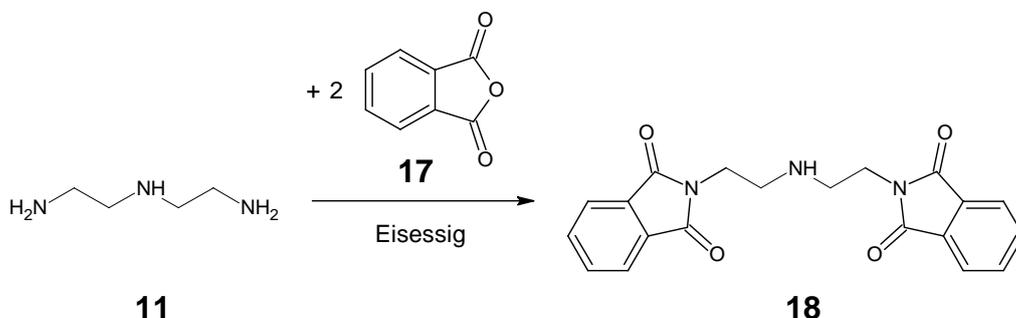


Abb. 176: Synthese von 1,5-Diphthalimido-3-azapentan **18** aus Diethylentriamin **11**

Nach NG ET AL. wurde das Diethylentriamin **11** mit zwei Äquivalenten Phthalsäureanhydrid **17** in Eisessig erhitzt (NG ET AL., 1979). Das gebildete Phthalimid **18** kristallisierte nach Entfernen des Lösungsmittels in Ethanol aus. Nach Filtration und Trocknung wurde ein gelblicher Feststoff erhalten. Da das ¹H-NMR-Spektrum keine nennenswerten Verunreinigungen zeigte, wurde das Rohprodukt **18** ohne weitere Umkristallisation weiterverwendet.

7.10 Synthese von 1-*N,N*-Di(*N'*-ethylenphthalimid)amino-2-hydroxy-3-trimethylammonium-propanchlorid (**19**)

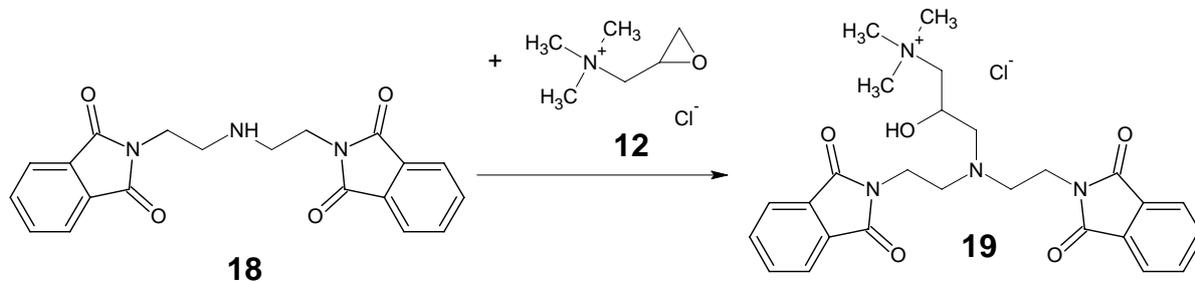


Abb. 177: Synthese von 1-*N,N*-Di(*N'*-ethylen-phthalimid)amino-2-hydroxy-3-trimethylammonium-propanchlorid **19** aus 1,5-Diphthalimido-3-azapentan **18**.

7. SYNTHESSEN

Das geschützte Amin **18** wurde mit 1.5 Äquivalenten Glycidyltrimethylammoniumchlorid **12** in einem Gemisch aus Methanol und Dichlormethan 19 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Ansatz mit Wasser versetzt, damit das Produkt **19** in die wässrige Phase übergeht. Das Edukt **18** sollte in der Chloroformphase verbleiben. Die wässrige Phase wurde noch einmal mit Chloroform extrahiert, bevor das Lösungsmittel der wässrigen Phase entfernt wurde. Als Rohprodukt wurde eine gelbe zähe Masse erhalten, aus der sich kein Feststoff abschied. Das ESI-Massenspektrum zeigte zwar den gewünschten Massepeak 479.5 Da und die korrekte Summenformel $C_{26}H_{31}N_4O_5$, aber es war auch noch ein intensiver Peak bei 364.1 Da zu erkennen, der dem geschützten Amin **18** zuzuordnen war. Die Schwierigkeit bestand in der Isolierung des Produkts **19**, welches eindeutig massenspektrometrisch nachzuweisen war. Da das Produkt **19** durch die Phthaloylreste nun deutlich unpolarer als die Produkte **13** und **20** war und zugleich wesentlich polarer als das geschützte Amin **18**, sollte eine chromatographische Trennung an Kieselgel möglich sein. Mit einer Mischung aus Methanol und Wasser zu gleichen Teilen gelang eine dünnschichtchromatographische Kontrolle an Kieselgel. Ein intensiver Spot bei $R_f = 0.36$ wurde als Produktpot angenommen, da er intensiv und UV-aktiv war und die Edukte deutlich unterhalb (Epoxid **12**) und oberhalb (Amin **18**) liefen. Eine chromatographische Trennung wurde aus zeitlichen Gründen dennoch nicht vorgenommen. Eine Extraktion des Produktes **19** mit Essigsäureethylester brachte keinen Erfolg. Das Rohprodukt wurde in Ethanol gelöst und mit Essigsäureethylester versetzt, bis eine Trübung einsetzte, um eine Kristallisation herbeizuführen. In der Kälte schied sich lediglich eine zweite flüssige Phase ab. Die dünnschichtchromatographische Kontrolle zeigte, dass es sich dabei um ein Substanzgemisch handelte, in dem das Produkt **19** zum Teil enthalten war, wie auch in der überstehenden Lösung. Weitere Isolationsversuche wurden nicht unternommen.

Um die Ausbeute bei der Umsetzung zu verbessern, da immer noch wesentliche Mengen nicht umgesetztes Amin **18** in den Ansätzen vorhanden war, wurde Cäsiumcarbonat als Base eingesetzt, wie von DVOŘÁKOVÁ ET AL. (1996) vorgeschlagen. Eine Änderung des Produkt/Edukt-Verhältnisses konnte mittels Dünnschichtchromatographie nicht festgestellt werden. Die Verwendung von Dimethylformamid als Lösungsmittel bei 120°C, wie von DVOŘÁKOVÁ ET AL. (1996) vorgeschlagen, sowie Natriumhydrid als Base wurde als weitere Variante ausprobiert. Der Reaktionsansatz färbte sich braun und das Produkt **19** konnte mittels ESI-Massenspektroskopie nur in Spuren nachgewiesen werden. Ob das Versagen der Reaktion an dem eingesetzten Natriumhydrid lag, wurde nicht weiter untersucht.

7.11 Synthese von 2-Hydroxy-1-trimethylammonium-6-amino-4-aza-4-*N*-(2-ethylen-amin)-hexanchlorid (**20**)

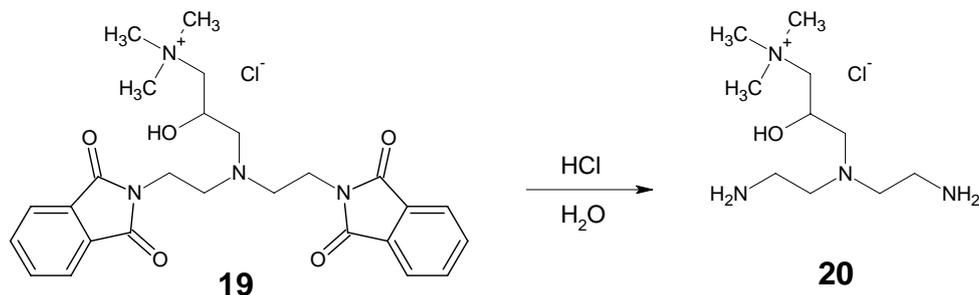


Abb. 178: Synthese von 2-Hydroxy-1-trimethylammonium-6-amino-4-aza-4-*N*-(2-ethylen-amin)-hexanchlorid **20** aus 1-*N,N*-Di(*N'*-ethylen-phthalimid)-amino-2-hydroxy-3-trimethyl-ammonium-propanchlorid **19**.

Das Rohprodukt **19** wurde in Salzsäure (1:10) erhitzt, woraufhin das Phthalimid **19** zum freien Amin **20** hydrolysiert wurde. Das Produkt **20** konnte weder als freies Amin **12** noch als Trihydrochlorid sauber isoliert werden. Es gelang lediglich die entstandene Phthalsäure als weißen Feststoff abzutrennen. Weitere Isolationsversuche wurden nicht unternommen.

7.12 Synthese von 1-*N,N*-(Dinatriumsuccinat)-amino-hydroxy-3-trimethylammonium-propanchlorid (**23**)

Es wurde bereits eine Synthese mit Diethylentriamin **11** und Glycidyltrimethylammoniumchlorid **12** mit teilweisem Erfolg durchgeführt. Das Zwischenprodukt konnte isoliert, aber nicht gereinigt werden. Eine weitere Umsetzung schlug fehl.

Daher sollte die Synthese unter Verwendung eines anderenamins erneut durchgeführt werden. Als Amin sollte der von LANXESS bezogene Komplexbildner Baypure CX-100 **22** verwendet werden. Die Öffnung des Epoxids **12** (Glycidyltrimethylammoniumchlorid) durch Amine wurde von BURNES and BAYER (1963) beschrieben.

Eine Isolierung des Produkts **23** konnte nicht ohne weiteres durch chromatographische Reinigung an Kieselgel oder Aluminiumoxid durchgeführt werden, da die Moleküle durch das enthaltene quartäre Ammoniumion sehr polar sind. Die Charakterisierung erfolgte durch eine Aufnahme eines Massenspektrums. Das Produkt konnte nicht eindeutig identifiziert werden.

Die Synthese ist in der Literatur nicht beschrieben. Die Funktionalisierung von Aminen mit Epoxiden aber ist bekannt. Bei der Papierherstellung wird eine ähnliche Reaktion

7. SYNTHESSEN

bei der Nassverfestigung angewendet (PINGEL KEUTH, 2005). Hierbei werden geschützte Amine mit Epoxiden umgesetzt.

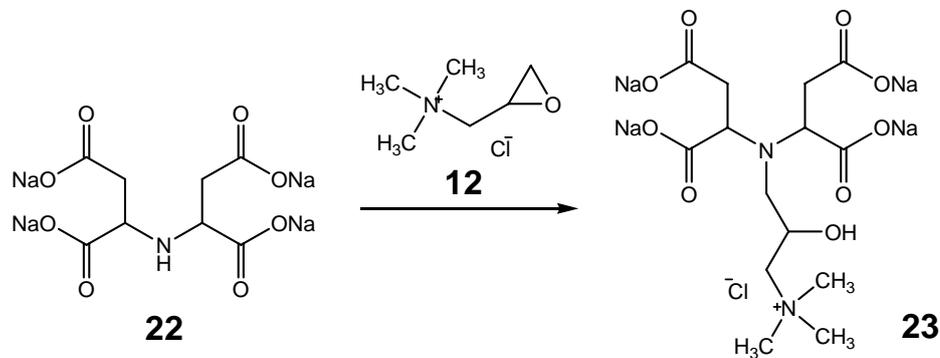


Abb. 179: Synthese von 1-*N,N*-(Dinatriumsuccinat)-amino-hydroxy-3-trimethylammoniumpropanchlorid **23**

7.13 Zusammenfassung

Zur Verbesserung der Adsorptionsfähigkeit wurde versucht, EDTA zu alkylieren, um so eine positive Ladung am Komplexbildner zu erzeugen. Diese Modifizierung erwies sich als schwierig. Das Zielmolekül konnte nicht eindeutig identifiziert werden.

Die Synthese des Phosphatosilans über drei Stufen erwies sich als nicht rentabel (13 % Ausbeute über drei Stufen). Sie zeichnet sich jedoch durch einen geringen Aufwand aus.

Die Synthese der kationischen Komplexbildner ist möglich, konnte aber nicht bis zum Ende durchgeführt werden, da das generelle Problem bei der schwierigen Isolierung der Zwischen- bzw. der Hauptprodukte lag. Durch die Ammoniumgruppe versagen die klassischen und gängigen Aufarbeitungsmethoden. Wegen den Schwierigkeiten bei der Trennung und Reinigung des Zielmoleküls wurden keine größeren Mengen der Komplexbildner hergestellt und somit auch keine Adsorptions- und Desorptionsuntersuchungen durchgeführt.

8. Bleicheversuche

Eine Anwendungsmöglichkeit der getesteten Systeme ist der Einsatz als ökologische Stabilisatoren der Peroxidbleiche von Papier. Es soll untersucht werden, inwieweit die in dieser Arbeit hergestellten Systeme eine Alternative zu den klassischen Komplexbildnern EDTA und DTPA darstellen oder ob eine Reduzierung von deren Einsatzmenge möglich ist. Es konnte gezeigt werden, dass die alternativen Komplexbildner bei der Holzstoffbleiche allein kein Substitut für DTPA waren und der Weisgrad von DTPA konnte nicht erreicht werden.

Für die Bleichetests wurde Holzschliff mit Störstofffängern wie Perstab, DTPA und den Bleichchemikalien (Natronlauge, Wasserglas, Wasserstoffperoxid) in warmem Leitungswasser verrührt. Die Reaktionsmischung wurde auf 40 °C erwärmt, bevor sie dispergiert wurde. Die Bleichchemikalien wurden in vorgeschriebener Reihenfolge zugegeben und jeweils eine Minute, nach H₂O₂-Zugabe zwei Minuten gerührt. Die Mischung wurde in Siegelfolie gasdicht eingeschweißt und zwei Stunden bei 70 °C im Trockenschrank gelagert. Anschließend wurde der Holzschliff mit warmem Wasser auf 1 % verdünnt und dispergiert. Mit Schwefelsäure wurde der pH-Wert auf ca. 5-6 eingestellt. Ein Teil dieser Dispersion wurde abfiltriert, um Probenlösung für eine cerimetrische Bestimmung des Restperoxidgehalts zu gewinnen. Aus der restlichen Dispersion wurden Blätter auf einem Rapid-Koethen-Blattbildner hergestellt und unter Vakuum getrocknet.

Die Untersuchungen wurden im Papierlabor der Süd-Chemie AG in Moosburg durchgeführt.

8. BLEICHEVERSUCHE

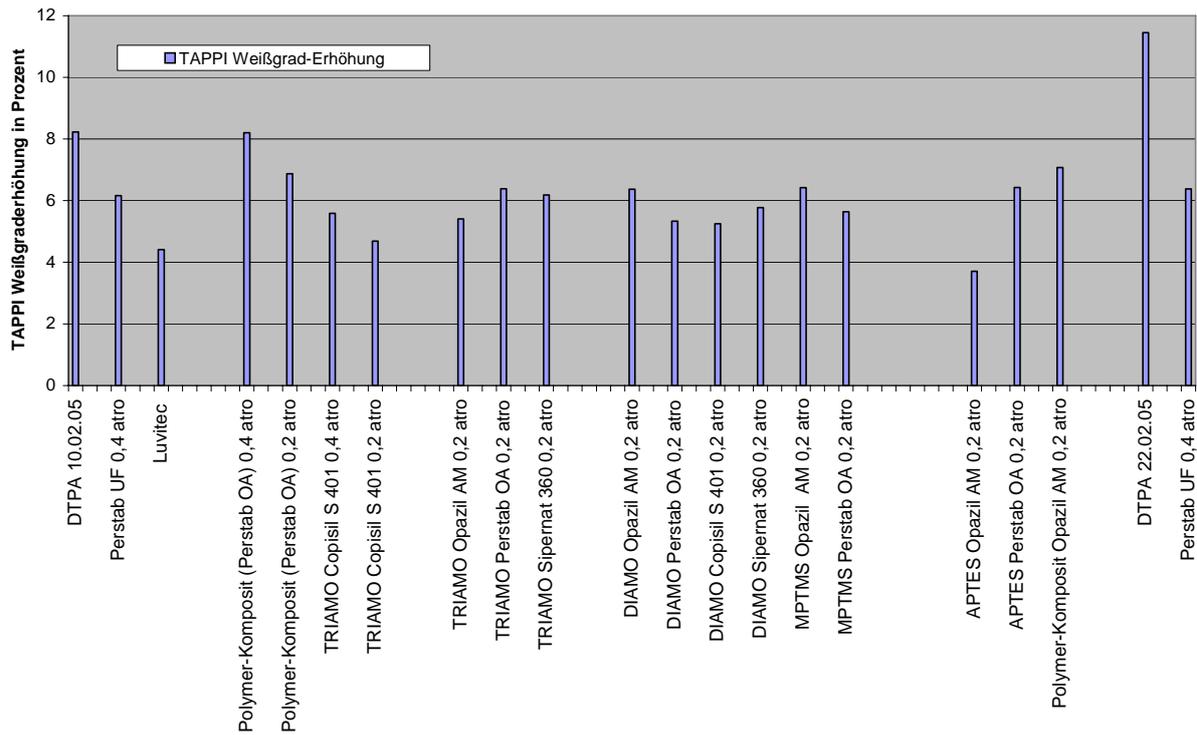


Abb. 180: Bleicheversuche Teil 1

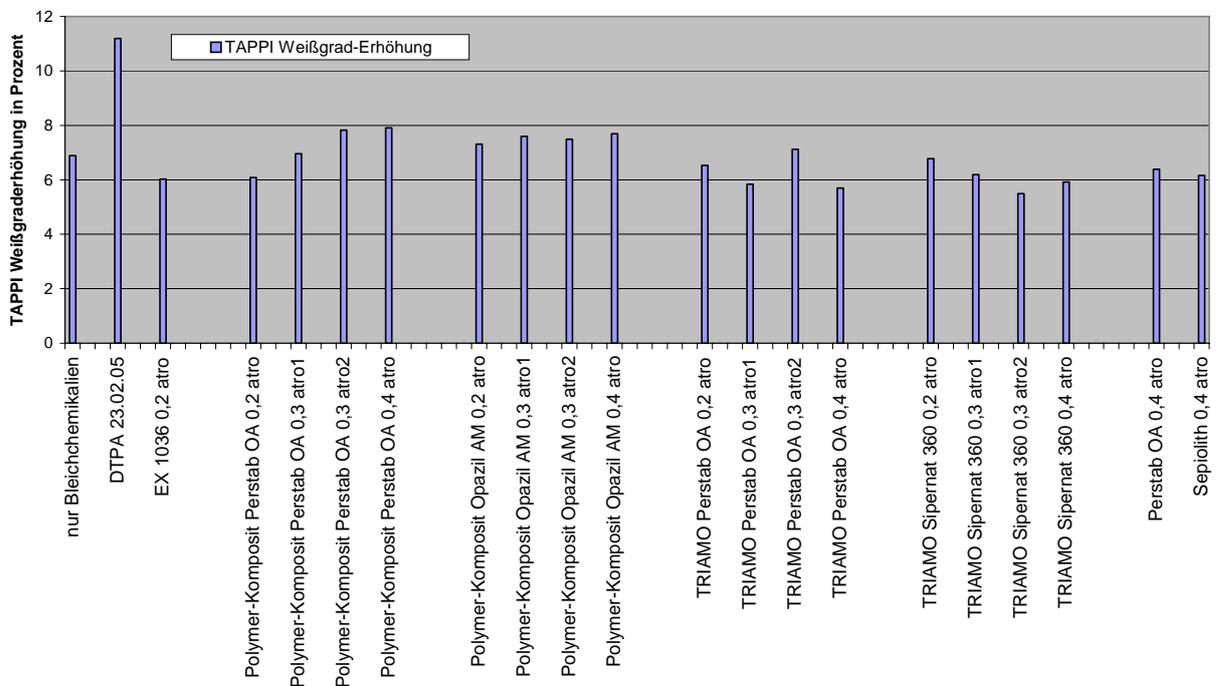


Abb. 181: Bleicheversuche Teil 2

8. BLEICHEVERSUCHE

Die Abbildungen 180 und 181 vergleichen die Weißgraderhöhung in TAPPI Prozentpunkten für alle Bleicheversuche. Als Weißgraderhöhung galt die gemittelte TAPPI Weißgrad-Differenz zwischen den jeweiligen Testblättern und den Blättern der täglich zugehörigen absoluten Nullprobe. Die absolute Nullprobe war eine jeweils entnommen Teilprobe des Holzschliffs, die gleichartig wie die Testproben, aber ohne alle Chemikalien zu Blättern verarbeitet wurde. Der Teststoff war eine Holzschliff-Charge von MD Plattling.

In den Referenztests lieferte Perstab UF je nach Dosierung einheitliche Weißgraderhöhungen von etwa 6 Prozentpunkten. Nur mit den hergestellten Kompositen von Polyvinylpyrrolidon-polyvinylimidazol Copolymer (Luvitec) mit Perstab OA oder Opazil AM ließen sich je nach Einsatzmenge Weißgraderhöhungen erzielen, die deutlich und reproduzierbar über 6 Prozentpunkten lagen und bis zu 8 Prozentpunkte erreichen konnten. Der DTPA benchmark hingegen lieferte eine Weißgraderhöhung zwischen 10 und 11.5 Punkten.

Merkwürdigerweise lieferten die Vergleichsversuche, in denen die Bleichechemikalien ohne jeden Stabilisator eingesetzt wurden, bereits Weißgraderhöhungen von 5 bzw. fast 7 Punkten. Möglicherweise war der verwendete Holzschliff zu „sauber“, um den Stabilisator-einfluss voll zur Geltung zu bringen. Auch das in der Bleicherezeptur vorhandene Wasserglas könnte eine Rolle spielen, weil es bereits selbst eine gewisse Stabilisierungswirkung für die Peroxidbleiche besitzt.

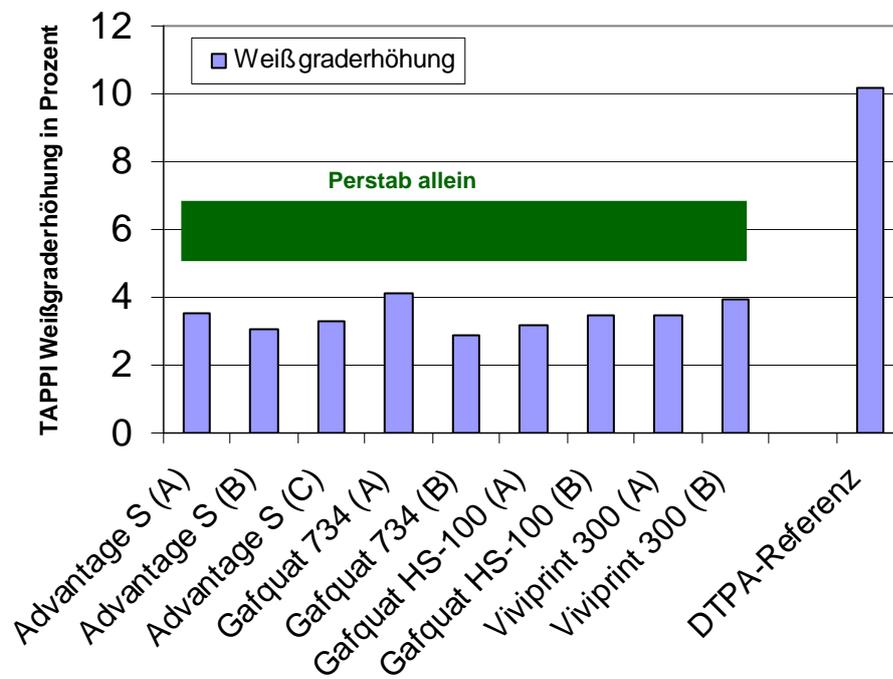


Abb. 182: Einfluß der ISP-Polymere auf die Weißgraderhöhung

8. BLEICHEVERSUCHE

Der Einfluss der ISP-Polymere und des Vermahlungsgrades der ISP-Polymer-Komplexe bei der Papierbleiche wurde im Vergleich zu DTPA getestet. Untersucht wurde Advantage S als Pulvermischung ohne Vermahlung (A), eingeknetet, getrocknet und grob vermahlen (B) und eingeknetet, getrocknet und fein vermahlen (C). Die drei anderen Polymere wurden eingeknetet, getrocknet, einmal grob (A) und einmal fein vermahlen (B). Die Weißgradunterschiede bezüglich des Vermahlungsgrades waren gering. Die Weißgraderhöhung aller Polymere lag unter vier Prozentpunkten und war deutlich geringer als diejenige der DTPA-Referenz. Perstab ohne jede Polymerbelegung war wirksamer, lag aber ebenfalls noch deutlich unter der DTPA-Referenz.

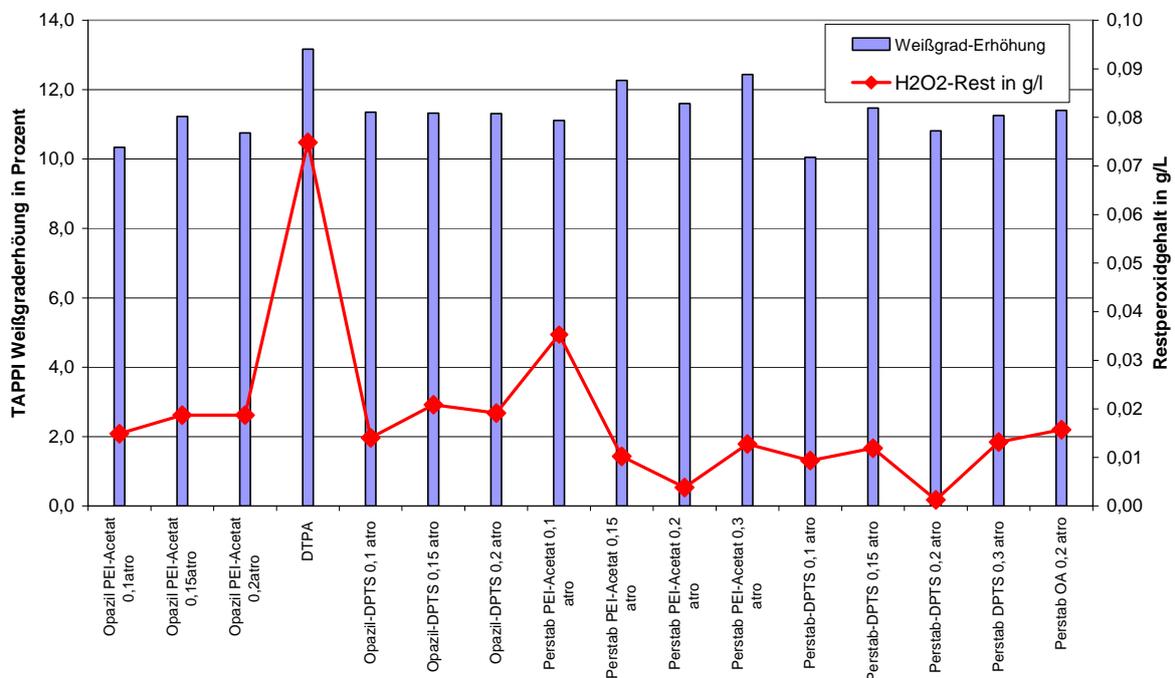


Abb. 183: Einfluss von DTPS- und PEI-Acetat-Adsorbentien auf den Weißgrad und Restperoxidgehalt

In Abbildung 183 wird die Weißgraderhöhung und der Restperoxidgehalt für die DPTS- und die PEI-Acetat-Proben bei unterschiedlichem Trocknungsgrad (atro) verglichen. „atro“ ist die Abkürzung für "absolut trocken". In der Papierherstellung ist atro ein Maß für den Trockenheitsgrad von Papier und Zellstoff. Die Angabe erfolgt in "% atro". Basis ist 0 % Wassergehalt. Da der Messwert jedoch nicht exakt zu ermitteln ist, wird er deshalb heutzutage ersetzt durch "otro" (ofentrocken). Das ist der Zustand eines Stoffes nach der Trocknung unter festgelegten Bedingungen.

8. BLEICHEVERSUCHE

DTPA erzielte die größte Weißgraderhöhung. Alle anderen getesteten Adsorbentien wiesen deutlich geringere Werte auf. Bei DTPA wurden große Restmengen von Wasserstoffperoxid gefunden. Bei allen anderen Proben schwankten die Restperoxidmengen. Die Schwankungen kommen zustande, da die Messungen des Pestperoxids mit großen Fehlern behaftet waren. Mittelt man alle Werte, erhält man einen Restperoxidgehalt von ca. 0.02 g/L. Somit besitzt nur DTPA eine stabilisierende Wirkung auf das Wasserstoffperoxid.

Die Papierbleiche ist ein sehr komplexer Vorgang, bei dem die Rezeptur und die Menge der Bleichchemikalien eine wichtige Rolle spielen. Die soll beispielhaft an Natronlauge und Wasserglas gezeigt werden.

Mit DTPA, alleine oder in einer Mischung, konnte eine Weißgraderhöhung zwischen 13 und 15 Prozentpunkte erreicht werden, mit Perstab nur 10 bis 11 Prozentpunkte. Die Zugabe von Perstab konnte variiert werden, da dies kaum Auswirkungen auf den Weißgrad hatte. Wurde bei der H₂O₂-Stabilisierung mit Perstab die Menge an Natronlauge erhöht, so stieg der Weißgrad bis zu einem Maximum an und fiel danach wieder. Bis zu einem bestimmten Grad konnte demnach Wasserstoffperoxid stabilisiert werden. Beim Überschreiten des Maximums wirkte dem Weißgrad die Alkalivergilbung entgegen.

Die Reduzierung der Wasserglasmenge verringerte die Weißgraderhöhung. Bei Erhöhung der Menge an Natronlauge und Verringerung der Wasserglasmenge nahm der Weisgrad ebenfalls ab. Daraus konnte geschlossen werden, dass der Wasserglaseffekt für Perstab einen deutlich stärkeren Einfluss besaß als für DTPA und als Co-Stabilisator für Perstab wirkte.

9. Diskussion und Ausblick

Polymermodifizierte Bentonite

Die eingesetzten Bentonite enthalten als maßgebendes Tonmineral Montmorillonit, in dessen Zwischenräume anorganische und organische Moleküle eingelagert werden können. Die Zwischenschichtkationen (Na^+ , Ca^{2+}) werden in Gegenwart anderer Kationen ausgetauscht. Die Veränderung der Struktur der Zwischenschichträume kann oft an der Änderung des Schichtabstands röntgenographisch erkannt werden. Geeignete Makromoleküle können bei kleinen Belegungsgraden und nicht zu großer Molmasse vollständig in die Zwischenschichträume eindringen und den Schichtabstand vergrößern. Allerdings gilt dies nur für einfache lineare Makromoleküle, die weitgehend unverzweigt sind (LAGALY, 1993B). Bei größeren adsorbierten Mengen verbleiben umfangreichere Molekülteile außerhalb der Schichtzwischenräume. Die Polymere können dort auf unterschiedlicher Weise mit der silicatischen Oberfläche wechselwirken (Kap. 1.6). Komplex aufgebaute Makromoleküle dringen höchstens an den Ränder unter Verzerrung der Schichten in die Zwischenschichträume (LAGALY, 1993B). Einige Bentonit-Polymer-Komposite wurden pulverdiffraktometrisch untersucht. Es wurden Änderungen der Schichtabstände gemessen. Das verwendete Polyethylenimin ist ein hochmolekulares und stark verzweigtes Polymer. Bei vollständiger Intercalation sollten im Pulverdiffraktogramm scharfe Reflexe zu erkennen sein, die auf geordnete Strukturen schließen lassen. In den gemessenen Pulverdiffraktogrammen wurden nur breite Reflexe gefunden (Abb. 7, Tab. 4). Wahrscheinlich fand daher keine vollständige Intercalation statt, die Polymere drangen nur zum Teil in die Zwischenschichträume unter Aufweitung des Kantenbereichs ein. Bereiche mit amorpher Struktur werden röntgenographisch nicht sichtbar. Nach der Desorption des Wassers verbleibt ein Teil der Schichten ungeordnet, da sich aus sterischen Gründen nur geeignete Schichten geordnet übereinander lagern können und das System teilkristallin bleibt.

Opazil AM und Perstab OA unterschieden sich in ihrem Adsorptionsvermögen gegenüber Polymeren. Opazil AM adsorbierte größere Mengen als Perstab OA. Da Opazil AM ein alkalisch aktivierter Bentonit ist, werden sich in wässrigen Lösungen die Montmorillonitteilchen in dünnere Plättchen aufteilen und somit wird ein Teil der inneren Oberfläche auch für komplexere Polymere zugänglich. Das Polymer wird vermutlich durch attraktive Wechselwirkungen und durch Wasserstoffbrücken an der Silicatoberfläche fest gebunden.

Luvitec VPI 55 K72W ist ein Polyvinylpyrrolidon-polyvinylimidazol-co-polymer und wurde gut an die silicatischen Oberflächen adsorbiert. Die Pyrrolidoneinheit begünstigt die Adsorption durch Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen. Die Imidazoleinheit sollte zur Komplexierung von Metallionen zur Verfügung stehen. Da Polymere nur einen Teil der Bindungsstellen für die Adsorption benötigen, können sich freie Imidazol- und Pyrrolidoneinheiten an der Metallionenadsorption beteiligen.

Silanisierte Bentonite

Die Montmorillonitteilchen tragen nur an den Rändern Silanol- und Aluminol-Gruppen. Da die Teilchen keine glatten, sondern ausgefranzte Kanten (fringed edge) besitzen, ist die Zahl der OH-Gruppen durchaus merklich. Die Silanol- und Aluminol-Gruppen können mit Silanen reagieren. Die experimentellen Ergebnisse zeigen bei einigen Agentien einen überraschend großen Silanisierungsgrad. Die Silane können zudem miteinander kondensieren (Kap. 5). Es können sich Silicatketten oder Netzwerke ausbilden, ohne weitere Bindungsstellen an der Oberfläche zu benötigen.

Der Grad der Silanisierung ist auch von der spezifischen Oberfläche und der Zugänglichkeit der Kanten bzw. der freien OH-Gruppen abhängig. Es wurde beobachtet, dass mit zunehmender spezifischer Oberflächen auch der Grad der Silanisierung zunahm. Man könnte vermuten, dass die miteinander kondensierten, an die Silicatschicht gebundenen Silane, das Quellungsvermögen blockieren. Es konnte aber gezeigt werden, dass dies durch Kondensation der eingesetzten Silane nicht merklich beeinträchtigt wurde.

Opazil AM wurde etwas geringer silanisiert als Perstab OA. Durch die teilweise Delamination des Opazils AM kommen sich die einzelnen Schichtpakete nicht mehr so nah, so dass die Silane weniger Möglichkeiten zu Kondensation haben.

Komplexbildner

Alle klassischen Komplexbildner wurden sehr schlecht oder gar nicht durch die Bentonite adsorbiert. Dies könnte an der sterisch anspruchsvollen Struktur liegen. Die Komplexbildner sind nicht planar und komplexieren die Metallionen z. B. in oktaedrischer Form (EDTA). Die verwendeten Bentonite besitzen als Zwischenschichtkationen Na^+ - und Ca^{2+} -Ionen. Daher wäre vorstellbar, dass die Komplexbildner wie EDTA, DTPA oder DEQUEST 2060 S schon bei Zugabe zur Dispersion Natrium- und Calciumionen binden.

Infolge dieser geometrischen Gestalt können keine attraktiven Wechselwirkungen mit der Oberfläche ausgebildet werden. Alle funktionellen Gruppen werden für die Komplexbildung eingesetzt, so dass die Wechselwirkungen bevorzugt zu den Metallionen ausgebildet werden und kaum Wechselwirkungen zur Oberfläche ausgebildet werden.

Metallionenadsorption

Die verwendeten Polymere besitzen funktionelle Gruppen, mit denen Metallionen komplexiert werden können. Da Polymere nur wenige Anhaftungsstellen auf der Oberfläche benötigen, können die freien Polymersegmente Metallionen aus der Lösung adsorbieren, dabei können mehrere funktionelle Gruppen beteiligt sein. Da die Polymersegmente je nach Bindung an der Oberfläche frei beweglich sind, können sich funktionellen Gruppen soweit nähern, dass sie die Metallionen gut komplexieren. Wahrscheinlich kommt die Metallionenadsorption durch chelatartige Bindungen zustande. Es kann auf Komplexierung der Metallionen geschlossen werden, da mit Cu^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen durch Ligand-Metallionen Wechselwirkungen farbige Verbindungen entstehen.

Bei den angebundenen Silanen kann ein ähnlicher Mechanismus angenommen werden. Die freien beweglichen organischen Reste der ge-grafteten Silane können sich soweit einander nähern, dass die Metallionen ebenfalls von mehreren funktionellen Gruppen komplexiert werden. Diese chelatähnliche Komplexierung ist überaus stark, so dass die Metallionen während der Desorption weder von den Polymeren noch von den Silanen wieder ausgewaschen werden.

Da die Bentonitdispersionen alkalisch sind, kann es neben der Komplexierung zu einer Oberflächenausfällung („surface precipitation“) von Metallhydr(oxiden) an der Oberfläche kommen. Oberflächenausfällung kann dabei unter Bedingungen erfolgen, die in homogener Lösung noch nicht zur Ausfällung führen (LAGALY ET AL., 1997).

Eine weitere Reaktion, die neben der gewünschten Metallionenkomplexierung ablaufen kann, ist der Ionenaustausch mit den austauschfähigen Na^+ und Ca^{2+} -Ionen des Montmorillonits. Die experimentellen Ergebnissen zeigen (Kap. 6, Tab. 53-54), dass die Metallionen auch durch Ionenaustausch gebunden werden, so dass nur geringe Mengen ausgewaschen werden. Das Kationenaustauschvermögen von Montmorillonit beträgt 0.8 meq/g. Unbehandeltes Opazil AM adsorbiert 3.99 mg/g Cu^{2+} -Ionen bei einer Ausgangskonzentration von 50 mg/L. Dies entspräche einem Kationenaustausch von 0.06 meq/g. Das

9. DISKUSSION UND AUSBLICK

Austauschvermögen für Perstab OA ist ähnlich gering. Somit werden die Metallionen nur zu einem geringen Anteil durch Kationenaustausch an die Bentonite gebunden.

Kupfer- und Eisenionen werden sehr gut adsorbiert. Die zu komplexierenden Manganionen werden weitaus schlechter gebunden. Die Adsorption steigt bis zu einem bestimmten Konzentrationswert an und fällt dann ab. Die Manganstandardlösung war sehr sauer ($\text{pH} = 0.5$), da sie mit Salpetersäure stabilisiert war. Es könnte zu einer Konkurrenzreaktion zwischen der Bindung von Protonen und Metallionen kommen. Dabei werden die Protonen bevorzugt in das Tonmineral eingelagert, verdrängen die Metallionen und starten die Autotransformation der Montmorillonitstruktur (JANEK ET AL., 1993, 1997, 1999, 2001). Mit steigender Mn^{2+} -Ionenkonzentration steigt die Protonenkonzentration an. Beim Überschreiten eines bestimmten pH-Werts führt die erhöhte Protonenadsorption zu einer deutlichen Abnahme der Mn^{2+} -Ionenadsorption.

Bei der Autotransformation werden die oktaedrischen Al^{3+} , Mg^{2+} -Schichten herausgelöst, es entsteht schließlich Bleicherde. Die Zerstörung oder teilweise Zerstörung der Schichtstruktur könnte ebenfalls die Adsorption von Manganionen verringern. Bei den silanmodifizierten Bentoniten wird mit dem Abbau der Oktaederschichten ein Teil der angebondenen und kondensierten Silane entfernt, so dass auch hier die adsorbierte Menge der Manganionen sinkt.

Polymermodifizierte sowie silanisierte Bentonite eignen sich hervorragend, Kupfer- und Eisenionen aus wässrigen Lösungen zu entfernen. Allerdings sind sie nicht effektiv genug zur Entfernung von Manganionen. Diese stellen jedoch bei der Bleiche von Zell- und Textilstoffen ein Problem dar. Sie katalysieren den Zerfall von Wasserstoffperoxid bei der Zellstoffbleiche (KINZE ET AL., 1999) und können zur Ablagerung von Mangandioxid auf Textilien führen, was wiederum einen erhöhten Einsatz von Komplexbildnern bedingt (OAKES, 1984). Aus diesem Grund stellen die modifizierten Adsorbentien keine wirkliche Alternative zu den kostengünstigen Komplexbildnern dar, die zur Zeit im Einsatz sind.

Allerdings muss sich die Anwendung nicht auf Bleichprozesse und auf Cu^{2+} -, Fe^{3+} - und Mn^{2+} -Ionen beschränken. In der Literatur gibt es viele Beispiele für den Einsatz von funktionalisierten Oberflächen, z. B. im Umweltschutz. BRIGATTI ET AL. (1995), LIU und GONZALEZ (1999) oder RENGARAJ ET AL. (2004) diskutieren Möglichkeiten zur Reinigung von Industrieabfällen oder den Schutz von Gewässern. Aus den verschiedensten Industriezweigen (Bergbau, metallverarbeitende Betriebe, Pflanzenschutz-, Farb- und Pigmentindustrie, u.a.) gelangen Schwermetalle wie Quecksilber, Blei, Zink, Nickel und Kobalt in die Umwelt, wo

9. DISKUSSION UND AUSBLICK

sie sich anreichern können. Modifizierte Tonminerale werden vorgeschlagen, da sie durch ihr Adsorptionsvermögen, ihre vielfältigen Einsatzmöglichkeiten und ihre niedrigen Beschaffungskosten besondere Bedeutung erlangen.

Eine Übersicht über mögliche Anwendungsgebiete silanisierter Adsorbentien geben DESCHLER ET AL. (1986). Entsprechende Materialien finden bereits Einsatz in Haftvermittlern (PLUEDDMANN ET AL., 1962) oder in der Protein-Chromatographie (FIGUEROA ET AL., 1986). Es können durch Polykondensation von difunktionellen Silanmonomeren Feststoffe hergestellt werden, die ein silicatisches Grundgerüst besitzen und eine hohe Konzentration an funktionellen Gruppen aufweisen. Zusätzlich sind die Polykondensate über hydrolysebeständige Kohlenstoff-Silicium-Bindungen gebunden (DESCHLER ET AL., 1986). Schon während oder auch nach der Polykondensation lassen sich die chemischen und physikalischen Eigenschaften je nach Anwendungszweck einstellen. Beispiele für Einsatzgebiete wären Metallkomplexe als Heterogenkatalysatoren (PANSTER ET AL., 1978A,B) und Ionenaustauscher, wobei auf diesem Gebiet auch Polymer-Metall-Ionenaustauscher eingesetzt werden könnten (ZHIXING ET AL., 1999). Die silanisierten oder auch mesoporösen Adsorbentien wurden auch für die selektive Trennung von Actiniden und Lanthanoiden untersucht (BIRNBAUM ET AL., 2002; FRYXELL ET AL., 2004). Die Entsorgung von radioaktiven Abfällen ist mit enormen Kosten verbunden, daher wird nach Komplexbildnern gesucht, mit denen sich radioaktive Elemente selektiv entfernen oder sicher lagern lassen.

Der beschriebene hohe Silanisierungsgrad der Bentonite (Kap. 5) sollte den Einsatz silanisierter Bentonite ermöglichen, wobei die vielfältige Modifizierbarkeit der Tonminerale zusätzlich zu den Silanfunktionen die Optimierung für den technischen Einsatz fördert.

10. Zusammenfassung

Zur Adsorption für Schwermetallionen (Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+}) aus wässrigen Lösungen wurden verschiedene Feststoffe (Bentonite, Kaoline, Bleicherden, Aerosil, Kieselgele) durch Adsorption verschiedenartigster Polymere bzw. durch Graftreaktionen mit einer Reihe von Silanen modifiziert. Nur die polymermodifizierten sowie silanisierte Bentonite eignen sich zur Schwermetallionenadsorption.

Mit Ausnahme von PAM (Poly(acryl-co-maleinsäure)) und PMA (Polymethacrylsäure) (0.008-0.08 g/g) wurden alle Polymere (Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylalkohol, Polyethylenimin, Luvitec VPI 55 K72W, ISP-Polymere) durch die Bentonite (Opazil AM und Perstab OA) gebunden. Die Polyethylenimin belegten Bentonite wurden zusätzlich durch Chloressigsäure funktionalisiert. Über eine Veränderung der Menge von Chloressigsäure ließ sich der Grad der Funktionalisierung an den Stickstoffatomen steuern. Beim Waschen mit Wasser wurden die Polymere nur geringfügig desorbiert.

Die Bentonite ließen sich leicht durch kovalente Anhaftung von Silanen („grafting“) modifizieren. Infolge der Kondensation der gebundenen mit freien Silanmolekülen ist der Silangehalt der silanisierten Bentonite beachtlich (Perstab OA: 168.8 mmol/100 g; Opazil AM: 145.8 mmol/100 g). Dennoch behindert die Silanisierung das Quellvermögen des Montmorillonits nur wenig.

Kupfer- und Eisenionen wurden sehr gut von den stickstoff-, schwefel- und phosphorfunktionalisierten Oberflächen adsorbiert, wobei die Kupferionen etwas besser als die Eisenionen adsorbiert wurden. Die beiden Metallionen konnten fast vollständig aus den Lösungen entfernt werden und wurden bei den Desorptionsversuchen nicht ausgewaschen.

Manganionen wurden von allen modifizierten Adsorbentien nur mäßig bis schlecht adsorbiert. Die Einführung von verschiedenen funktionellen Gruppen oder eine Änderung des pH-Bereichs erhöhte die adsorbierte Menge nicht.

In den Multielementanalysen wurden neben Cu^{2+} -, Fe^{3+} - und Mn^{2+} -Ionen auch Ca^{2+} -Ionen zu den modifizierten Adsorbentien gegeben. Die Ca^{2+} -Ionen sollten die Ionen der Wasserhärte repräsentieren. Die modifizierten Trägermaterialien adsorbierten die Ca^{2+} -Ionen nicht, sondern komplexierten bevorzugt die Schwermetallionen.

Im Folgenden wurden sowohl die Diagramme wie die Tabellen mit wiedergegeben. Die Diagramme zeigen die für die Praxis wichtigen adsorbierten Anteile (in %) der zugegebenen Metallionenmenge, während die adsorbierten Mengen (in mg/g) in den Tabellen verzeichnet sind.

10. ZUSAMMENFASSUNG

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sich eine Funktionalisierung der Bentonite mit Polymeren und Silanen gut und einfach realisieren lässt. Die funktionalisierten Bentonite komplexieren Cu^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen nahezu vollständig, nicht jedoch Mn^{2+} -Ionen.

11. Literaturverzeichnis

AASETH J, NORSETH T (1986)

Handbook on the Toxicity of Metals.

Elsevier, Amsterdam, 233 - 257.

AJMAL M, KHAN AH, AHMAD S, AHMAD A (1998)

Role of sawdust in the removal of Copper(II) from industrial wastes.

Water Res. **32** (10), 3085.

AKELAH A, SHERRINGTON DC (1981)

Application of functionalized polymers in organic synthesis.

Chem. Rev. **81**, 557.

ANELLI PL, LUNAZZI L, MONTANARI F, QUICI S (1984)

Doubly and triply bridged polyoxapolyazaheterophanes derived from 2,4,6-trichloro-s-triazine.

J. Org. Chem. **49**, 4197-4203.

ARBUSOW BA (1964)

Michaelis-Arbusow- und Perkow-Reaktionen.

Pure Appl. Chem. **9**, 307-335.

ARBUSOW AE (1906)

Dissertation, St. Petersburg, 1905, **38**, 687.

11. LITERATURVERZEICHNIS

ASEFA T, KRUK M, MACLAECHLAN MJ, COOMBS N, GRONDEY H,
JARONIEC M, OZIN GA (2001)

Novel bifunctional periodic mesoporous organosilicas, BPMOs: Synthesis, characterization, properties and in-situ selective hydroboration-alcoholysis reactions of functional groups.

J. Am. Chem. Soc. **123**, 5, 8520-8530.

BAILEY DC, LANGER SH (1981)

Immobilized transition-metal carbonyls and related catalysts.

Chem. Rev. **81**, 2, 109-148.

BAJPAI UDN, RAI S, BAJPAI A (1993)

Synthesis and characterization of poly(ethylene aspartate)- metal complexes.

Polym. Int. **32** (3), 215-220.

BANAZAK JL, WATSON HC, KENDREW JC (1965)

The binding of cupric and zinc ions to crystalline sperm whale myoglobin.

J. Mol. Biol. **12**, 130-137.

BARRETT EP, JOYNER LG, HALENDA PP (1951)

The determination of pore volume and area distribution in porous substances. I.: Computations of nitrogen isotherms.

J. Amer. Chem. Soc. **73**, 373-380.

BECKER HGO, BERGER W, DOMSCHKE G, SCHWETLICK K (1999)

D.2. Nucleophile Substitution am gesättigten Kohlenstoffatom.

Organikum, 20. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 236.

BIRNBAUM JC, BUSCHE B, LIN Y, SHAW WJ, FRYXELL GE (2002)

Synthesis of carbamoylphosphonate silanes for the selective sequestration of actinides.

Chem. Commun., 1374-1375

BOLTO BA (1980)

Novel water treatment processes which utilize polymers.

J. Macromol. Sci. Chem. A. **14** (1), 107-120.

11. LITERATURVERZEICHNIS

BRIGATTI MF, CORRADINI F, FRANCHINI GC, MAZZONI S, MEDICI L, POPPI L (1995)
Interaction between montmorillonite and pollutants from industrial waste-waters: exchange of Zn^{2+} and Pb^{2+} from aqueous solutions.

Appl. Clay Sci. **9**, 383-395.

BRIGATTI MF, MALFERRARI D, MEDICI L, POPPI L (2003)
Effect of Amino Acids on the Retention of Copper by Beidellite.

Environ. Eng. Sci. **20**, 601-606

BRUNAUER S, EMMETT PH, TELLER E (1938)

Adsorption of gases in multimolecular layers.

J. Amer. Chem. Soc. **60**, 309-319.

BURNESS DM, BAYER HO (1963)

Synthesis and reactions of quarternary salts of glycidyl amines.

J. Org. Chem. **28**, 2283-2288.

COLEMAN AK (1975)

New concepts in the handling of industrial wastes.

Chem. Ind. **5**, 534-544.

CRANE LJ, GANAPATHY R (1983)

Selective separation of noble metals.

Eur. Pat. Ann., EP 0106327, 13. Okt. 1983.

DAU J (1991)

Einfluss von Polymeren auf die Stabilität kolloidaler Dispersionen.

Diplomarbeit, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel.

DAU J (1996)

Einfluss modifizierter Polyethylenglycole auf kolloidale Montmorillonitdispersionen.

Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel.

11. LITERATURVERZEICHNIS

DESCHLER U, KLEINSCHMIT P, PANSTER P (1986)

3-Chlorpropyltrialkoxysilane-Schlüsselbausteine für die industrielle Herstellung organo-funktionalisierter Silane und Polysiloxane sowie moderner Verbundmaterialien.

Angew. Chem. **98**, 237-253.

DIETZ F (1985)

Gewässerbelastung durch EDTA-eine neue Herausforderung an den Gewässerschutz.

Korrespondenz Abwasser **32**, 988-989.

DITTRICH K (1989)

Flammenlose AAS in: Analytiker-Taschenbuch Band 8.

Springer-Verlag, Heidelberg, Berlin, 38-91.

DVOŘÁKOVÁ H, MASOJÍDKOVÁ M, HOLÝ A, BALZARINI J, ANDREI G,
SNOECK R, DE CLERCQ E (1996)

Synthesis of 2'-aminomethyl derivatives of *N*-(2-(Phosphanmethoxy)ethyl)nucleotide analogues as potential antiviral agent.

J. Med. Chem. **39**, 3263-3268.

EL-SONBATI AZ, EL-BINDARY AA, DIAB MA, EL-ELA MA, MAZROUH SA (1993)

Polymer complexes: XXIV. Physico-chemical studies on coordination and stability in relation to IR data for poly(cinnamaldehyde-anthranilic acid) complexes of d-block elements.

Polym. Deg. Stability **42** (1), 1-12.

EWALD W (1993)

Die Porosität der n-Alkylammoniummontmorillonite.

Diplomarbeit, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel.

FIGUEROA A, CORRINI C, FEIBUSH B, KARGER BL (1986)

High-performance immobilized-metal affinity chromatography of proteins on iminodiacetic acid silica-based bonded phases.

J. Chromatograph **371**, 335-352.

FLEMMING CA, TREVORS JT (1989)

Copper toxicity and chemistry in the environment: a review.

Water Air Soil Pollution **44**, 143-158.

11. LITERATURVERZEICHNIS

FRYXELL GE, WU H, LIN Y, SHAW WJ, BIRNBAUM JC, LINEHAN JC, NIE Z, KEMNER K, KELLY S (2004)

Lanthanide selective sorbents : self-assembled monolayers on mesoporous supports.

J. Mater. Chem. **14**, 2256-3363.

GECKELER K, LANGE G, EBERHARDT H, BAYER E (1980)

Preparation and application of water-soluble polymer-metal-complexes.

Pure & Appl. Chem. **52**, 1883-1905.

GILES CH, MACEWAN TH, NAKHAWA SN, SMITH D (1960)

Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanism and in measurements of specific surface areas of solids.

J. Chem. Soc., 3973 – 3993.

GREENLAND DJ (1963)

Adsorption of polyvinylalcohols by montmorillonite.

J. Colloid Sci. **18**, 647-664.

GREGG SJ, SING KSW (1982)

Adsorption, surface areas and porosity.

Academic Press, London.

HÄGGMAN L, LINDBLAD C, OSKARSSON H; ULLSTRÖM AS, PERSSON I (2003)

The influence of short strong hydrogen bonding on the structure and the physicochemical properties of alkyl-*N*-iminodiacetic acids in solid state and aqueous systems.

J. Am. Chem. Soc. **125**, 3631-3641.

HAGE R, LIENKE A (2006)

Anwendung von Übergangsmetallkomplexen zum Bleichen von Textilien und Holzpulpe.

Angew. Chem. **118**, 212-229.

HANCOCK RD, HOWELL IV (1974)

Process for the removal of heavy metals and transition metals other than noble transition metals.

Brit. Pat., GB 1503315, 08. März 1978.

11. LITERATURVERZEICHNIS

HAY RW, NOLAN KB (1975)

Reaction of co-ordinated ligands. Hydrolysis of tetramethyl-ethylene-diaminetetra-acetat and its copper(II) complexes.

J.C.S. Dalton, 1348-1351.

HENECKER E, VÖLKEL HG, WEIGL J, WEIGL CH (1998)

Entwicklung eines ökologisch-wirtschaftlichen Peroxidbleichsystems für Holzstoff und Altpapierstoff mit modifizierten anorganischen Ionenaustauschern.

Wochenblatt für Papierfabrikation **9**, 387-395.

ISHIDUKI K, ESUMIK K (1997)

The effect on pH on adsorption of poly(acrylic acid) and poly(vinylpyrrolidone) on alumina from their binary mixtures.

Langmuir **13**, 1587-1591.

JANEK M, KOMADEL P (1993)

Autotransformation of H-smectites in aqueous solution. Effect of octahedral iron content.

Geol. Carpathica. Clays **44**, 59-64.

JANEK M, KOMADEL P, LAGALY G (1997)

Effect of autotransformation on the layer charge of smectites determined by alkylammonium method.

Clay Miner. **32**, 623-632.

JANEK M, KOMADEL P (1999)

Acidity of proton-saturated and autotransformed smectites characterised with proton affinity distribution.

Geol. Carpathica **50**, 373-378.

JANEK M, LAGALY G (2001)

Proton saturated and rheological properties of smectite dispersion.

Appl. Clay Sci. **19**, 121-130.

KALIYAPPAN T, KANNAN P (2000)

Co-ordination polymers.

Prog. Polym. Sci. **25**, 343-370.

11. LITERATURVERZEICHNIS

KEANA JFW, MANN JS (1990)

Chelating ligands functionalized for facile attachment to biomolecules. A convenient route to 4-isothiocyanatobenzyl derivatives of diethylenetriaminepentaacetic acid and ethylenediaminetetraacetic acid.

J. Org. Chem. **55**, 2868-2871.

KINZE HJ, RUF F, SCHOTT HF (1999)

Teilersatz organischer Komplexbildner und Wasserglas durch anorganische Ionenaustauscher bei der oxidativen Bleiche.

Wochenblatt für Papierfabrikation **6**, 375-379.

KLANK D (2003)

Oberflächen- und Porencharakterisierung mit Hilfe von Gasadsorption und Quecksilber- porosimetrie.

Quantachrome Partikelwelt **2**, 6-7.

KLEINERT J (2003)

Bentonit-PEO-Komplexe.

Diplomarbeit, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel.

KRACZVINSKY JR, FRITZ JS, WALKER DD, EBRA MA (1985)

Synthesis and development of porous chelating polymers for the decontamination of nuclear waste.

J. Radioanal. Nucl. Chem. **91** (2), 349-360.

KROSCWITZ JI, HOWE-GRANT M [Hrsg.] (1991)

Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology.

Wiley, 4. Auflage, New York.

KRUK M, JARONIEC M, SAYARI A (1997)

Application of large pore MCM-41 molecular sieves to improve pore size analysis using nitrogen adsorption measurements.

Langmuir **13**, 6267-6273.

KRUSE HH, LAGALY G (1988)

Automatische Apparatur zu volumetrischen Gasadsorptionsmessung.

GIT Fachzeitschrift für das Laboratorium **32**, 1096-1100.

11. LITERATURVERZEICHNIS

KUMAR D, SCHUMACHER K, DU FRESNE VON HOHENESCHE C, GRÜN M,
UNGER KK (2001)

MCM-41, MCM-48 and related mesoporous adsorbents: their synthesis and characterisation.
Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **187-188**, 109-116.

KUPCHAN SM, BONDESSON G, DAVIES AP (1972)

Tumor inhibitors. 70. Structure-cytotoxicity relationships among *N*-acyltriamines related to sola-
palmitine.

J. Med. Chem. **15** (1), 65-68.

LAGALY G. (1993A)

Praktische Verwendung und Einsatzmöglichkeiten von Tonen.

in: Jasmund K, Lagaly G (Hrsg.) Tonminerale und Tone.

Steinkopff Verlag, Darmstadt, 358-427.

LAGALY G (1993B)

Reaktionen der Tonminerale.

in: Jasmund K, Lagaly G (Hrsg.) Tonminerale und Tone.

Steinkopff Verlag, Darmstadt, 89-159.

LAGALY G (1994A)

Bentonites: adsorbents of toxic substances.

Colloid Polym. Sci. **95**, 61-72.

LAGALY G (1994B)

Surface and interlayer reactions: Bentonites as adsorbents.

Colloid Polym. Sci **97**, 137-144.

LAGALY G, SCHULZ O, ZIMEHL R (1997)

Die Stabilität elektrostatisch stabilisierter Dispersionen.

in: Lagaly G, Schulz O, Zimehl R (Hrsg.) Dispersionen und Emulsionen - Eine Einführung in die
Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale.

Steinkopf Verlag, Darmstadt, 82-88.

LANG H, HENNRICH N, ORTH HD, BRUMMER W, KLOCKOW M (1972)

Preparation and properties of carrier-bound enzymes.

Eur. J. Biochem. **25**, 1, 129-135.

11. LITERATURVERZEICHNIS

LANGI A, PRIHA M, TAPANILA T (1997)

Environmental fate of complexing agents in pulp and paper mill effluents.

Reprint, 3rd International Conference on Environmental Fate and Effects of Pulp and Paper Mill Effluents, 9-13.

LANGI A, PRIHA M, TAPANILA T, TALKA E (1998)

Die Umweltauswirkungen der in der Zellstoff- und Papierindustrie eingesetzten Komplexbildner.

Das Papier **52**, V28-V34.

LEE JS, HA K, LEE YJ, YOON KB (2005)

Ultrasound aided remarkably fast assembly of monolayers of zeolite crystals on glass with a very high degree of lateral close packing.

Adv. Mater. **17**, 7, 837-841.

LEKCHIRI A, MORECELLET J, MORECELLET M (1987)

Stability constants of *N*-isobutyroyl-L-lysine and poly(*N*-methacryloyl-lysine) complexes.

Polyhedron **6** (3), 633-639.

LEVY R, FRANCIS CW (1975)

A quantitative method for determination of montmorillonite in soils.

Clays Clay Miner. **23**, 85-89.

LIU A, GONZALEZ RD (1999)

Adsorption/desorption in a system consisting of humic acid, heavy metals and clay minerals.

J. Colloid Interf. Sci. **218**, 225-232.

MALLIK S, JOHNSON RD, ARNOLD FH (1994)

Synthetic bis-metal ion receptors of bis-imidazole "protein analogues".

J. Am. Chem. Soc. **116**, 8902-8911.

MARMOR S, KIDANE G (1978)

Preparation of a chelating poly(β -diketone) resin from poly(vinylalcohol) and its use in the reversible complexing of metal ions.

Polymer Bulletin **1**, 239-242.

11. LITERATURVERZEICHNIS

MERCIER L, DETELLIER C (1995)

Preparation, characterization, and applications as heavy metals sorbents of covalently grafted thiol functionalities on the interlamellar surface of montmorillonite.

Environ. Sci. Technol. **29**, 1318-1323.

MERRIFIELD RB (1963)

Solid phase peptide synthesis. I. The synthesis of a tetrapeptide.

J. Am. Chem. Soc. **85**, 14, 2149-2154.

MIRANDA C, ESCARTI F, LAMARQUE L, YUNTA MJR, NAVARO P, GARCIA-ESPAÑA E, JIMENO ML (2003)

New 1H-pyrazole-containing polyamine receptors able to complex L-glutamate in water at physiological pH-values.

J. Am. Chem. Soc. **126**, 823-833.

MÖBIUS CH (1978)

Ursachen und Bekämpfung von Harzschwierigkeiten.

Wochenblatt für Papierfabrikation **106**, 889-895.

MURRAY HH (1986)

Clays. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Volume A7.

VCH, Weinheim, 109-136.

MURRAY HH (1999A)

Clays for our future in: KODAMA H, MERMUT AR, TORRANCE JK (EDS) Clays for our future Proc. 11th Int. Clay Conf., Ottawa, Canada, 1997 published by ICC 97 Organizing Comitee, Ottawa, Canada, 1 – 11.

MURRAY HH (1999B)

Applied clay mineralogy today and tomorrow.

Clay Miner. **34**, 39-49.

MURRAY HH (2000)

Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview.

Appl. Clay Sci. **17**, 207-221.

11. LITERATURVERZEICHNIS

MURRAY HH (2003)

Clays in industry. In: Dominguez, E.A., Mas, G.R., Cravero, F., Proceedings of the 12th International Clay Conference, Bahia Blanca, 2001.

Elsevier, Amsterdam, 3-14.

NG CY, MOTEKAITIS RJ, MARTELL AE (1979)

New multidentate ligands. 18. Synthesis of 1,4-bis(bis(2-aminoethyl)aminomethyl)benzene: Binuclear chelating tendencies and mixed-ligand binuclear chelate formation

J. Inorg. Chem. **18**, 2982-2986.

NICEMOL S, BINI G, BEENA M (1998)

Metal complexes of poly(acrylic acid): Synthesis, characterization and thermogravimetric studies.

Polym. Deg. Stability **60**, 371-375.

OAKES J (1984)

Detergent compositions.

Eur. Pat. Appl., EP 111963 A2.

PALUMBO M, COSANI A, TERBOJEVICH M, PEGGION E (1978)

Metal complexes of poly(α -amino acids). Conformational aspects of the interaction between cupric ions and poly(L-histidine).

Macromolecules **11** (6), 1271-1275.

PANSTER P, BUDER W (1978A)

Rhodium-Komplexverbindungen von Organosilicosulfanen.

DPMA, DE 2834691 C2, 10. Nov. 1983.

PANSTER P, BUDER W (1978B)

Trägerfixierte Rhodiumkomplexverbindungen von Organosilicosulfanen, Verfahren zu ihrer Herstellung und Nachbehandlung sowie ihre Verwendung als Katalysatoren.

DPMA, DE 2858038 C2, 10. Nov. 1983.

PINGEL KEUTH A (2005)

Papierproduktion.

Chiuz **39**, 6, 402-409.

11. LITERATURVERZEICHNIS

PLUEDDEMANN EP, CLARK HA, NELSON LE (1962)

Silane coupling agents for reinforced plastics.

Modern Plastics **39**, 12, 135.

RAMIREZ RS, ANDRADE JD (1974)

Polymer-drugs grafts for chelation.

Polym. Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem. **15**, 391-394.

REMIZOV AL (1963)

Amino acids. I. Synthesis of some *N,N*-disubstituted alanines.

J. Gen. Chem. USSR **34**, 10, 3233-3237.

RENGARAJ S, KIM Y, JOO CK, YI J (2004)

Removal of copper from aqueous solution by aminated and protonated mesoporous aluminas: kinetics and equilibrium.

J. Colloid Interf. Sci. **273**, 14-21.

ROUQUEROL F, ROUQUEROL J, SING KSW (1999)

Adsorption by powders and porous solids: Principles, methodology and applications.

Academic Press, San Diego.

SAMUELSON O (1963)

Ion exchange separation in analytical chemistry.

Wiley, New York.

SATO T, RUCH R (1980)

Stabilization of colloidal dispersions by polymer adsorption.

in: Schick MJ, Fowkes FM (eds), "Surfactant Science Series", Vol.9

M. Dekker, New York.

SCHEUTJENS JMHM, FLEER GJ (1979)

Statistical theory of the adsorption of interacting chain molecules. 1. Partition function, segment density distribution and adsorption isotherms.

J. Phys. Chem. **83**, 1619 – 1635.

11. LITERATURVERZEICHNIS

SCHMIDT CU (1993)

Stabilisierung und Destabilisierung von Tonmineraldispersionen durch organische Stoffe.

Dissertation Universität Kiel, 102-111.

SCHMUCKLER G (1965)

Chelating resins: Their analytical properties and applications.

Talanta **12** (3), 281-290.

SCHWEDT G (1995)

Atomspektrometrische Methoden. In: Analytische Chemie–Grundlagen, Methoden und Praxis.

Georg Thieme-Verlag, Stuttgart, New York, 179-208.

SÉQUARIS JM, HILD A, NARRES HD, SCHWUGER MJ (2000)

Polyvinylpyrrolidone adsorption on Na-Montmorillonite. Effect of the polymer interfacial conformation on the colloidal behaviour and binding of chemicals.

J. Colloid Interf. Sci. **230**, 73-83.

SÉQUARIS JM, CAMARA DECIMAVILLA S, CORRALES ORTEGA JA (2002)

Polyvinylpyrrolidone adsorption and structural studies on homoionic Li-, Na-, K- and Cs-Montmorillonite colloidal suspensions.

J. Colloid Interf. Sci. **252**, 93-101.

SING KSW (1982)

Reporting physisorption data gas/solid systems.

Pure Appl. Chem. **54**, 2201-2218.

SIYAM T, HENNA E. (1994)

The metal uptake for water-soluble acrylamide polymers with divalent cations.

Macromol. Rep. **A31**, 349-356.

SKOOG DA (1985)

Emission spectroscopy based upon plasma, arc and spark atomization. In: Principles of instrumental Analysis. 3rd Edition Saunders College Publishing Holt.

Rinehart & Winston, The dryden Press.

11. LITERATURVERZEICHNIS

STRAWHECKER KE, MANIAS E (2000)

Structure and properties of poly(vinyl alcohol)/Na⁺-Montmorillonite nanocomposites.

Chem. Mater. **12**, 2943-2949.

TAKAGISHI T, OKUDA S, KUROKI N (1985)

Binding of metal ions by polyethylenimin and its derivatives.

J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. **23**, 2109-2116.

TAYLOR JS, SCHULTZ PG, DERVAN PB (1984)

DNA affinity cleaving: sequence specific cleavage of DNA by Distamycin-EDTA·Fe(II) and EDTA-Distamycin·Fe(II).

Tetrahedron **40** (3), 457-465.

THENG BKG (1982)

Clay-Polymer interaction: Summary and perspectives.

Clays Clay Min. **30**, 1 – 10.

TSUCHIDA E, NISHIDE H (1977)

Molecular properties.

Adv. Polym. Sci. **24**, 248.

UNGER K, BERG K, NYANAH D, LOTHE T (1974)

Herstellung oberflächenmodifizierter Adsorbentien: IV. Synthese und Eigenschaften von Ionenaustauschern auf der Basis von chemisch modifiziertem porösen Siliciumdioxid.

Colloid Polym. Sci. **252**, 4, 317-321.

VALLEE BL; RIONDAN JF (1978)

In Li CH, editor. Proceedings of the International Symposium on Protein.

Academic Press New York, 23-27.

VAN BERKEL PM, DRIESSEN WL, ZITSMANIS A, REEDIJK J,

SHERINGTON DC (1995)

Metal-ion binding affinity ofazole-modified oxirane and thiirane resins.

Reactive & Functional Polym. **27** (1), 15-28.

11. LITERATURVERZEICHNIS

VERNON F (1976)

The spectrophotometric determination of uranium with 8-hydroxyquinoline.

Anal. Chem. Acta **87** (2), 491-493.

VÖLKEL HG, LE PC, GRENZ R, SCHNEITER J, MORAN N (2002)

Untersuchungen zum Einsatz alternativer Komplexbildner bei der Holzstoffbleiche.

Das Papier **12**, 40-45.

WELZ B (1983)

Atomabsorptionsspektroskopie.

3. Auflage, VCH, Weinheim.

WYPYCH F, NAKAGAKI S, BENEDITO FL (2004)

Anionic iron (III) porphyrin immobilized on silanized kaolinite as catalyst for oxidation reactions.

J. Molecular Catalysis A: Chemical **217**, 121-131.

YANG Q, YANG J, LIU J, LI Y, LI C (2005)

Synthesis and characterization of phosphonic acid functionalized organosilicas with bimodal nano-structure.

Chem. Mater. **17**, 3019-3024.

ZHAO D, FENG J, HUO Q, MELASH N, FREDERICKSON GH,

CHMELKA BF, STUCKY GD (1998)

Triblock copolymer synthesis of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores.

Science **279**, 548-552.

ZHIXING S, XUN L, XIJUN C (1999)

Study of polymer-metal ions triple complex as materials for adsorption and separation.

J. Appl. Polym. Sci. **71**, 819-821.

12. Anhang

Einfluß der pH-Werteinstellung auf die Metallionenadsorption

Tab. 168: Adsorbierte und zurückgehaltene Mengen Cu^{2+} -Ionen an Luvitec-Opazil¹⁾

Ausgangskonz. [mg/L]	ohne pH-Einstellung (alkalisch)		mit pH-Einstellung (pH = 7 und 14)	
	ads. Menge [mg/g]	zurückgeh. Menge [mg/g]	ads. Menge [mg/g]	zurückgeh. Menge [mg/g]
10	0.8	0.8	0.77	0.69
50	4.0	4.0	4.0	3.86
100	8.0	8.0	8.0	7.44

¹⁾ Adsorption bei pH 7, Desorption bei pH 14**Tab. 169:** Adsorbierte und zurückgehaltene Mengen Cu^{2+} -Ionen an PEI-Opazil¹⁾

Ausgangskonz. [mg/L]	ohne pH-Einstellung (alkalisch)		mit pH-Einstellung (pH = 7 und 14)	
	ads. Menge [mg/g]	zurückgeh. Menge [mg/g]	ads. Menge [mg/g]	zurückgeh. Menge [mg/g]
10	0.79	0.77	0.47	0.47
50	3.47	3.18	2.69	2.69
100	5.94	5.35	7.66	7.65

¹⁾ Adsorption bei pH 7, Desorption bei pH 14**Tab. 170:** Adsorbierte und zurückgehaltene Mengen Cu^{2+} -Ionen an Luvitec-Perstab¹⁾

Ausgangskonz. [mg/L]	ohne pH-Einstellung (alkalisch)		mit pH-Einstellung (pH = 7 und 14)	
	ads. Menge [mg/g]	zurückgeh. Menge [mg/g]	ads. Menge [mg/g]	zurückgeh. Menge [mg/g]
10	0.8	0.8	0.7	0.68
50	4.0	4.0	3.99	3.87
100	8.0	8.0	7.23	6.76

¹⁾ Adsorption bei pH 7, Desorption bei pH 14

12. ANHANG

Tab. 171: Adsorbierte und zurückgehaltene Mengen Cu²⁺-Ionen an PEI-Perstab¹⁾

Ausgangskonz. [mg/L]	ohne pH-Einstellung (alkalisch)		mit pH-Einstellung (pH = 7 und 14)	
	ads. Menge [mg/g]	zurückgeh. Menge [mg/g]	ads. Menge [mg/g]	zurückgeh. Menge [mg/g]
10	0.79	0.79	0.59	0.59
50	3.59	3.45	2.77	2.76
100	6.33	6.08	7.61	7.61

¹⁾ Adsorption bei pH 7, Desorption bei pH 14

Tab. 172: Adsorbierte und zurückgehaltene Mengen Fe³⁺-Ionen an Luvitec-Opazil¹⁾

Ausgangskonz. [mg/L]	ohne pH-Einstellung (alkalisch)		mit pH-Einstellung (pH = 7 und 14)	
	ads. Menge [mg/g]	zurückgeh. Menge [mg/g]	ads. Menge [mg/g]	zurückgeh. Menge [mg/g]
10	0.62	0.52	0.64	0.64
50	3.94	3.94	3.75	3.75
100	7.43	7.43	6.98	6.98

¹⁾ Adsorption bei pH 7, Desorption bei pH 14

Tab. 173: Adsorbierte und zurückgehaltene Mengen Fe³⁺-Ionen an PEI-Opazil¹⁾

Ausgangskonz. [mg/L]	ohne pH-Einstellung (alkalisch)		mit pH-Einstellung (pH = 7 und 14)	
	ads. Menge [mg/g]	zurückgeh. Menge [mg/g]	ads. Menge [mg/g]	zurückgeh. Menge [mg/g]
10	0.78	0.59	0.35	0.34
50	3.91	3.56	0.86	0.84
100	3.42	2.69	2.81	2.78

¹⁾ Adsorption bei pH 7, Desorption bei pH 14

Tab. 174: Adsorbierte und zurückgehaltene Mengen Fe³⁺-Ionen an Luvitec-Perstab¹⁾

Ausgangskonz. [mg/L]	ohne pH-Einstellung (alkalisch)		mit pH-Einstellung (pH = 7 und 14)	
	ads. Menge [mg/g]	zurückgeh. Menge [mg/g]	ads. Menge [mg/g]	zurückgeh. Menge [mg/g]
10	0.70	0.60	0.77	0.76
50	3.99	3.99	3.27	3.26
100	7.19	6.70	3.99	3.98

¹⁾ Adsorption bei pH 7, Desorption bei pH 14

12. ANHANG

Tab. 175: Adsorbierte und zurückgehaltene Mengen Fe³⁺-Ionen an PEI-Perstab¹⁾

Ausgangskonz. [mg/L]	ohne pH-Einstellung (alkalisch)		mit pH-Einstellung (pH = 7 und 14)	
	ads. Menge [mg/g]	zurückgeh. Menge [mg/g]	ads. Menge [mg/g]	zurückgeh. Menge [mg/g]
10	0.80	0.66	0.69	0.67
50	1.42	0.78	0.55	0.52
100	2.61	2.04	2.20	2.17

¹⁾ Adsorption bei pH 7, Desorption bei pH 14

Tab. 176: Adsorbierte und zurückgehaltene Mengen Mn²⁺-Ionen an Luvitec-Opazil¹⁾

Ausgangskonz. [mg/L]	ohne pH-Einstellung (sauer)		mit pH-Einstellung (pH = 7 und 14)	
	ads. Menge [mg/g]	zurückgeh. Menge [mg/g]	ads. Menge [mg/g]	zurückgeh. Menge [mg/g]
10	0.79	0.76	0.57	0.56
50	1.10	0.82	1.68	1.67
100	1.10	0.77	0.99	0.99

¹⁾ Adsorption bei pH 7, Desorption bei pH 14

Tab. 177: Adsorbierte und zurückgehaltene Mengen Mn²⁺-Ionen an PEI-Opazil¹⁾

Ausgangskonz. [mg/L]	ohne pH-Einstellung (sauer)		mit pH-Einstellung (pH = 7 und 14)	
	ads. Menge [mg/g]	zurückgeh. Menge [mg/g]	ads. Menge [mg/g]	zurückgeh. Menge [mg/g]
10	0.70	0.64	0.13	0.13
50	2.14	1.86	2.55	2.55
100	3.27	2.05	0.76	0.76

¹⁾ Adsorption bei pH 7, Desorption bei pH 14

Tab. 178: Adsorbierte und zurückgehaltene Mengen Mn²⁺-Ionen an Luvitec-Perstab¹⁾

Ausgangskonz. [mg/L]	ohne pH-Einstellung (sauer)		mit pH-Einstellung (pH = 7 und 14)	
	ads. Menge [mg/g]	zurückgeh. Menge [mg/g]	ads. Menge [mg/g]	zurückgeh. Menge [mg/g]
10	0.79	0.73	0.54	0.53
50	0.96	0.56	1.28	1.28
100	0.97	0.39	1.21	1.20

¹⁾ Adsorption bei pH 7, Desorption bei pH 14

12. ANHANG

Tab. 179: Adsorbierte und zurückgehaltene Mengen Mn^{2+} -Ionen an PEI-Perstab¹⁾

Ausgangskonz. [mg/L]	ohne pH-Einstellung (sauer)		mit pH-Einstellung (pH = 7 und 14)	
	ads. Menge [mg/g]	zurückgeh. Menge [mg/g]	ads. Menge [mg/g]	zurückgeh. Menge [mg/g]
10	0.63	0.60	0.56	0.56
50	2.29	1.21	2.06	2.05
100	0	0	0.09	0.09

¹⁾ Adsorption bei pH 7, Desorption bei pH 14

Adsorption von Metallionen an silanisierte Adsorbentien

In den folgenden Tabellen sind die adsorbierten Mengen Cu^{2+} -, Fe^{3+} - und Mn^{2+} -Ionen aller silanisierten Adsorbentien aufgeführt.

Tab. 180: Adsorbierte Mengen Kupferionen

Ausgangskonz. [mg/L]	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
	ads. Menge [mg/g]	ads. Menge [mg/g]								
Opazil AM (Polymer)	0.8	1.6	2.4	3.2	4.0	4.8	5.6	6.4	7.2	8.0
Opazil AM (MPTMS)	0.7	1.6	2.4	3.2	4.0	4.7	5.4	6.2	4.6	-
Opazil AM (APTES)	0.8	1.6	2.4	3.2	4.0	4.8	5.6	6.4	7.2	8.0
Opazil AM (DIAMO)	0.8	1.6	2.4	3.2	4.0	4.8	5.6	6.4	7.2	8.0
Opazil AM (TRIAMO)	0.8	1.6	2.4	3.2	4.0	4.8	5.6	6.4	7.2	8.0
Opazil AM (DPTS)	0.8	1.6	2.4	3.2	3.9	4.7	5.5	6.2	6.9	7.3
Opazil AM (PDPTS)	0.8	1.4	2.2	3.1	3.9	4.4	5.4	6.0	6.6	7.4
Perstab OA (Polymer)	0.8	1.6	2.4	3.2	4.0	4.8	5.6	6.4	7.2	8.0
Perstab OA (MPTMS)	0.8	1.6	2.4	3.2	3.9	4.5	4.9	5.3	5.7	5.9

Perstab OA (APTES)	0.8	1.6	2.4	3.2	4.0	4.8	5.6	6.4	7.2	8.0
Perstab OA (DIAMO)	0.8	1.6	2.4	3.2	4.0	4.8	5.6	6.4	7.2	8.0
Perstab OA (TRIAMO)	0.8	1.6	2.4	3.2	4.0	4.8	5.5	6.3	7.1	7.9
Perstab OA (DPTS)	0.8	1.6	2.4	3.1	3.6	4.1	4.4	4.9	5.0	5.2
Perstab OA (PDPTS)	0.8	1.6	2.4	3.1	3.7	4.3	4.8	5.2	5.5	5.5
M47 (MPTMS)	0.8	1.5	2.0	2.5	2.8	3.2	3.4	3.6	3.9	4.3
M47 (APTES)	0.8	1.6	2.4	3.2	4.0	4.8	5.6	6.4	7.2	8.0
Copisil S 401 (DIAMO)	0.5	1.6	2.4	3.2	4.0	4.8	5.6	6.3	7.1	7.9
Copisil S 401 (TRIAMO)	0.8	1.6	2.3	3.1	3.9	4.6	5.3	6.1	6.7	7.4
Sipernat 360 (DIAMO)	0.7	1.3	1.8	2.0	2.4	2.8	3.3	4.6	6.3	7.2
Sipernat 360 (TRIAMO)	0.5	0.9	1.2	1.6	1.9	2.4	3.0	3.0	3.5	4.4
Aerosil 200 (APTES)	0.8	1.6	2.4	3.1	3.9	4.7	5.4	6.1	6.9	7.6

Fortsetzung Tab. 180

Aerosil 200 (MPTMS)	0.8	1.6	2.4	3.2	4.0	4.7	5.1	5.3	5.6	5.9
Kaolinit (APTES)	0.8	1.6	2.3	2.8	1.2	0.4	0	0	0	0
Intercal. Kaolinit (APTES)	0.8	1.6	2.3	2.2	0.5	0	0	0	0	0

Tab. 181: Adsorbierte Mengen Eisen(III)ionen

Ausgangskonz. [mg/L]	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
	ads. Menge [mg/g]	ads. Menge [mg/g]								
Opazil AM (Polymer)	0.62	1.36	2.17	3.01	3.94	4.73	5.60	6.37	7.20	7.43
Opazil AM (MPTMS)	0.79	1.60	2.40	3.20	4.00	4.80	5.60	6.40	7.20	7.88
Opazil AM (APTES)	0.80	1.60	2.40	3.20	4.00	4.80	5.60	6.40	7.17	7.95
Opazil AM (DIAMO)	0.79	1.60	2.40	3.20	4.00	4.80	5.60	6.40	7.20	8.00
Opazil AM (TRIAMO)	0.80	1.60	2.40	3.20	4.00	4.80	5.60	6.40	7.20	7.99
Opazil AM (DPTS)	0.77	1.59	2.38	3.18	3.95	4.74	5.52	-	7.08	7.83
Opazil AM (PDPTS)	0.80	1.11	2.07	3.09	3.98	4.79	5.59	6.40	7.20	7.98
Perstab OA (Polymer)	0.70	1.46	2.29	3.13	3.99	4.76	5.51	6.02	6.95	7.19
Perstab OA (MPTMS)	0.80	1.60	2.40	3.14	3.75	4.46	4.73	5.24	5.72	6.32

Perstab OA (APTES)	0.80	1.60	2.40	3.20	4.00	4.80	5.58	6.37	7.18	7.99
Perstab OA (DIAMO)	0.80	1.60	2.40	3.20	4.00	4.80	5.60	6.40	7.20	8.00
Perstab OA (TRIAMO)	0.80	1.60	2.40	3.20	3.99	4.79	5.59	6.39	7.19	7.94
Perstab OA (DPTS)	0.77	1.58	2.37	3.12	3.80	4.48	5.16	5.86	6.57	7.16
Perstab OA (PDPTS)	0.72	1.55	2.38	3.13	3.82	4.54	5.22	5.92	6.59	7.27
M47 (MPTMS)	0.78	1.39	1.89	2.42	2.93	3.48	4.01	4.65	5.32	5.82
M47 (APTES)	0.80	1.60	2.40	3.20	4.00	4.80	5.60	6.38	7.18	7.94
Copisil S 401 (DIAMO)	0.75	1.60	2.40	3.20	4.00	4.80	5.60	6.40	7.19	7.95
Copisil S 401 (TRIAMO)	0.80	1.60	2.40	3.20	4.00	4.80	5.60	6.40	7.20	8.00
Sipernat 360 (DIAMO)	0.80	1.60	2.37	3.16	3.96	4.61	5.24	5.10	5.53	4.29
Sipernat 360 (TRIAMO)	0.80	1.60	2.39	2.68	2.72	2.49	2.48	3.41	3.90	3.05
Aerosil 200 (APTES)	0.54	1.58	2.37	3.18	3.95	4.62	5.07	4.98	5.21	4.84

Fortsetzung Tab. 181

Aerosil 200 (MPTMS)	0.48	1.45	0.06	0.37	0.47	0.60	1.21	0.90	1.05	1.23
Kaolinit (APTES)	0.75	1.60	2.38	0	1.34	1.09	1.07	1.21	1.14	1.20
Intercal. Kaolinit (APTES)	0.80	1.60	2.40	0.80	0.84	1.07	0.99	0.99	1.04	1.30

Tab. 182: Adsorbierte Mengen Mangan(II)ionen

Ausgangskonz. [mg/L]	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
	ads. Menge [mg/g]	ads. Menge [mg/g]								
Opazil AM (Polymer)	0.79	1.55	1.46	1.10	1.10	1.18	1.22	0.91	1.02	1.10
Opazil AM (MPTMS)	0.73	1.19	1.38	1.67	1.91	2.14	2.26	2.51	2.74	2.95
Opazil AM (APTES)	0.77	1.59	2.38	0.86	0.11	0.45	0.82	0.76	1.06	1.83
Opazil AM (DIAMO)	0.72	1.56	1.95	0.74	0.01	0	0	0	0	0
Opazil AM (TRIAMO)	0.71	1.56	2.09	1.22	0	0	0	0	0	0
Opazil AM (DPTS)	0.72	1.17	1.39	1.72	1.94	2.14	2.38	2.62	2.79	2.94
Opazil AM (PDPTS)	0.70	1.07	1.14	1.46	1.65	1.93	2.20	2.27	2.27	2.37
Perstab OA (Polymer)	0.79	1.12	0.89	0.89	0.96	0.96	0.82	1.06	1.94	0.97
Perstab OA (MPTMS)	0.47	1.01	1.40	1.74	1.93	2.14	2.23	2.46	2.71	2.81

Perstab OA (APTES)	0.63	0.82	0.38	0	0	0.05	0.024	0.15	0.01	0
Perstab OA (DIAMO)	0.68	1.57	1.6	0.37	0.02	0	0	0	0	0
Perstab OA (TRIAMO)	0.63	1.52	2.20	1.00	0	0	0	0	0	0
Perstab OA (DPTS)	0.46	1.00	1.30	1.61	1.84	1.94	1.99	2.18	2.38	2.47
Perstab OA (PDPTS)	0.61	0.89	1.35	1.71	1.59	1,71	1.71	1.80	0.61	0.89
M47 (MPTMS)	0.18	0.72	1.04	1.25	1.47	1.59	1.79	1.98	1.65	1.68
M47 (APTES)	0.67	1.50	2.38	0.56	0	0	0	0	0	0
Copisil S 401 (DIAMO)	0.79	1.25	0.13	0	0	0	0	0	0	0
Copisil S 401 (TRIAMO)	0.78	1.48	1.04	0.17	0.04	0.07	0	0	0	0
Sipernat 360 (DIAMO)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Sipernat 360 (TRIAMO)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Aerosil 200 (APTES)	0.60	1.18	0.26	0	0	0	0	0	0	0

Curriculum Vitae

Diplom-Chemiker Jörn **Kleinert**

Lornsenstrasse 32

24105 Kiel

Telefon 0176-23 13 50 13

kleinert@ac.uni-kiel.de

geboren am 15. Juni 1977 in Eckernförde

deutsch

ledig

Ausbildung

1983-1987 Grundschule Neuende, Wilhelmshaven

1987-1988: Schulzentrum Bremer Straße, Wilhelmshaven

1988-1990 Gymnasium Osdorf, Hamburg

1990-1997: Jungmannschule, Eckernförde mit Abschluß Abitur

ab 01.04.1998 Studium im Fach Chemie/Diplom an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

12.2002 - Diplomarbeit mit dem Titel „Bentonit-PEO-Komplexe“ an der
09.2003 Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

seit Promotionsarbeit mit dem Arbeitstitel „Funktionalisierte Oberflächen zur
01.01. 2004 Adsorption von Schwermetallionen“

Kiel, April 2006

JÖRN KLEINERT

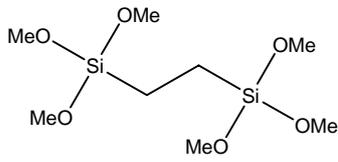
Erklärung zur eigenständigen Anfertigung der Dissertation

Hiermit bestätige ich, Jörn Kleinert, geboren am 15. Juni 1977 in Eckernförde, meine vorgelegte Dissertation mit dem Titel „Funktionalisierte Oberflächen zur Adsorption von Schwermetallionen“ eigenständig angefertigt zu haben.

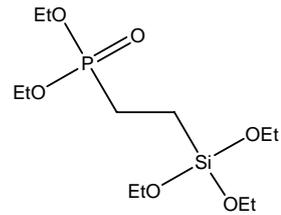
Die Dissertation hat noch nicht ganz oder zum Teil einer anderen Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegen, ist noch nicht veröffentlicht worden und nicht zur Veröffentlichung eingereicht worden.

Kiel, im April 2006

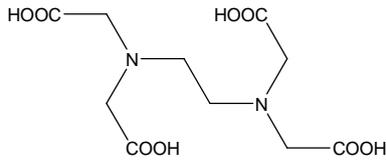
JÖRN KLEINERT



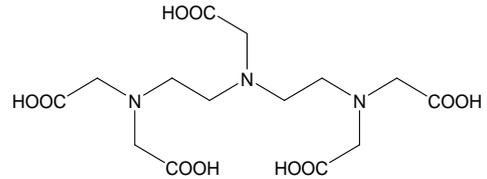
1,2-Bis(trimethoxysilyl)ethan



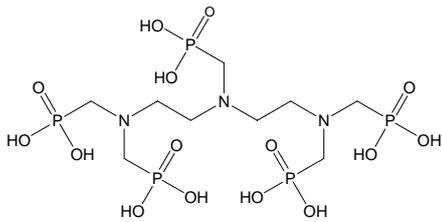
Diethoxyphosphorylethyltriethoxysilan



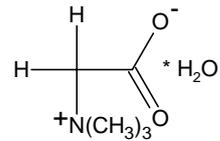
EDTA (Ethyldiamintetraessigsäure)



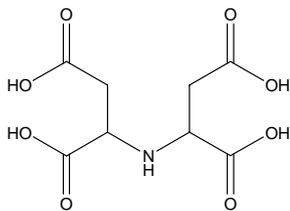
DTPA (Diethylentriaminpentaessigsäure)



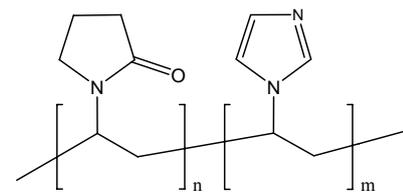
DEQUEST 2060 S (Diethylentriaminpentakis-methylphosphonsäure)



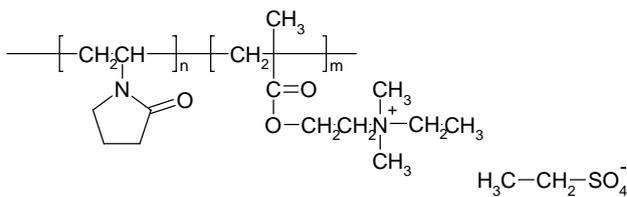
Betain-Monohydrat



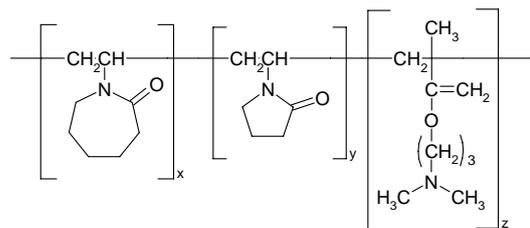
Baypure CX-100
(Iminodibersteinsäure)



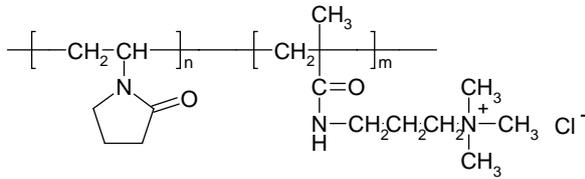
Luvitec VPI 55 K72W



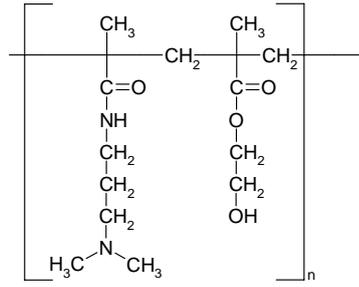
Gafquat 734



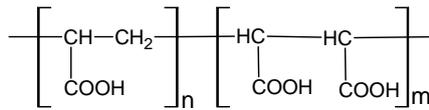
Advantage S oder Gaffix VC713



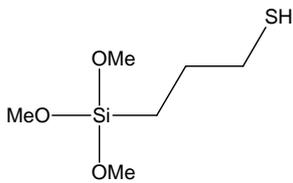
Gafquat HS-100



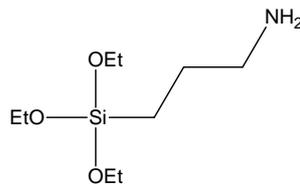
Viviprint 300



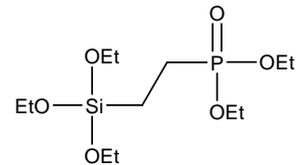
Poly-(acryl-co-maleinsäure)



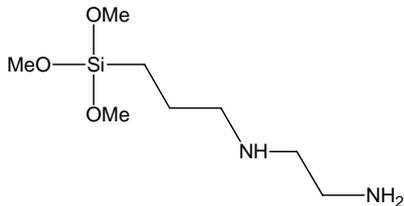
DYNASYLAN MTMO (MPTMS)



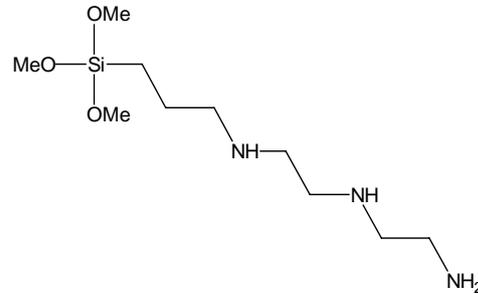
DYNASYLAN AMEO (APTES)



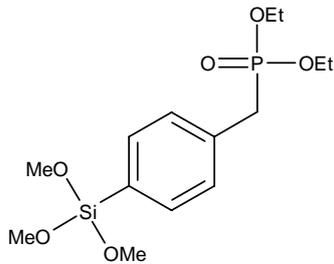
Diethylphosphatoethyl-triethoxysilan (DPTS)



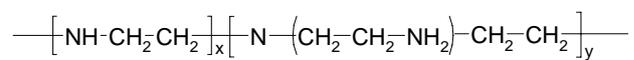
DYNASYLAN DIAMO



DYNASYLAN TRIAMO



p-Diethylphosphatomethyl-phenyltrimethoxysilan (PDPTS)



Polyethylenimin