

# **Synthese und Charakterisierung von Ionenaustauscherharzen zur Abtrennung von Arsen und Selen aus Wässern**

Der Fakultät für Naturwissenschaften  
Department Chemie  
der Universität Paderborn

zu Erlangung des Grades  
Doktor der Naturwissenschaften  
– Dr. rer. nat. –

genehmigte Dissertation

von

**Dipl.-Chem. Markus Borges**

aus Wunstorf

**Paderborn 2007**

Eingereicht am:

13.04.2006

Mündliche Prüfung am:

27.04.2007

Referent:

Prof. Dr. M. Grote

Korreferent:

Priv.-Doz. Dr. H. Egold

Die experimentellen Arbeiten zur vorliegenden Dissertation wurden von Januar 1999 bis Juli 2002 im Fach Anorganische und Analytische Chemie der Fakultät für Naturwissenschaften - Department Chemie - der Universität Paderborn unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. M. Grote angefertigt.

Herrn Prof. Dr. M. Grote danke ich für die Übertragung des überaus interessanten Themas, sowie für die großen Freiräume, die mir für eigene Ideen und Inspirationen gelassen wurden. Seine ständige Diskussionsbereitschaft und seine zahlreichen Impulse haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Ein weiterer Dank gilt der Firma Bayer AG für die finanzielle Unterstützung beim Forschungsprojekt „Reaktivharze“.

Ferner möchte ich mich bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern, die mich durch das angenehme Arbeitsklima, die zahlreichen Anregungen und Hilfestellung unterstützt haben, bedanken, insbesondere bei Frau R. Knaup für die durchgeführten IC- und DCP-Messungen.

Ganz besonderer Dank gilt den Damen und Herren T. Krebs, V. Bürger, F.-J. Nolte, J. Hummel und C. Schmeding für ihre Unterstützung durch Rat und Tat.

An dieser Stelle möchte ich mich bei meinen Eltern Karlheinz & Monika Borges, Rudolf & Ursel Schubert sowie Vincent-Aaron Borges bedanken, die durch Ihre Unterstützung im Studium, diese Promotion erst ermöglichten.

Meinem Vater  
in Dankbarkeit  
gewidmet

---

## Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung .....	1
2	Arsen in aquatischen Kompartimenten .....	4
2.1	Angepasste Technologien für die Belastungssituation in Bangladesh .....	10
2.2	Aufbereitung As-haltiger Wässer .....	15
2.3	Flockung/Fällung.....	15
2.4	Membranverfahren .....	16
2.5	Adsorptionsverfahren (anorganische Polymere) .....	16
2.6	Ionenaustauschverfahren (organische Polymere).....	17
3	Selen in der Biosphäre und Hydrosphäre .....	21
3.1	Flockung/Fällung.....	24
3.2	Langsandsandfiltration .....	25
3.3	Biotechnologische Verfahren .....	25
3.4	Adsorption .....	27
3.5	Ionenaustauschverfahren .....	27
4	Entwicklung eines Strukturkonzeptes für As- und Se-selektive funktionelle Gruppen .....	32
4.1	Heterozyklische Ringe .....	32
4.2	Komplexierungsverhalten der Thioether.....	35
4.3	Extraktive Eigenschaften freier und polymergebundenen Thioether.....	38
4.4	Entwicklung der Leitstrukturen: Tetrazoliumsalze mit S-Heterozyklen.....	41
4.5	Methoden zur Darstellung der Formazane .....	42
4.6	Oxidation zu den polymergebundenen Tetrazoliumderivaten .....	44
5	Synthesestrategien .....	46
5.1	Syntheseroute A .....	46
5.2	Syntheseroute B.....	57
5.2.1	Diazoniumion .....	58
5.2.2	Darstellung der Formazane nach Syntheseroute B .....	59
5.3	Syntheseroute C.....	59
5.3.1	Thioetal-substituierte-Diazoniumsalze .....	60
5.3.2	Thiokronenether-substituiertes Diazoniumsalz .....	62
5.3.3	C1-Spacer-substituierte Diazoniumsalze.....	64
5.3.4	Darstellung der Formazane nach Syntheseroute C.....	66

---

5.4	Reduktion der Nitro- zu den Amino-Formazanen .....	68
5.5	Umsetzung der Nitro- zu den Mercaptoformazane (Dithizonen) .....	69
6	Immobilisierung an reaktive Träger .....	71
7	Vorstudie der Dithian- und Trithian-substituierten Chlormethyl-Harze .....	74
7.1	Untersuchung der funktionalisierten Harze .....	74
7.2	Sorptionseigenschaften unter Batchbedingungen .....	75
8	Immobilisierung der Formazane Reaktivharze .....	80
8.1	Immobilisierung der Amino- / Mercapto-Formazane an Chlormethyl- Harz.....	80
8.2	Untersuchung funktionalisierter Harze .....	81
8.3	Sorptionseigenschaften unter Batchbedingungen .....	82
8.4	Immobilisierung der Nitroformazane an Aminomethyl-Harz .....	84
8.5	Untersuchung der funktionalisierten Aminomethyl-Harze.....	85
8.6	Sorptionseigenschaften unter Batchbedingungen .....	86
8.7	Immobilisierung an Carbon- und Sulfonsäure-Harze .....	90
8.8	Oxidation zur Tetrazolium-Leitstruktur.....	93
8.9	Untersuchung der oxidierten Harze mit sek. Amino- und Thioether- Ankergruppen .....	95
8.10	Sorptionseigenschaften unter Batchbedingungen.....	95
8.11	Untersuchung der oxidierten Harze mit sek. Amino-Ankergruppe.....	98
8.12	Sorptionseigenschaften unter Batchbedingungen.....	99
9	Vergleich der Sorptionseigenschaften zwischen Harzen mit sek. Amino-Ankergruppen .....	102
9.1	Formazan-Harze.....	103
9.2	Sorptionseigenschaften unter Batchbedingungen .....	104
9.3	Tetrazolium-Harze .....	106
9.4	Sorptionseigenschaften unter Batchbedingungen .....	107
10	Zusammenfassung .....	110
11	Präparativer Teil .....	114
11.1	Geräte.....	114
11.2	Chemikalien.....	115
11.3	Präparative Vorschriften.....	115
11.3.1	Verbindungen: Syntheseroute A .....	115
11.3.2	Verbindungen: Syntheseroute B .....	123
11.3.3	Verbindungen: Syntheseroute C .....	128

---

11.4 Immobilierungsbedingungen.....	144
11.5 Oxidation der Formazan- zu Tetrazolium-Harzen .....	145
12 Charakterisierung der Harze .....	146
12.1 Bestimmung und Berechnung der Kenngrößen .....	146
12.2 Sorptionseigenschaften unter Batchbedingungen .....	147
12.2.1 Formazan-funktionalisierte Harze und Ausgangsharze.....	147
12.2.2 Tetrazolium-funktionalisierte Harze und Ausgangsharze .....	148
12.2.3 S-Heterozyklen funktionalisierte Harze .....	148
13 Literaturverzeichnis .....	151
A. Anhang.....	167
A.1 Mikroskopaufnahmen der Harze.....	167

## I Abkürzungsverzeichnis

### Allgemeine Abkürzungen:

AIBN	Azoisobutyronitril
aliph.	aliphatisch
ar.	aromatisch / Aromat
Bn	Benzyl
benz.	benzylisch
BnBr	Benzylbromid
BOC	<i>tert.</i> -Butyloxycarbonyl-Rest
n-BuLi	n-Butyllithium
n-Bu <sub>2</sub> O	n-Dibutylether
DBU	1,8-Diazabicyklo-[5,4,0]-undec-7-en
DC	Dünnschichtchromatographie
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
Dpp	Diphenylphosphinsäure-Rest
DppCl	Diphenylphosphinsäurechlorid
DVB	Divinylbenzol
Et <sub>3</sub> N	Triethylamin
EtOAc	Ethylacetat
EAWAG	Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz
HSAB	Hard and Soft Lewis Acid and Basis
MeLi	Methyllithium
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NO <sub>2</sub> BF <sub>4</sub>	Nitroniumtetrafluoroborat
PhLi	Phenyllithium
SORAS	Solar Oxidation and Removal of Arsenic from Drinking Water
<i>sp.</i>	Spezies
THF	Tetrahydrofuran
TOSCl	Toluolsulfonsäurechlorid
TRK-Werte	„Technische Richtkonzentration für gefährliche Stoffe“

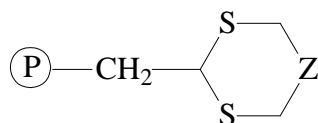


**Kenngrößen und Symbole**

mesh	Maß der Korngröße nach genormten Siebgrößen, $16/\text{mesh} \approx \varnothing$ in mm
$c_0$	Ausgangskonzentration der Probenlösung
$c_t$	Konzentration zum Zeitpunkt t der Probenlösung
$[c_0 - c_t / c_0]$	sorbierter Anteil
$I_X$	Immobilisierungsgrad an S-Heterozyklen-/Formazan- oder Tetrazoliumgruppen [%]
$P_X$	elementaranalytisch bestimmte Massenanteile (w/w) an Schwefel, Stickstoff und Chlor [%]
$Q_X$	Schwefel-, Stickstoff- und Chlorgehalt der Harze [mmol/g]
$Q_{OX}$	theoretische Kapazität an immobilisierten S-Heterozyklen-/Formazan- oder Tetrazoliumgruppen [mmol/g]
W:	Wassergehalt [%]

## II Symbole und Strukturen der modifizierten Harze

**Tabelle A: Dithian- und Trithian-modifizierte Chlormethyl-Harze**

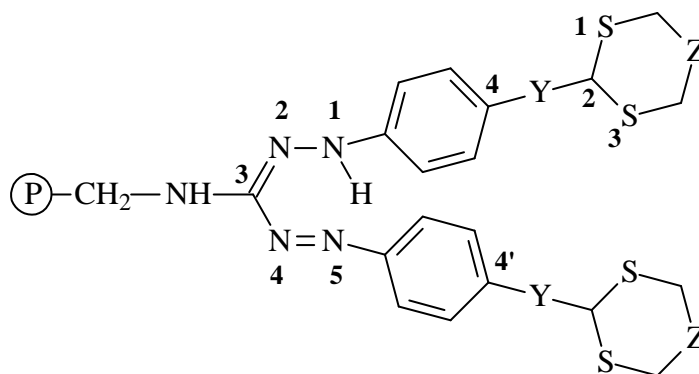


Ausgangsharz: **P<sub>m</sub>-Cl** und **P<sub>g</sub>-Cl**: Chlormethyl-Harz

Funktionelle Gruppe:	Z	Symbol
Dithian	-CH <sub>2</sub> -	<b>P<sub>m</sub>-SD</b>
Trithian	-S-	<b>P<sub>m</sub>-ST</b>
Trithian	-S-	<b>P<sub>g</sub>-ST</b>

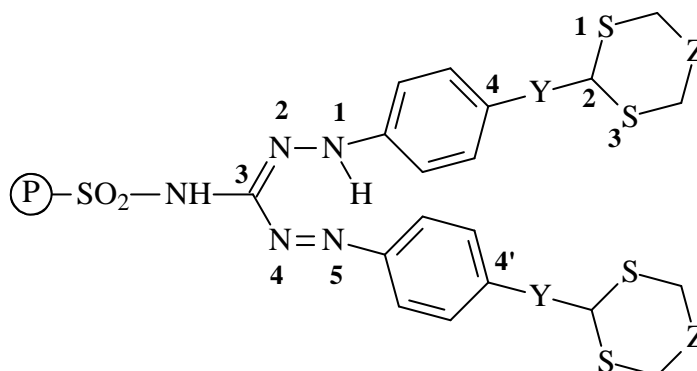
m: makroporös, g: gel

**Tabelle B: Formazan- modifizierte Aminomethyl-Harze**

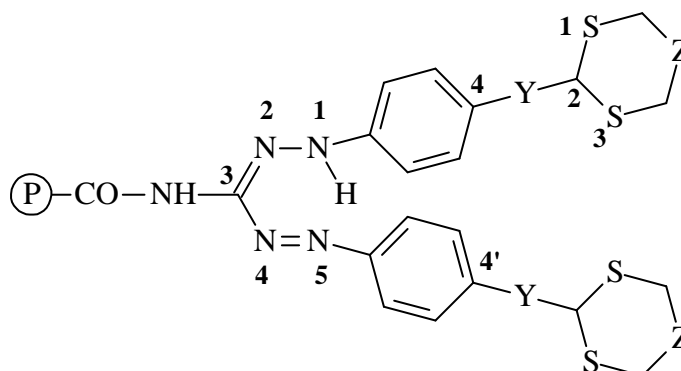


Ausgangsharz: **P-NH<sub>2</sub>**: Aminomethyl-Harz

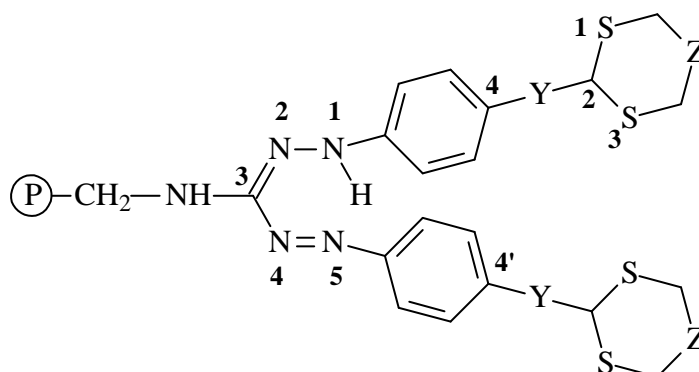
Funktionelle Gruppe:	Y	Z	Symbol
<i>Bis</i> -1,5-phenyl-formazan	-H	unsubst.	<b>P<sub>N</sub>-F0</b>
<i>Bis</i> -1,5-[4,4'-(1,3-dithian-2yl)-phenyl]-formazan	-	-CH <sub>2</sub> -	<b>P<sub>N</sub>-FI</b>
<i>Bis</i> -1,5-[4,4'-(1,3-dithiolan-2yl)-phenyl]-formazan	-	-	<b>P<sub>N</sub>-FII</b>
<i>Bis</i> -1,5-[4,4'-(1,3,6-trithiozyklooctan-2yl)-phenyl]-formazan	-	-S(-CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	<b>P<sub>N</sub>-FIII</b>
<i>Bis</i> -1,5-[4,4'-(1,3-dithian-2ylmethyl)-phenyl]-formazan	-CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> -	<b>P<sub>N</sub>-FIV</b>
<i>Bis</i> -1,5-[4,4'-(1,3-dithiolan-2ylmethyl)-phenyl]-formazan	-CH <sub>2</sub> -	-	<b>P<sub>N</sub>-FV</b>

**Tabelle C: Formazan-modifizierte Sulfonsäure-Harze**Ausgangsharz: **P-SO<sub>3</sub>H: Sulfonsäure-Harz**

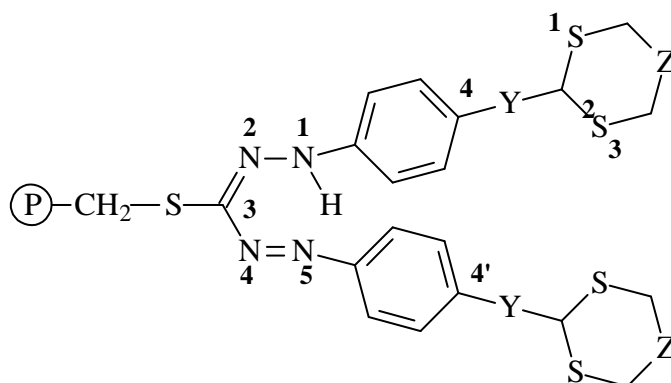
Funktionelle Gruppe:	Y	Z	Symbol
<i>Bis</i> -1,5-phenyl-formazan	-H	unsubst.	<b>P<sub>S</sub>-F0</b>
<i>Bis</i> -1,5-[4,4'-(1,3-dithian-2yl)-phenyl]-formazan	-	-CH <sub>2</sub> -	<b>P<sub>S</sub>-FI</b>
<i>Bis</i> -1,5-[4,4'-(1,3-dithiolan-2yl)-phenyl]-formazan	-	-	<b>P<sub>S</sub>-FII</b>
<i>Bis</i> -1,5-[4,4'-(1,3,6-trithiozyklooctan-2yl)-phenyl]-formazan	-	-S(-CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	<b>P<sub>S</sub>-FIII</b>
<i>Bis</i> -1,5-[4,4'-(1,3-dithian-2ylmethyl)-phenyl]-formazan	-CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> -	<b>P<sub>S</sub>-FIV</b>
<i>Bis</i> -1,5-[4,4'-(1,3-dithiolan-2ylmethyl)-phenyl]-formazan	-CH <sub>2</sub> -	-	<b>P<sub>S</sub>-FV</b>

**Tabelle D: Formazan-modifizierte Carbonsäure-Harze**Ausgangsharz: **P-COOH: Carbonsäure-Harz**

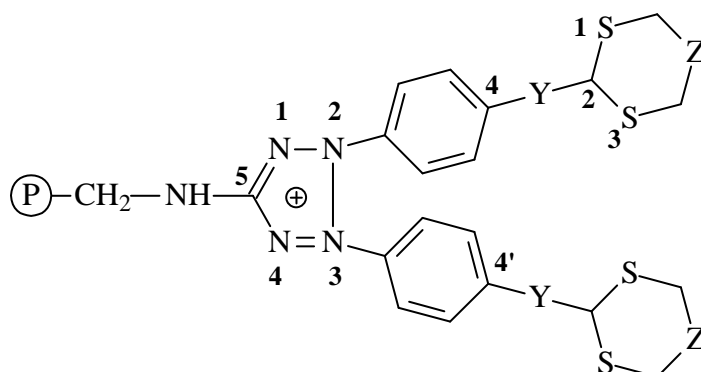
Funktionelle Gruppe:	Y	Z	Symbol
<i>Bis</i> -1,5-phenyl-formazan	-H	unsubst.	<b>P<sub>C</sub>-F0</b>
<i>Bis</i> -1,5-[4,4'-(1,3-dithian-2yl)-phenyl]-formazan	-	-CH <sub>2</sub> -	<b>P<sub>C</sub>-FI</b>
<i>Bis</i> -1,5-[4,4'-(1,3-dithiolan-2yl)-phenyl]-formazan	-	-	<b>P<sub>C</sub>-FII</b>
<i>Bis</i> -1,5-[4,4'-(1,3,6-trithiozyklooctan-2yl)-phenyl]-formazan	-	-S(-CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	<b>P<sub>C</sub>-FIII</b>
<i>Bis</i> -1,5-[4,4'-(1,3-dithian-2ylmethyl)-phenyl]-formazan	-CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> -	<b>P<sub>C</sub>-FIV</b>
<i>Bis</i> -1,5-[4,4'-(1,3-dithiolan-2ylmethyl)-phenyl]-formazan	-CH <sub>2</sub> -	-	<b>P<sub>C</sub>-FV</b>

**Tabelle E: Formazan-modifizierte Chlormethyl-Harze**Ausgangsharz: **P<sub>m</sub>-Cl: Chlormethyl-Harz**

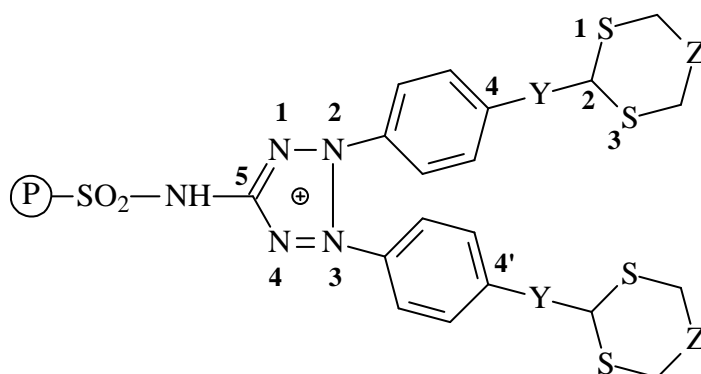
Funktionelle Gruppe:	Y	Z	Symbol
<i>Bis</i> -1,5-phenyl-formazan	-H	unsubst.	<b>P-F0-NH</b>
<i>Bis</i> -1,5-[4,4'-(1,3-dithian-2yl)-phenyl]-formazan	-	-CH <sub>2</sub> -	<b>P-FI-NH</b>
<i>Bis</i> -1,5-[4,4'-(1,3-dithiolan-2yl)-phenyl]-formazan	-	-	<b>P-FII-NH</b>
<i>Bis</i> -1,5-[4,4'-(1,3,6-trithiozyklooctan-2yl)-phenyl]-formazan	-	-S(-CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	<b>P-FIII-NH</b>
<i>Bis</i> -1,5-[4,4'-(1,3-dithian-2ylmethyl)-phenyl]-formazan	-CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> -	<b>P-FIV-NH</b>
<i>Bis</i> -1,5-[4,4'-(1,3-dithiolan-2ylmethyl)-phenyl]-formazan	-CH <sub>2</sub> -	-	<b>P-FV-NH</b>

**Tabelle F: Formazan-modifizierte Chlormethyl-Harze**Ausgangsharz: **P<sub>m</sub>-Cl: Chlormethyl-Harz**

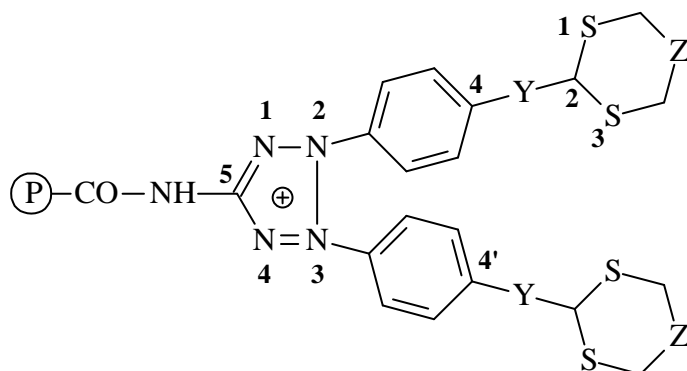
Funktionelle Gruppe:	Y	Z	Symbol
<i>Bis</i> -1,5-phenyl-formazan	-H	unsubst.	<b>P-F0-S</b>
<i>Bis</i> -1,5-[4,4'-(1,3-dithian-2yl)-phenyl]-formazan	-	-CH <sub>2</sub> -	<b>P-FI-S</b>
<i>Bis</i> -1,5-[4,4'-(1,3-dithiolan-2yl)-phenyl]-formazan	-	-	<b>P-FII-S</b>
<i>Bis</i> -1,5-[4,4'-(1,3,6-trithiozyklooctan-2yl)-phenyl]-formazan	-	-S(-CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	<b>P-FIII-S</b>
<i>Bis</i> -1,5-[4,4'-(1,3-dithian-2ylmethyl)-phenyl]-formazan	-CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> -	<b>P-FIV-S</b>
<i>Bis</i> -1,5-[4,4'-(1,3-dithiolan-2ylmethyl)-phenyl]-formazan	-CH <sub>2</sub> -	-	<b>P-FV-S</b>

**Tabelle G: Tetrazolium-modifizierte Aminomethyl-Harze**Ausgangsharz: **P-NH<sub>2</sub>: Aminomethyl-Harz**

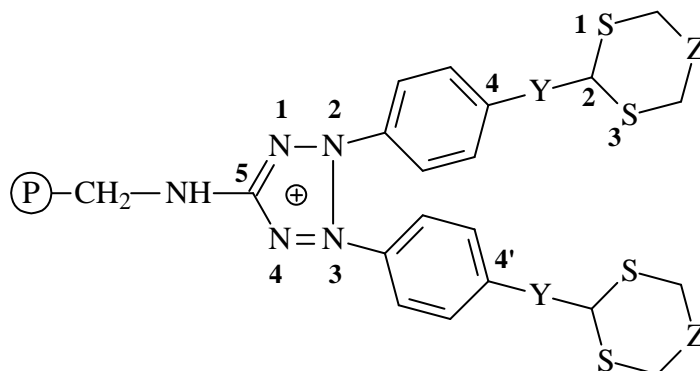
Funktionelle Gruppe:	Y	Z	Symbol
<i>Bis</i> -2,3-phenyl-tetrazolium	-H	unsubst.	<b>P<sub>N</sub>-T0</b>
<i>Bis</i> -2,3-[4,4'-(1,3-dithian-2yl)-phenyl]-tetrazolium	-	-CH <sub>2</sub> -	<b>P<sub>N</sub>-TI</b>
<i>Bis</i> -2,3-[4,4'-(1,3-dithiolan-2yl)-phenyl]-tetrazolium	-	-	<b>P<sub>N</sub>-TII</b>
<i>Bis</i> -2,3-[4,4'-(1,3,6-trithiozyklooctan-2yl)-phenyl]-tetrazolium	-	-S(-CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	<b>P<sub>N</sub>-TIII</b>
<i>Bis</i> -2,3-[4,4'-(1,3-dithian-2ylmethyl)-phenyl]-tetrazolium	-CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> -	<b>P<sub>N</sub>-TIV</b>
<i>Bis</i> -2,3-[4,4'-(1,3-dithiolan-2ylmethyl)-phenyl]-tetrazolium	-CH <sub>2</sub> -	-	<b>P<sub>N</sub>-TV</b>

**Tabelle H: Tetrazolium-modifizierte Sulfonsäure-Harze**Ausgangsharz: **P-SO<sub>3</sub>H: Sulfonsäure-Harz**

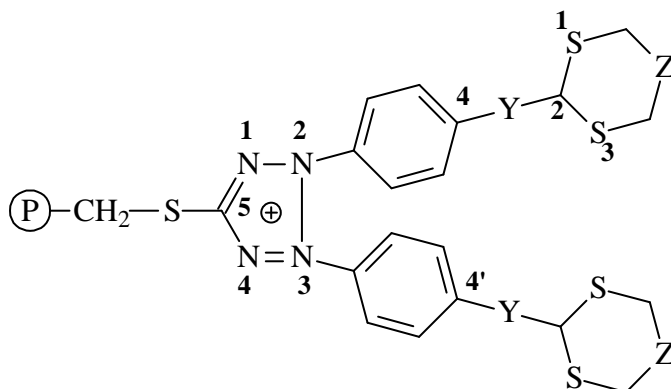
Funktionelle Gruppe:	Y	Z	Symbol
<i>Bis</i> -2,3-phenyl-tetrazolium	-H	unsubst.	<b>P<sub>S</sub>-T0</b>
<i>Bis</i> -2,3-[4,4'-(1,3-dithian-2yl)-phenyl]-tetrazolium	-	-CH <sub>2</sub> -	<b>P<sub>S</sub>-TI</b>
<i>Bis</i> -2,3-[4,4'-(1,3-dithiolan-2yl)-phenyl]-tetrazolium	-	-	<b>P<sub>S</sub>-TII</b>
<i>Bis</i> -2,3-[4,4'-(1,3,6-trithiozyklooctan-2yl)-phenyl]-tetrazolium	-	-S(-CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	<b>P<sub>S</sub>-TIII</b>
<i>Bis</i> -2,3-[4,4'-(1,3-dithian-2ylmethyl)-phenyl]-tetrazolium	-CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> -	<b>P<sub>S</sub>-TIV</b>
<i>Bis</i> -2,3-[4,4'-(1,3-dithiolan-2ylmethyl)-phenyl]-tetrazolium	-CH <sub>2</sub> -	-	<b>P<sub>S</sub>-TV</b>

**Tabelle I: Tetrazolium-modifizierte Carbonsäure-Harze**Ausgangsharz: **P-COOH: Carbonsäure-Harz**

Funktionelle Gruppe:	Y	Z	Symbol
<i>Bis</i> -2,3-phenyl-tetrazolium	-H	unsubst.	<b>P<sub>C</sub>-T0</b>
<i>Bis</i> -2,3-[4,4'-(1,3-dithian-2yl)-phenyl]-tetrazolium	-	-CH <sub>2</sub> -	<b>P<sub>C</sub>-TI</b>
<i>Bis</i> -2,3-[4,4'-(1,3-dithiolan-2yl)-phenyl]-tetrazolium	-	-	<b>P<sub>C</sub>-TII</b>
<i>Bis</i> -2,3-[4,4'-(1,3,6-trithiozyklooctan-2yl)-phenyl]-tetrazolium	-	-S(-CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	<b>P<sub>C</sub>-TIII</b>
<i>Bis</i> -2,3-[4,4'-(1,3-dithian-2ylmethyl)-phenyl]-tetrazolium	-CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> -	<b>P<sub>C</sub>-TIV</b>
<i>Bis</i> -2,3-[4,4'-(1,3-dithiolan-2ylmethyl)-phenyl]-tetrazolium	-CH <sub>2</sub> -	-	<b>P<sub>C</sub>-TV</b>

**Tabelle J: Tetrazolium-modifizierte Chlormethyl-Harze**Ausgangsharz: **P<sub>m</sub>-Cl: Chlormethyl-Harz**

Funktionelle Gruppe:	Y	Z	Symbol
<i>Bis</i> -2,3-phenyl-tetrazolium	-H	unsubst.	<b>P-T0-NH</b>
<i>Bis</i> -2,3-[4,4'-(1,3-dithian-2yl)-phenyl]-tetrazolium	-	-CH <sub>2</sub> -	<b>P-TI-NH</b>
<i>Bis</i> -2,3-[4,4'-(1,3-dithiolan-2yl)-phenyl]-tetrazolium	-	-	<b>P-TII-NH</b>
<i>Bis</i> -2,3-[4,4'-(1,3,6-trithiozyklooctan-2yl)-phenyl]-tetrazolium	-	-S(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	<b>P-TIII-NH</b>
<i>Bis</i> -2,3-[4,4'-(1,3-dithian-2ylmethyl)-phenyl]-tetrazolium	-CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> -	<b>P-TIV-NH</b>
<i>Bis</i> -2,3-[4,4'-(1,3-dithiolan-2ylmethyl)-phenyl]-tetrazolium	-CH <sub>2</sub> -	-	<b>P-TV-NH</b>

**Tabelle K: Tetrazolium-modifizierte Chlormethyl-Harze**Ausgangsharz: **P<sub>m</sub>-Cl: Chlormethyl-Harz**

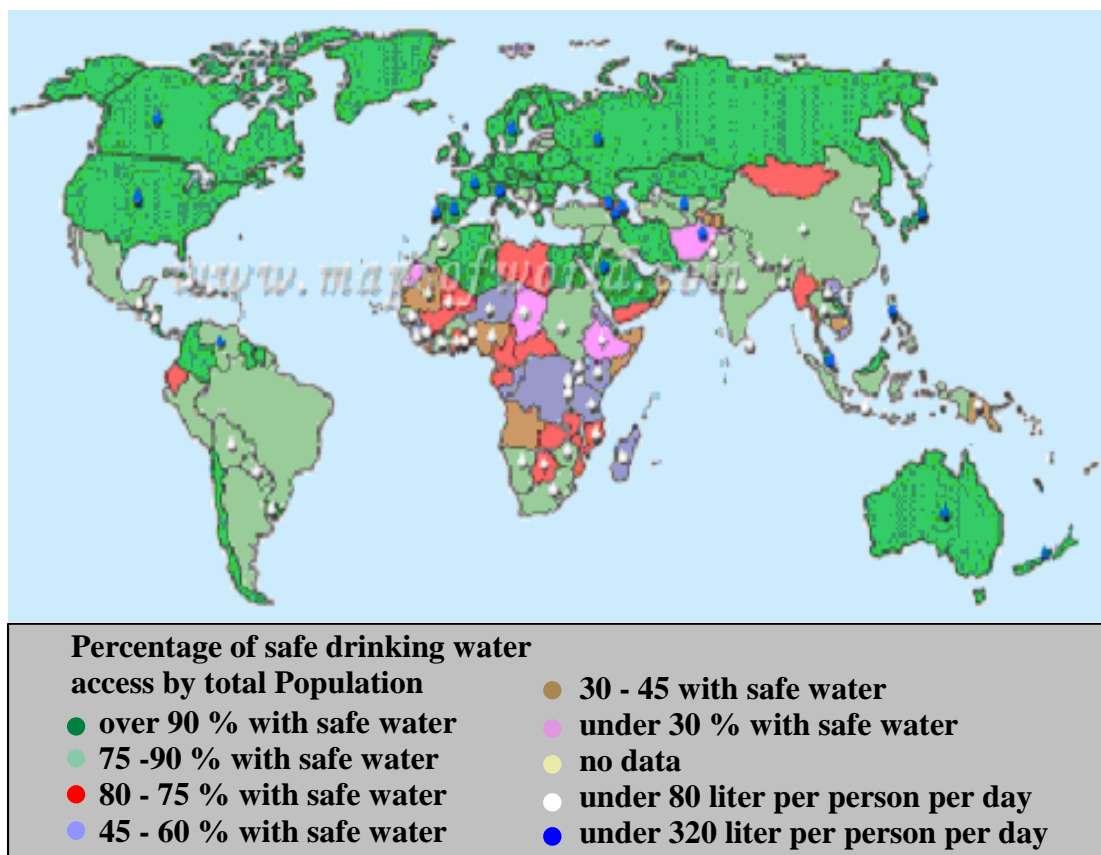
<b>Funktionelle Gruppe:</b>	<b>Y</b>	<b>Z</b>	<b>Symbol</b>
<i>Bis</i> -2,3-phenyl-tetrazolium	-H	unsubst.	<b>P-T0-S</b>
<i>Bis</i> -2,3-[4,4'-(1,3-dithian-2yl)-phenyl]-tetrazolium	-	-CH <sub>2</sub> -	<b>P-TI-S</b>
<i>Bis</i> -2,3-[4,4'-(1,3-dithiolan-2yl)-phenyl]-tetrazolium	-	-	<b>P-TII-S</b>
<i>Bis</i> -2,3-[4,4'-(1,3,6-trithiozyklooctan-2yl)-phenyl]-tetrazolium	-	-S(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	<b>P-TIII-S</b>
<i>Bis</i> -2,3-[4,4'-(1,3-dithian-2ylmethyl)-phenyl]-tetrazolium	-CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> -	<b>P-TIV-S</b>
<i>Bis</i> -2,3-[4,4'-(1,3-dithiolan-2ylmethyl)-phenyl]-tetrazolium	-CH <sub>2</sub> -	-	<b>P-TV-S</b>





## 1 Einleitung und Aufgabenstellung

Da mehr als eine Milliarde Menschen weltweit keinen Zugang zu sauberem Trinkwasser haben, und demzufolge 1,8 Milliarden Menschen jedes Jahr an Magen-Darm-Erkrankungen sterben, wurden in den letzten Jahren Projekte durchgeführt, um die Trinkwasserversorgung, wie z. B. in Bangladesh und West-Bengalen, zu sichern. In diesen Gebieten wurde durch den Gebrauch von bakterienbelastetem Oberflächenwasser als Trinkwasser ein hohes Krankheitsrisiko und Kindersterblichkeit beobachtet.



**Abbildung 1: Prozentualer Anteil der Weltbevölkerung die Zugang zu sauberem Trinkwasser haben [1]**

Durch eines im Rahmen von der WHO und UNICEF unterstützten Internationalen Projektes (Trinkwasserdekade 1980 – 1990) wurden in Bangladesh 3 Millionen Grundwasserfassungen gebohrt. Die Durchfall- und Choleraerkrankungen nahmen dadurch drastisch ab. Nach einigen Jahren häuften sich jedoch die Meldungen von „arsenoiden“ Hauterkrankungen und bestimmten Krebsarten, die nach dem heutigen Stand im Wasser vorhandenen As-Spezies zuzuschreiben sind [1].

**Tabelle 1: Anzahl der Menschen in Rajapur (Murshidabad, India), die Arsen-belastetes Brunnenwasser trinken [2]**

Total population	No. of tube-wells analysed	No. of people drinking arsenic-contaminated water Arsen [µg/L]									
		≤10	>10	>50	>100	>125	>200	>250	>300	>500	>1000
3500	336	315	3185	2215	1134	707	322	269	239	145	31

**Tabelle 2: Arsenkonzentrationen im Brunnenwasser (Indien) [2]**

Subregion of Rajapur	Total no. of tube-wells	Total no. water samples analysed	Concentration of arsenic [µg/L]										
			<3	3-9	<10	10-50	51-99	100-199	200-299	300-499	500-699	700-1000	>1000
Damospara	40	40	--	1	1	5	13	9	4	3	3	--	2
Eidgapara	27	27	--	--	--	--	1	10	2	5	2	6	1
Sathmatha	24	24	--	--	--	2	7	15	--	--	--	--	--
Miapara	33	33	--	--	--	4	22	5	1	1	--	--	--
Chandpur	13	13	--	--	--	1	4	8	--	--	--	--	--
Purnitalapara	97	97	4	16	20	50	22	5	--	--	--	--	--
Chakpara	102	102	5	3	8	32	35	26	1	--	--	--	--
<b>Total</b>	<b>336</b>	<b>336</b>	<b>9</b>	<b>20</b>	<b>29</b>	<b>94</b>	<b>104</b>	<b>78</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>3</b>

Diese tragische Trinkwassersituation in Bangladesh, deren Ursachen in Kapitel 2 erläutert werden, ist kein Einzelfall. Weltweit häufen sich die Nachrichten über knappes bzw. unsauberes Trinkwasser, sodass das Problem einer gesicherten Trinkwasserversorgung zunehmende Bedeutung gewinnt. Außerdem zeigen Untersuchungen Ende 2004, dass die in den betroffenen Gebieten angebauten Reispflanzen Arsen aus dem Boden aufnehmen und speichern können. Dadurch wird das Grundnahrungsmittel Reis zu einer lebensbedrohlichen Arsenquelle für die dort lebende Bevölkerung [3 - 5].

Das für den Menschen essentielle Halbmetall Selen kommt in der Natur wie das Arsen, ubiquitär vor, und wird durch natürliche (Gesteinsverwitterung) und anthropogene Prozesse (menschliche Aktivitäten, Industrialisierung) freigesetzt. Der Eintrag durch Gesteinsverwitterung in den Boden und Wässern ist im Vergleich zu dem anthropogenen Anteil sehr gering. Eine bedeutende Selenquelle ist die Verbrennung von Öl und Kohle. Bei diesem Vorgang wird Selendioxyd in der Luft freigesetzt, welches durch Einwirkung von Wasser (z. B. durch Regen) zu Selensäure umgesetzt wird. In der Luft zersetzt sich Selendioxyd u. a. zu elementarem Selen, was nach Deposition auf den Boden für die Organismen meistens nicht schädlich ist (s. u.). Eine weitere Selenquelle sind Mülldeponien, wie die Untersuchungen des dortigen Boden und Grundwassers zeigen [6 - 7]. Das elementare Selen ist im Boden recht

immobil und stellt für Organismen nur ein kleines Risiko dar. Eine hohe Sauerstoff- sowie Säurekonzentration im Boden fördern jedoch die Entstehung von mobilen Selenverbindungen. Diese Bodeneigenschaften sind häufig bei industrieller und landwirtschaftlicher Nutzung vorzufinden. In diesem Fall gelangt Selen über das Aufschwemmen der Äcker durch Drainagen in das Oberflächenwasser (USA) [6 - 7].

Die Belastung der Wässer und die daraus resultierenden gesundheitlichen Gefahren sind für die Zukunft nur schwer abzuschätzen. Erste Meldungen über außergewöhnlich hohe Selengehalte im Wasser und dadurch verursachte Erkrankungen traten zuerst in China auf [6 - 7].

Eine dringliche Notwendigkeit besteht somit darin, bei der Trinkwassergewinnung und -aufbereitung, die Entfernung von As und Se zu erreichen. Die am häufigsten angewendeten Methoden zur Trinkwassergewinnung sind Membran-Flockung-/Fällung-, Adsorption-, biotechnische- und Ionenaustauscherverfahren. Hinzu kommen noch Phytoremediation und Photooxidation. Diese Methoden werden zurzeit auf ihre Effektivität in Pilotanlagen (Peru, USA, Indien) untersucht [3 - 7].

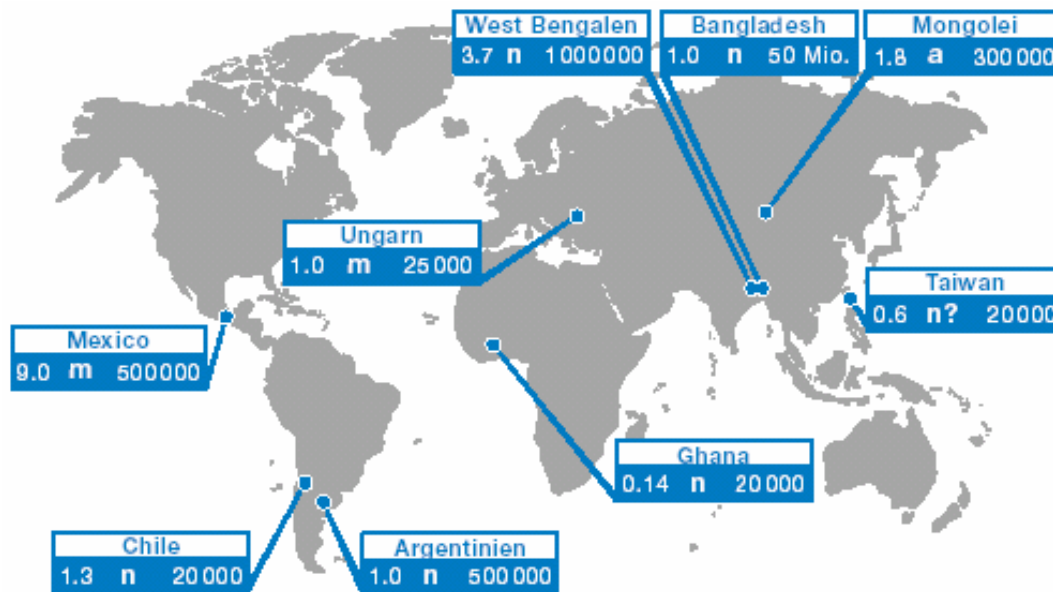
Diese Arbeit soll die Anwendbarkeit synthetisierter, neuartiger Ionenaustauscherharze für die selektive Entfernung von Arsen und Selen aus Wässern untersuchen, denn die konventionellen stark und schwach basischen Ionenaustauscher besitzen nur eine geringe Selektivität gegenüber den verschiedenen As- und Se-Spezies aus Wässern. Zudem muss bei stark basischen Ionenaustauscher der pH-Wert der Feed-Lösung eingestellt werden, da die Arsenige Säure ( $pK = 9,23$ ) erst bei einem  $pH > 7$  in der anionischen- bzw. austauschfähigen Form vorliegt. Daher ist auch der Einsatz von schwach basischen Ionenaustauschern (Anwendung im sauren Milieu) ausschließlich auf die Extraktion der Arsenate beschränkt.

Aus vorhergehenden Untersuchungen [8 -10] war erkennbar geworden, dass funktionelle Gruppen mit „weichen“ S-Donatoratomen eine hohe Affinität gegenüber As- und Se-Spezies besitzen.

Daher war eine Leitstruktur zu entwickeln, die sich am HSAB-Konzept orientiert. Die auszuarbeitende Synthesestrategie sollte die Immobilisierung funktioneller Gruppen an unterschiedliche Reaktivharze mit schwefelhaltigen Substituenten und Spacerlängen zulassen. Sorptionsuntersuchungen mit den modifizierten Polymeren sollten zur Optimierung struktureller Parameter der Leitstruktur beitragen.

## 2 Arsen in aquatischen Kompartimenten

Das Element Arsen steht mit einem Massenanteil von 0,00055 % in der Erdhülle an 47. Stelle der Elementhäufigkeit. Die wichtigsten arsenführenden Mineralien sind Mischsulfide vom Typ  $\text{Me(II)AsS}$ , wie z. B.  $\text{FeAsS}$  (Arsenopyrit),  $\text{AsS}$  (Realgar),  $\text{NiAs}$  (Niccolit) oder  $\text{CoAsS}$  (Cobalit) und kommen hauptsächlich in Russland, China, Schweden und Mexiko vor (Abbildung 2) [11 - 13].



linke Zahl: Arsenkonzentration mg/L

rechte Zahl: Anzahl der betroffenen Menschen

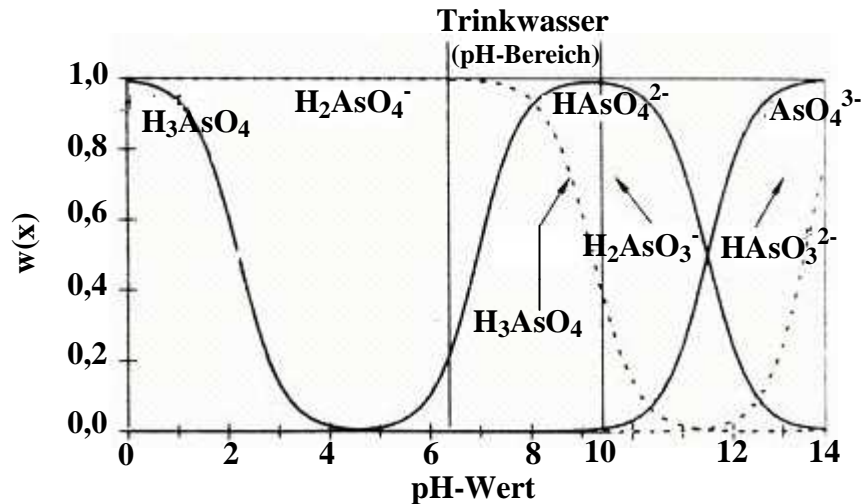
Buchstabe: Quelle n~natürlich, m~Erzabbau, a~Landwirtschaft

Abbildung 2: Regionen mit erhöhter Arsenbelastungen in Trinkwasser [11]

Unter den organischen Arsenverbindungen in der Hydrosphäre dominieren die Monomethylarsonsäure (MMAA) und Dimethylarsonsäure (DMAA), die durch Umsetzung von Phytoplankton und dem fünfwertigen Arsen im Oberflächenwasser entstehen, und einen Anteil am Totalarsengehalt von bis zu 70 % ausmachen. Daneben sind als organische Arsenverbindungen das Trimethylarsinoxid (TMAO), Trimethylarsin (TMA), Arsenobetain, Arsenocholin und arsenhaltige Zuckerderivate zu nennen. Organische Arsenverbindungen, die durch mikrobiologische Vorgänge in aquatischen Ökosystemen gebildet werden, oder direkten anthropogenen Einträgen [11 – 15] entstammen, sind nur in Ausnahmefällen von Bedeutung.

Die in der Hydrosphäre am häufigsten vorkommenden anorganischen Arsenverbindungen sind die arsenige Säure und die Arsensäure bzw. ihre Salze, die Arsenite und Arsenate, des Weiteren Arsentrioxid ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) und Arsenpentoxyd ( $\text{As}_2\text{O}_5$ ) sowie die Arsensulfide.

Die zu erwartende Leistungsfähigkeit der unterschiedlichen Methoden zur Aufbereitung von Grund- und Rohwässern ist von der Art der überwiegend im Wasser vorliegenden As-Spezies (Oxidationsstufe, anorganische oder organische Spezies) sowie von Belastungshöhe und dem Durchsatz der aufzubereitenden Wassermengen abhängig [15].



**Abbildung 3: Protolysegleichgewichte von Arsenat(V)- und Arsenit(III) in Abhängigkeit vom pH-Wert [16]**

Die Arsenate sind je nach pH-Wert in unterschiedlichem Maße hydrolysiert; so liegt im trinkwasserrelevanten pH-Bereich von 6,5 - 9,5 im Wesentlichen das Hydrogen- und Dihydrogenarsenat(V) (Abbildung 3) bzw. - unter reduktiven Bedingungen - die Arsenit(III)-säure vor.

Die Mengenangaben zu den Stoffflüssen im Arsenkreislauf unterliegen in der Literatur [11 - 15] starken Schwankungen. Die dominierenden natürlichen Arseneinträge in den exogenen Kreislauf werden durch vulkanische Tätigkeiten hervorgerufen. Der anthropogene Anteil der Stoffflüsse folgt im Wesentlichen der Abstufung: Kupferverhüttung > Kohleverbrennung > Herbizidanwendung > Zn-Verhüttung > Glasherstellung > Holzschutz > Müllverbrennung und Stahlindustrie. Als Arsensenke dienen in erster Linie Ozeane, in denen es gelöst oder in partikulärer Form vorliegt und Niederschläge, die zu einem Arsenaustrag aus der Atmosphäre führen. Eine weitere wichtige Rolle als Arsensenke und Arsenreservoir ist der Boden, wobei sich die Gesamtbelastung zu 40 % auf anthropogenen und 60 % auf natürlichen Eintrag zusammensetzt [16].

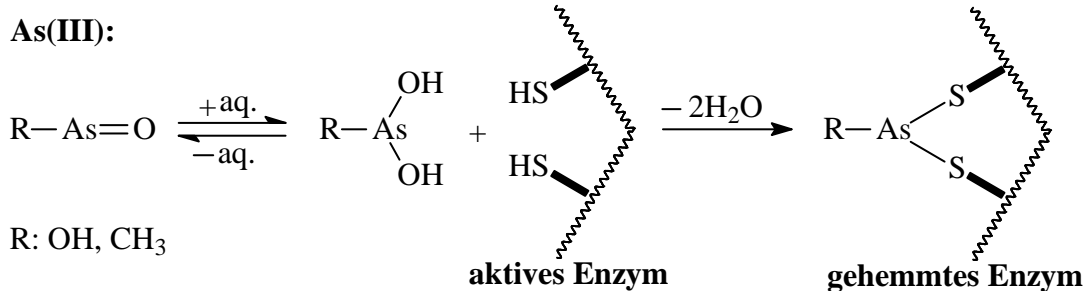
Die Toxizität des Arsens hängt vor allem von seiner Wertigkeit und Art der Verbindung ab. Das metallische Arsen, organische Arsenverbindungen sowie die schwerlöslichen Sulfide sind im Gegensatz zu den leicht resorbierbaren Arsenverbindungen nahezu ungiftig. Unter den Epidemiologen gilt die Meinung, dass insbesondere 3-wertiges Arsen ein wichtiger

Risikofaktor für Krebs ist. Als eine Konsequenz ist nach der Novellierung der Trinkwasserverordnung seit dem 1. Januar 1996 nur noch eine Belastung des Trinkwassers von maximal 10 µg/L Arsen zugelassen. Da jedoch in etwa 300 der in Deutschland zur Trinkwassergewinnung genutzten Rohwässern die Arsen-Konzentration über diesem Grenzwert liegt, müssen geeignete Aufbereitungsverfahren gefunden werden [16 - 17].

Die eigentliche Toxizität des Arsens beruht auf einer Inhibitor-Wirkung der freien Thiolgruppen der Kapillaren bzw. Thiolgruppen-haltigen Enzyme (Schema 1) und verursacht blutige Brechdurchfälle, Graufärbung und Erschlaffung der Haut, Kreislauf-Kollaps und Atemlähmung.

### Wirkungsbeispiel:

Blockierung der Pyruvatdehydrogenase-Multienzymkomplexes (Abbau von Pyruvat zu AcetylCoA) – verursacht schwere Störungen des Energiestoffwechsels

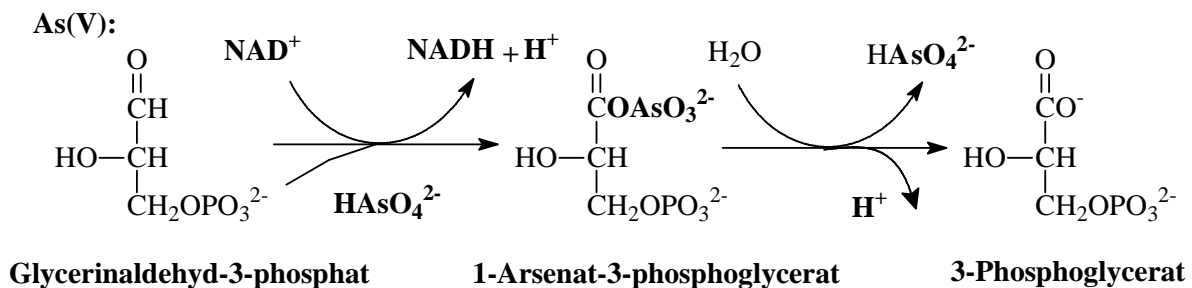


### Zusätzliche Wirkungen

Störung im zellulären Redoxpotential, C1-Stoffwechsel, DNA-Reparatur prozesse

### Wirkungsbeispiel:

As(V) ist Phosphat sehr ähnlich und kann daher ADP ersetzen. Dies führt zu einer Entkopplung der ATP-Gewinnung z. B. bei der unten aufgeführten Glykolyse.

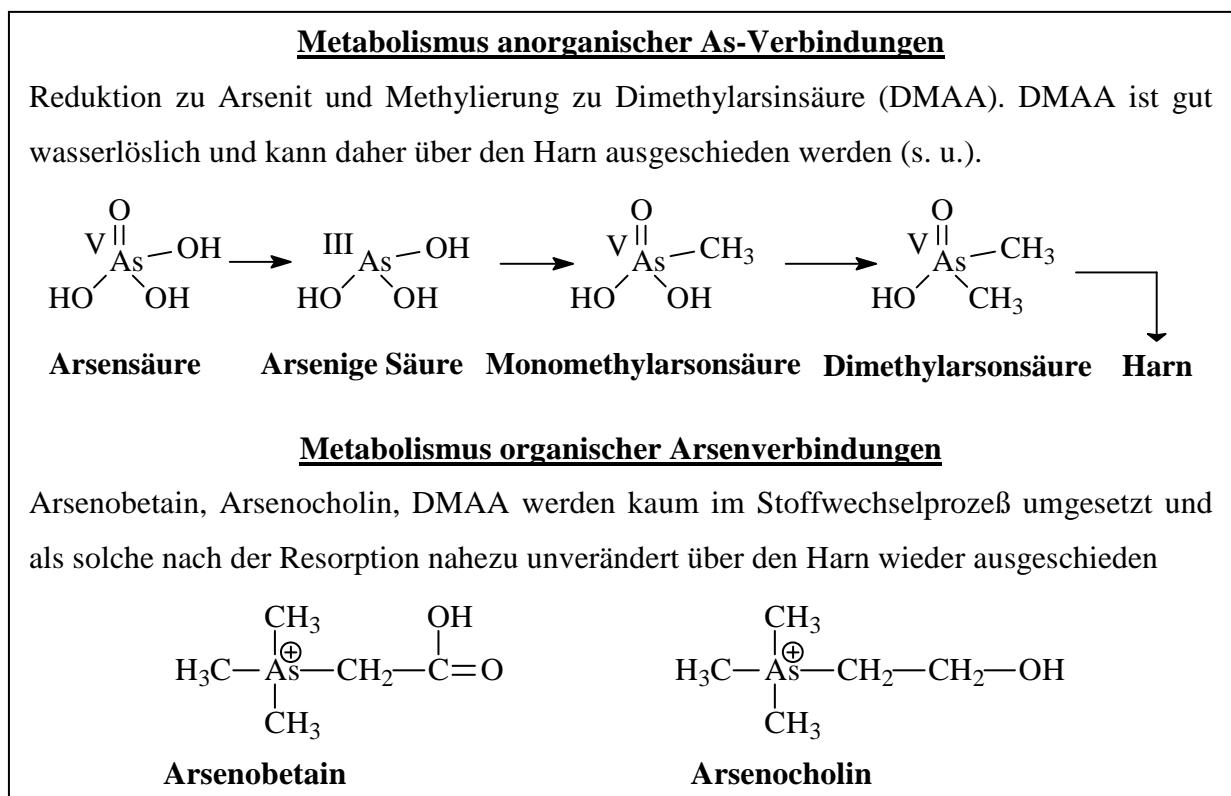


**Schema 1: Schadenswirkung von As(III/V)-Verbindungen im Organismus [18]**

Durch das Einatmen (Inhalation) von Arsendämpfen kommt es zu Schleimhautreizungen (Arsenschnupfen), die bei schweren Fällen bis hin zu Lungenödemen führen. Die Anzeichen für chronische Vergiftungen sind Hautkribbeln, polyneuritische Erscheinungen, Kopf-

schmerzen und die Entstehung von bösartigen Tumoren. Daher werden Arsen und seine Verbindungen als krebserregende Arbeitsstoffe deklariert, für die anstelle eines MAK-Wertes, ein TRK-Wert von  $0,1 \text{ mg/m}^3$  gilt.

In Leichen lässt sich Arsen, da es sich mit den Thiolgruppen des Keratins verbindet, in Haut und Haaren auch noch nach Jahren nachweisen. In der BRD darf in Pflanzenschutzmitteln seit 1974, sowie in pflanzlichen Lebensmitteln seit 1976, kein Arsen enthalten sein. Die Toxizität von 5-wertigem Arsen ist im Unterschied zum 3-wertigen Arsen im Allgemeinen geringer, da es im Organismus (Körper) erst in die 3-wertige Stufe reduziert werden muss (Schema 2).

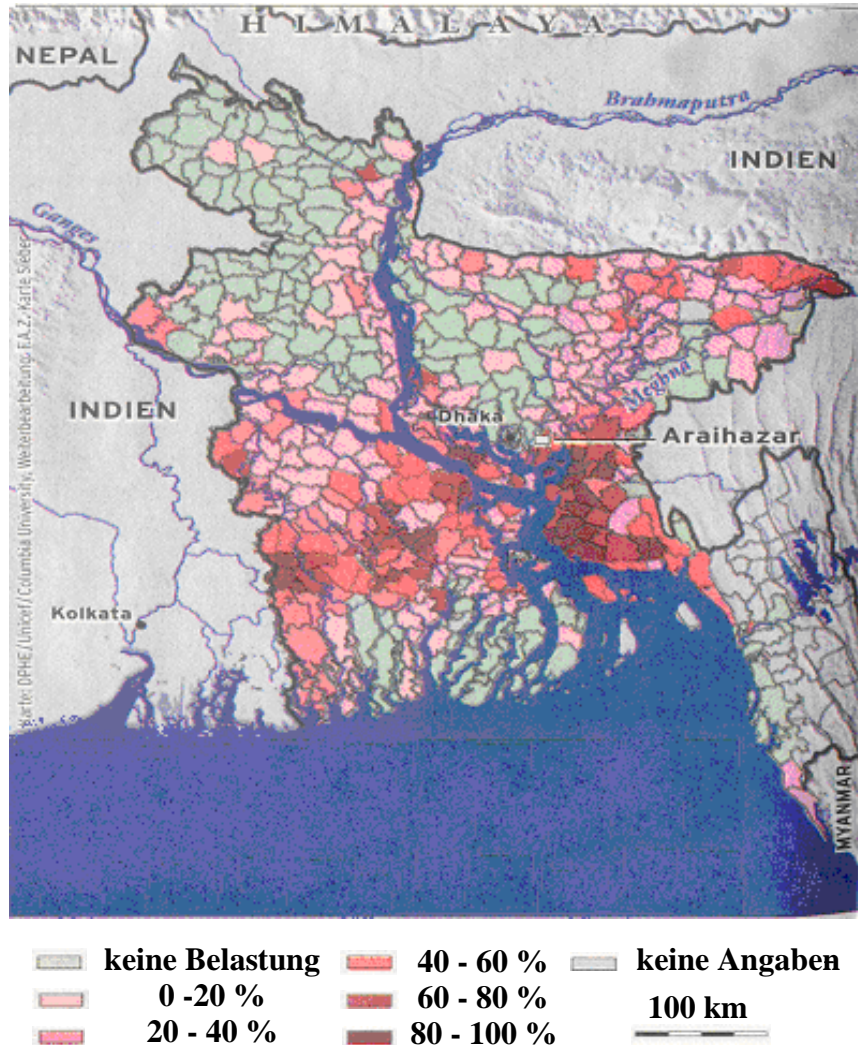


**Schema 2: Metabolismus von anorganischen und organischen As-Verbindungen [18]**

Eine ernsthafte Bedrohung von arsenbelasteten Trinkwässern (Grenzwertüberschreitungen bis zum 200-fachen) ist vor allem in den Regionen von West Bengalen und Bangladesh (Abbildung 4) vorhanden. Etwa ein Drittel der 125 Millionen Menschen in diesen Gebieten ist durch arsenhaltiges Trinkwasser einer schleichenden und heimtückischen Vergiftung ausgesetzt und hat dadurch eine Untersuchungswelle der Ursachen dieses Phänomens ausgelöst. Die Gefahr hat ihren Ursprung in einem Hilfsprogramm in den 70er Jahren. Aufgrund der wachsenden Industrialisierung und Überschwemmungen (Monsun) wurde das zur Trinkwassergewinnung eingesetzte Oberflächenwasser durch Schadstoffe und Fäkalien so stark verschmutzt, dass häufig Epidemien von Cholera und andere gefährlichen Durchfall-



erkrankungen auftraten. Daher wurde von Nationen und Hilfsorganisationen (WHO, UNICEF) ein Brunnen-Bohrprogramm gestartet. Das geförderte Grundwasser enthielt im Unterschied zu dem Oberflächenwasser keine Choleraerreger. Mit der Zeit zeigte sich jedoch, dass es mit Arsen belastet war, das aus dem Boden gelöst wurde [19 - 23].



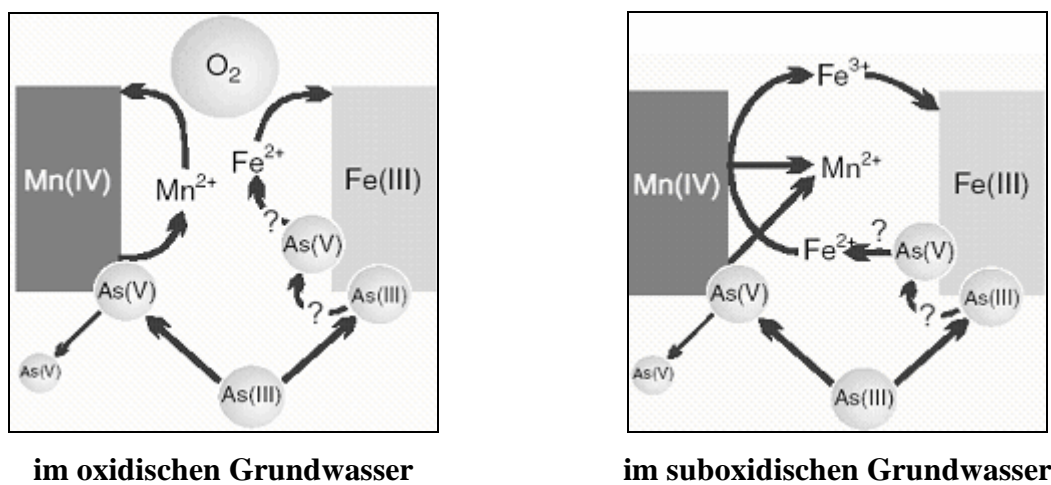
**Abbildung 4: Verseuchte Brunnen (oberhalb des für Bangladesh festgelegten Grenzwertes von 50 µg Arsen je Liter Wasser) in Prozent [22]**

Die Prozesse, die zu diesem Problem führen, sind verbunden mit anderen Parametern, die nur teils bekannt (z. B. geologische Bedingungen), teils unverstanden (Reaktionsabläufe) sind. Die Mobilität sowie die Toxizität des Arsens im Grundwasser hängen von der vorliegenden Arsenspezies ab, wobei die Verteilung der verschiedenen Spezies wiederum durch den pH-Wert und im Milieu befindliche Reaktionspartner beeinflusst wird. Wichtige Reaktionspartner sind, vor allem bei den anorganischen Arsenverbindungen im Grundwasser, Manganoxide und Eisenhydroxide, die zu komplexen Sorptionsprozessen und Redoxreaktionen der jeweiligen Arsenspezies führen. Im oxidierenden Milieu wird das As(III) zu



As(V) durch die Manganoxide oxidiert und an die Mangan(IV)-oxid-Oberfläche sorbiert und das bei der Oxidation entstehende Mn(II) durch den im Wasser gelösten Sauerstoff rückoxidiert und dadurch aus der Lösung entfernt. Das an Manganoxid schwach gebundene As(V) kann wieder in das Wasser abgegeben werden. Die Eisenoxide und -hydroxide binden As(III) sehr schnell und entfernen es somit aus dem Milieu [24]. Die Oxidation des Arsens in die fünfwertige Stufe geschieht durch Reduktion von Fe(III) zu Fe(II). Die Rückoxidation des Eisens erfolgt analog dem Mangan durch den im Wasser gelösten Sauerstoff, wodurch es aus der Lösung entfernt wird (Abbildung 5).

### As(III)-Oxidation:



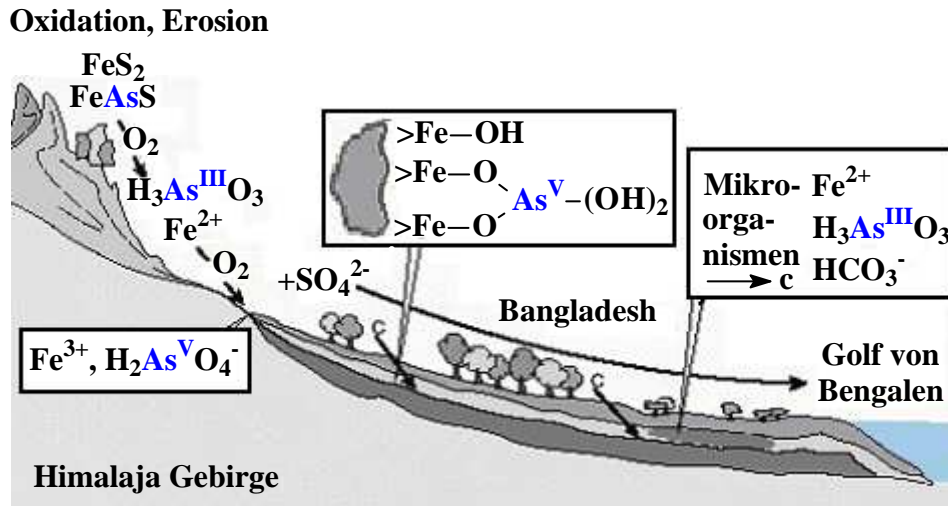
**Abbildung 5: As(III)-Oxidation in Grundwässern [24]**

Eine Oxidation des As(III) durch die alleinige Einwirkung von Luftsauerstoff oder im Wasser gelösten Sauerstoff ist zwar nach den Standardpotenzialen möglich, jedoch ist die Kinetik dieser Reaktion im Vergleich zu der Mn-Oxidation sehr langsam, sodass der dadurch entstehende As(V)-Anteil vernachlässigbar ist.

Die Prozesse im suboxidischen Milieu müssen ohne den im Wasser gelösten Sauerstoff auskommen, d. h., das durch die Oxidation des Arsens entstehende zweiwertige Mangan bzw. Eisen kann bei Fehlen von geeigneten Reaktionspartnern in der Lösung verbleiben. Im Unterschied zu Mn(II) kann jedoch Fe(II) durch Rückoxidation durch Mangan(IV)-oxid wiederum aus der Lösung entfernt werden, wodurch jedoch zusätzlich Mn(II)-Ionen in der Lösung verbleiben (Abbildung 5).

Im Fall von Bangladesh, bei dem laut der heute meist akzeptierten Hypothese das Arsen durch Erosion und Transport seit der letzten Eiszeit in das Grundwasser gelangte, werden Erze, wie z. B. Arsenopyrit (FeAsS), aus dem Himalaja durch sauerstoffhaltiges Wasser bzw. Luftsauerstoff, wie bereits oben beschrieben, zu den Arsen(V)-Eisen(III)oxid bzw. -hydroxid

Komplexen umgesetzt [24]. Da die Komplexe kaum löslich sind, belasten sie das Wasser nicht. In der Schwemmebene von Bangladesh wird aber auch organisches Material eingelagert, das Mikroorganismen als Nahrung dient [11, 24, 25].



**Abbildung 6: Eintrag des Arsens aus natürlichen Quellen in das Grundwasser von Bangladesh [25]**

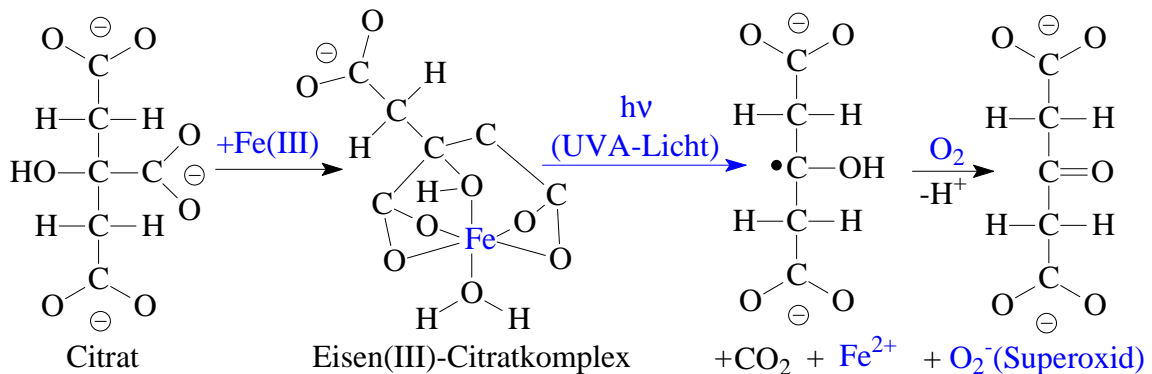
In der Trockenzeit wird Brunnenwasser zur Bewässerung der Felder genutzt, wodurch Oberflächenwasser nachfließt (Abbildung 6). Außerdem gelangt während des Monsuns Regenwasser in die Brunnen. Beide Wasserarten enthalten organische Kohlenstoffverbindungen, die entweder aus ungeklärten Abwässern, Dünger oder Pflanzenschutzmitteln stammen, und als Nahrungsquelle der Bakterien in den tieferen Bodenschichten dienen. Diese Mikroorganismen können nach der Aufzehrung von Sauerstoff die Arsen(V)-Eisen(III)oxid bzw. -hydroxid Komplexe zerstören, indem sie  $\text{Fe(II)}$  und das komplexierte  $\text{As(V)}$  freisetzen und zu  $\text{As(III)}$  reduzieren. Diese Sorptions- und Redoxprozesse korrelieren mit der Zusammensetzung des Grundwassers (Anionen: 200 – 400 mg/L  $\text{HCO}_3^-$ , 0 - 20 mg/L  $\text{Fe(II)}$ , 0 – 200 µg/L  $\text{As(III/V)}$ , < 3 mg/L  $\text{SO}_4^{2-}$ ) [11].

## 2.1 Angepasste Technologien für die Balastungssituation in Bangladesh

Da die Trinkwasserversorgung in Bangladesh völlig dezentralisiert vorliegt, ist der Aufbau von größeren Anlagen in dieser Region nicht sinnvoll. Aus diesem Grund sind angepasste Technologien gefragt [26 - 28].

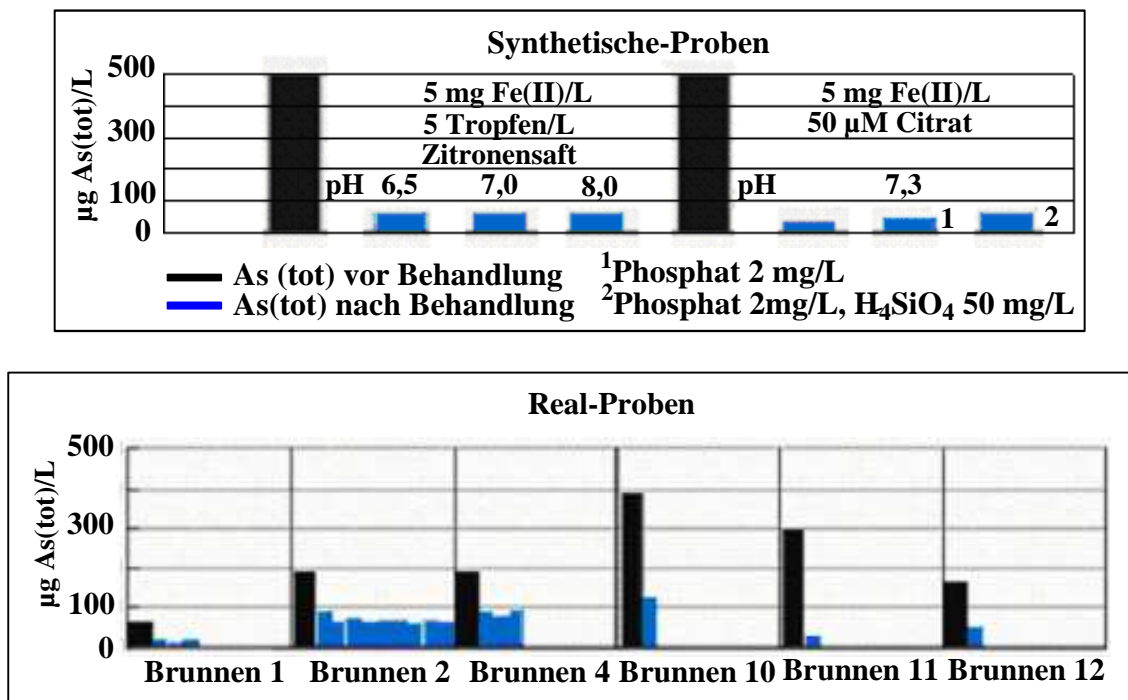
Wissenschaftler der EAWAG (Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung) arbeiten an einer einfachen solaren Arsenentfernungsmethode (SORAS). Bei dieser Flockungsmethode wird der in den meisten kontaminierten Brunnen hohe Eisenanteil für die Arsenentfernung ausgenutzt. Die vollständige Oxidation der As-Spezies wird nach einer literaturbekannten

Methode mit photoaktiven Fe(III)-Komplexen erreicht. Die Bildung des oxidierenden Reagenz Superoxid ( $O_2^-$ ) aus dem Citrat-Komplex wird in Schema 3 gezeigt.



**Schema 3: Bildung und Zerfall des Eisen(III)-Citratkomplexes [5, 25]**

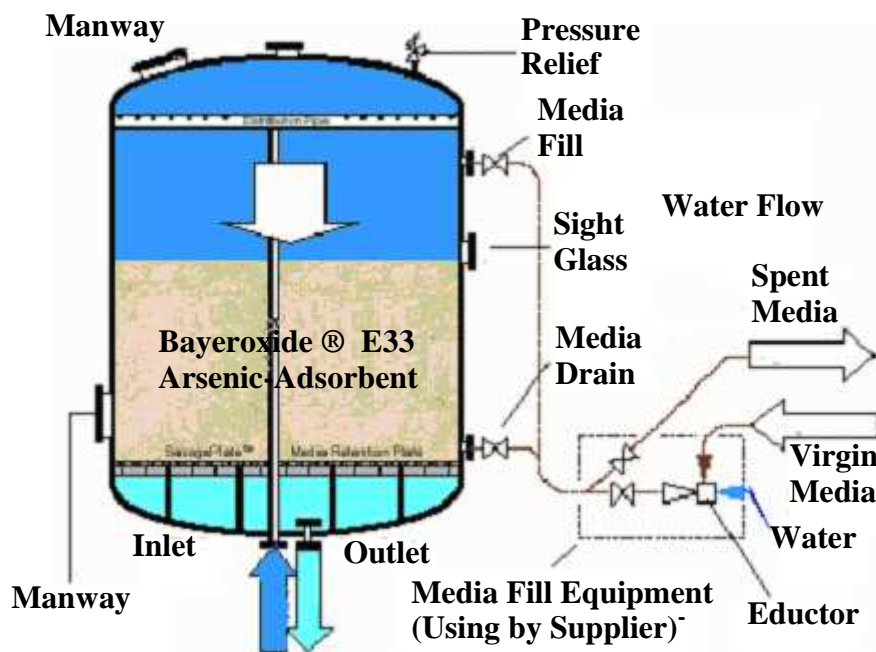
Der Einsatz von photoaktiven Citrat-Komplexen wurde unter anderem für die Reduktion von Cr(VI) zu dem weniger toxischen Cr(III) erfolgreich in einer früheren Arbeit von EAWAG [5] angewendet. Der Metallligand hat den Vorteil, dass er natürlich in vielen Früchten vorkommt und somit überall zur Verfügung steht. Außerdem sind die gebildeten Komplexe im neutralen pH-Bereich noch sehr reaktiv, sodass auf eine Aufbereitung (Ansäuerung) des Grundwassers verzichtet werden kann („Green Chemistry“). Die Ergebnisse aus den Labor- und Freilandversuchen in Bangladesh wird in der nachfolgenden Abbildung 7 aufgezeigt [11, 24, 28].



**Abbildung 7: Arsenentfernung mit der SORAS-Methode aus synthetischen und realen Proben [5, 25]**

Im Gegensatz zu den Realproben wird bei den synthetischen Wasserproben deutlich mehr Arsen entfernt (90 %). Als Ursache wurde zuerst der störende Einfluss von Phosphat- und Silikat-Ionen vermutet, jedoch konnten die dazu durchgeführten (Labor) Versuchsansätze bzw. die daraus erhaltenen Ergebnisse diese Behauptung nicht bestätigen.

Ein weiteres kostengünstiges und einfaches Verfahren zur Abtrennung von Arsen in Trinkwasser ist das vom englischen Wasserversorger Severn Trent und Bayer entwickelte Festbettssystem, das mit kontaminiertem Wasser durchströmt wird, und aus Eisenhydroxid-oxid-Granulat (Bayoxide® E33) besteht (Abbildung 8) [29].



**Abbildung 8: Festbettreaktor befüllt mit Eisenhydroxid-oxid-Granulat [29]**

Das von Bayer entwickelte Granulat zeichnet sich durch eine fein strukturierte Oberfläche im Nanobereich aus, und kann, entsprechend des Einsatzgebietes, in unterschiedlichen Korngrößen großtechnisch dargestellt werden. Die weiteren Vorteile sind die hohe Standzeit (wirtschaftlich), die vergleichsweise höhere Kapazität gegenüber den handelsüblichen Adsorbentien und die Möglichkeit, durch Modifikation des Granulats weitere Schadstoffe, wie z. B. Antimon-, Blei-, Cadmium- oder Chromat-Ionen, zu adsorbieren. Zusätzlich kann das System in abgelegenen Regionen sowie für einzelne Haushalte, in denen die Trinkwasserversorgung ein Problem darstellt (Bangladesh), durch Kartuschensysteme gelöst werden. Mit diesem System kann der Arsengehalt in Wässern auf unter 4 µg/L abgesenkt werden, wodurch der zur Zeit geltene Arsengrenzwert von 50 µg/L in Bangladesh und in den USA (2006 10 µg/L) weit unterschritten werden kann [11, 24, 25].

Erste Anlagen wurden im September/Oktober 2001 im mittleren Westen von England erfolgreich eingesetzt. Außerdem wurde das System in den USA mit dem „ANSI/NSF Standard 61“, das von fast allen amerikanischen Wasserversorgern [29] anerkannt und gefordert wird, zertifiziert.

Ein natürlicher Bodensanierer ist der ausdauernde und schnellwüchsige Saumfarn *Pteris vittata*. Lena Ma und Mitarbeiter der Universität Florida in Gainesville entdeckten, dass anorganische Arsenverbindungen von diesem Farn aufgenommen werden (Abbildung 9).



**Abbildung 9: Saumfarn (*Pteris vittata*) mit Lena Ma [30 - 33]**

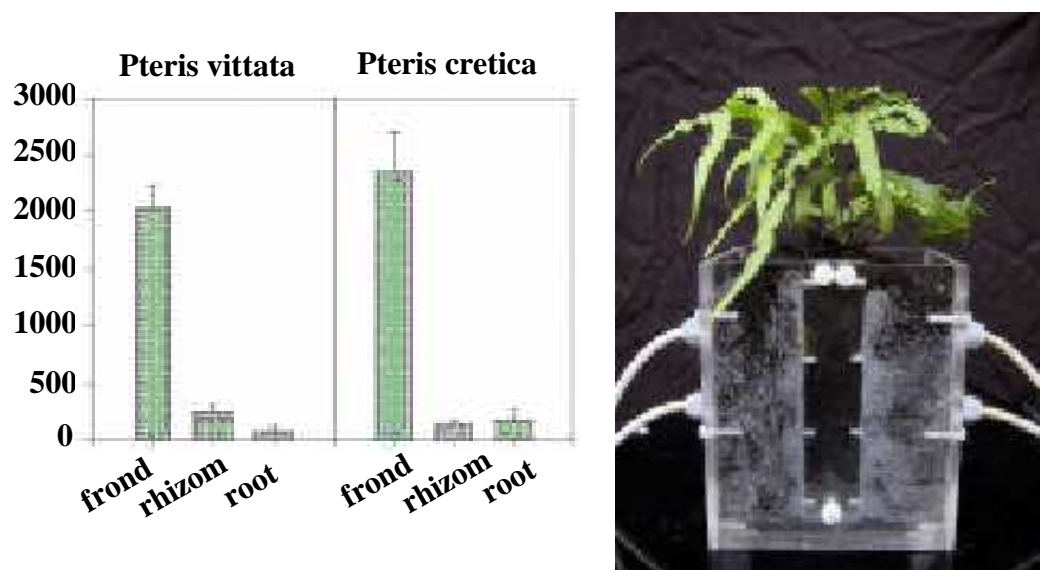
Auf einem mit Holzschutzmitteln (Chrom-Kupfer-Arsen-Lösungen) kontaminierten Boden betrug die Arsenkonzentration der dort wachsenden Farne zwischen 1.442 und 7.526 ppm während der auf unverseuchten Boden wachsende Farn nur eine Konzentration von 11,8 und 64,0 ppm aufwies. In Labortests konnte gezeigt werden, dass der Sorptionsvorgang zudem sehr schnell abläuft. Im Test stieg die Arsenkonzentration in der Pflanze innerhalb von zwei Wochen um das 126-fache [30, 31]

Vom besonderen Vorteil ist, dass diese Pflanze an sonnigen Stellen wächst und gedeiht, was für Farne ungewöhnlich ist. Der Farn ist heimisch in Afrika, Asien, Australien und in weiten Teilen der USA.

Aufgrund der großen Speicherfähigkeit und den Wachstumsbedingungen schlägt Ma vor, dass zur Trinkwassergewinnung eingesetzte Wässer durch Reservoirs fließen zu lassen, in denen der Saumfarn wächst und das Arsen herausfiltert. Außerdem arbeiten die Wissenschaftler an einem System, welches die arsenhaltigen Farne sicher verbrennen lässt. Dadurch könnte einerseits der Farn als Energiequelle dienen und zum anderen das Arsen rückgewonnen werden [30 - 33].

Wissenschaftler der Universität für Bodenkultur in Wien haben in einem vergleichbaren Rhizoboxversuch mit dem nahen Verwandten *pteris cretica* herausgefunden, dass auch diese Pflanze als As-Hyperakkumulator klassifiziert werden kann [34].





**Abbildung 10: Arsenverteilung in den Farnen [34]**

Beide Farne reduzieren das nicht-spezifisch gebundene Arsen im Bereich der Rhizosphäre um 30 bzw. 20 %. Die Abnahme kann jedoch nur ca. 10 % der Arsenakkumulation erklären und zeigt, dass die Pflanzen Arsen in hohem Maß aus fester gebundenen Fraktionen mobilisieren und aufnehmen können. Beide Farne zeigten zum Ende des Experiments verringerte Arsenflüsse an. Dies ist ein Indiz für die reduzierte Bioverfügbarkeit nach nur einer Ernte und ist von grundlegender Bedeutung für die Reinigung kontaminierter Böden durch Phytoextraktion bzw. Phytoremediation [34].

In Deutschland sind besonders die Arsenbelastungen hervorzuheben, die durch den anthropogenen Eintrag zustande kommen bzw. kamen. Ein Beispiel dafür ist in den nordbayerischen Schonungen im Landkreis Schweinfurt zu finden. Auf ein ehemaliges Gelände (2,5 Hektar) einer Farbenfabrik (Sattler-Werk) wurde bis 1930 das sogenannte Schweinfurter Grün produziert. Bei dieser Farbe handelt es sich um eine Kupferarsenit-acetat Verbindung, die früher als Anstrichfarbe etc. verwendet wurde. Die chemischen Analysen auf dem heutigen Siedlungsgelände zeigen erschreckende Konzentrationen für Arsen im Boden wie auch im Grundwasser. Es wurden Spitzenwerte von 1.600 mg/kg im Boden und 1,2 mg/L im Grundwasser gemessen, d. h., der zulässige Grenzwert wurde um das 30-fache im Boden und um das 120-fache im Grundwasser überschritten. Im Kernbereich, wo grüne Farbreste im Boden gefunden wurden, war der Grenzwert sogar um das 3300-fache erhöht (135.000 mg/kg). Für die Bewohner der Siedlung sind die gesundheitlichen Risiken bzw. Folgen, die durch den Verzehr von selbstangebautem Salat und Gemüse noch nicht abzuschätzen, da zusätzlich auf diesem Gelände sehr hohe Konzentrationen an Blei

(Spitzenwert 9.100 mg/kg) und Cadmium (Spitzenwert: 45 mg/kg) vorliegen, die den zulässigen Grenzwert um ein Vielfaches überschreiten. Die Kosten für die Altlastensanierung betragen ungefähr 100 Millionen Euro und sollen von den Anwohnern getragen werden, da laut Bundesbodenschutzgesetz die Zahlungspflicht auf den heutigen Eigentümer übergeht, wenn der eigentliche Verursacher, wie in diesem Fall, verstorben ist. Die Situation in Schonungen ist zwar besonders gravierend, aber alles andere als ein Einzelfall in Franken. Bereits 1996 wurde in Saumain eine giftige Hinterlassenschaft der Gademann'schen Farbenfabrik entdeckt [35 - 37].

Die zu erwartende Leistungsfähigkeit der unterschiedlichen Methoden zur Aufbereitung von Grund- und Rohwässern ist von der Art der überwiegend im Wasser vorliegenden As-Spezies (Oxidationsstufe, anorganische oder organische Spezies) sowie von Belastungshöhe und dem Durchsatz der aufzubereitenden Wassermengen abhängig.

## **2.2 Aufbereitung As-haltiger Wässer**

Für Arsenat(V)-haltige Gewässer stehen prinzipiell die folgenden Aufbereitungsmethoden bzw. -verfahren zur Verfügung [16 - 18]:

- Flockung / Fällung
- Membranverfahren
- Adsorptionsverfahren (anorganische Polymere)
- Ionenaustauschverfahren (organische Polymere)

Zusätzlich werden im Kapitel 3.5 und Anhang neuartige anorganische Polymere und Adsorbentien beschrieben, mit deren Einsatz die Möglichkeit besteht, Arsen und Selen nebeneinander aus Wässern zu entfernen.

## **2.3 Flockung/Fällung**

Die am häufigsten verwendeten Verfahren basieren auf Flockung/Fällung mit Fe(III)- bzw. Fe(II) und Al(III)-Salzen. Die Vollständigkeit der Arsenentfernung hängt u. a. von der Oxidationsstufe des Arsens, dem pH-Wert des zu behandelnden Rohwassers und dem Gehalt anderer ebenfalls flockbarer Ionen (insbesondere  $\text{PO}_4^{3-}$ ) ab [38], da zum einen nur As(V)-Spezies entfernt werden können und zum anderen die Effizienz des Flockungsmittels bei pH-Wert-Absenkung sowie bei Anwesenheit von ausflockbaren konkurrierenden Anionen verringert wird.

Die von Hildebrandt und Hölzel [16] durchgeführten Untersuchungen zur Optimierung des Flockungsmiteleintrages zeigten, dass Fe(III)-Salze in geringerer Menge zugesetzt werden

müssen als Al(III)-Salze. Als Aufbereitungsmedium wurde sauerstoffhaltiges, kalkgesättigtes und kalklösendes Wasser aus Buntsandsteinformationen verwendet. Der Arsengehalt betrug 10 - 50 mg/L. Die Vorteile hierbei liegen in der geringeren pH-Wert-Abhängigkeit der Arsenat-Fällung, des Flockungsmittelbedarfs (pH-Bereich 6,0 - 7,5), der einfachen Abtrennung der Reaktionsprodukte, sowie bei Verwendung von Fe(II) anstelle von Fe(III), längeren Filterstandzeiten sowie geringeren Schlammvolumina (Arsenbeladung bezogen auf den Eisenanteil: 8,2 mg/g).

Jedoch ist ein erheblicher Personalaufwand für die laufende Kontrolle und Wartung der Aufbereitungsanlage und insbesondere der Dosiereinrichtung notwendig.

## 2.4 Membranverfahren

Die zur Wasseraufbereitung verwendeten Membranen arbeiten nach dem Prinzip der Umkehrosmose und werden durch das Rückhaltevermögen R (Gleichung 1) als Messgröße charakterisiert [16].

$$R = \frac{c_F - c_P}{c_F} = 1 - \frac{c_P}{c_F}$$

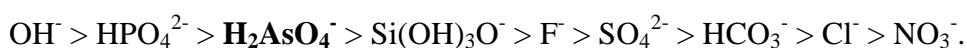
$c_F$  = Konzentration im Feed  
 $c_P$  = Konzentration im Permeat

### Gleichung 1: Rückhaltevermögen R

Hildebrandt und Hölzel [16] untersuchten das Rückhaltevermögen von Hyper- und Nanofiltrationsmembranen. Die Bedingungen für die Hyperfiltration (3,8 L/h Permutationsvolumenstrom und 8,6 bar Druck) waren für Hauswasserversorgungen ausgewählt. Bei den Nanofiltermembrananlagen betrug der Permeabilitätsvolumenstrom 87,5 L/h und der Betriebsdruck 6 bar. Dabei stellten sich als Vorteile eine sichere und kontinuierliche Verringerung der Arsenat(V)-Konzentration (Ausgangskonzentration Feed: 21 µg/L) um 90 % bei gleichzeitiger Verringerung der Nitrat-Konzentration heraus. Die Nachteile dieses Verfahrens liegen in den hohen Betriebskosten und der Gefahr des Foulings bei zu hohen Durchsätzen. Zusätzlich kommt es zur Mitentfernung pufferfähiger Ionen. Die daraus resultierende pH-Wert-Absenkung führt wiederum zu einer Verringerung des Rückhaltevermögens (Gleichung 1) für As(V).

## 2.5 Adsorptionsverfahren (anorganische Polymere)

Bei diesen Verfahren wird hauptsächlich aktiviertes Aluminiumoxid eingesetzt. Als Selektivitätsreihe ergab sich im pH-Bereich 5 – 8,5 [39]:





Wichtigstes konkurrierendes Ion gegenüber den Arsenat-Spezies ist  $\text{HPO}_4^{2-}$ , da die Affinität der anderen möglichen ionischen Begleitkomponenten in Realwässern, wie  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  und  $\text{NO}_3^-$  deutlich geringer ist. Nichtionische Arsen(III)-Spezies sind im trinkwasserrelevanten Bereich von pH 6,5 – 9,5 nicht vom Aluminiumoxid sorbierbar. Eine Erhöhung der Beladung an As(V) (1 g As/kg  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) wird durch Einstellen der Feed-Lösung (Konzentration 17 µg/L As) auf pH 6,1 erreicht [40].

Simme und Azizian [41] untersuchten den Einfluss der Korngröße des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sowie des pH-Wertes (optimal pH 7,5) und der Kontaktzeit (EBCT, engl.: empty bed contact time) auf den Sorptionsgrad bzw. die Kapazität für Arsenat(V)-Spezies. Dabei zeigte sich, dass das anorganische Polymer grundsätzlich zur Wasseraufbereitung geeignet ist. Mit feinkörnigerem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ließ sich (erwartungsgemäß) eine vergleichsweise höhere Kapazität für As(V) erreichen. Nach vier Regenerationszyklen mit Natronlauge war aber die Adsorptionskapazität auf 80 % abgesunken.

Alternativ zum Aluminiumoxid sind auch *granulierte Eisenhydroxide* für die Entfernung der Arsen(V)-Spezies anwendbar. Diese besitzen eine deutlich höhere Adsorptionskapazität für Arsenate(V), aber auch für Phosphate und Fluorid. Das Eisenhydroxidgranulat besitzt bei pH 8,2 eine Adsorptionskapazität für As(V) von 0,6 g/kg As/FeOOH. Die Vorteile dieses Adsorptionsmittels liegen in der hohen Betriebssicherheit, im geringen Personalaufwand und einer zufriedenstellenden Sorptionskapazität (pH < 7).

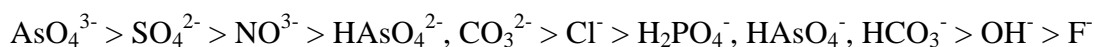
Nachteilig sind die erwähnte Affinität für Phosphat- und Fluorid-Ionen, die geringe Kapazität oberhalb pH 8, die langsame Adsorptionskinetik und die Ablagerung von Hydroxiden und Oxiden (Fe, Al, Mn) an der aktiven Oberfläche. Die Entsorgung des beladenen Materials erfolgt durch Deponierung [41]. Außerdem ist anzuführen, dass das FeOOH-Granulat 1997 noch nicht großtechnisch hergestellt wurde.

Abschließend sei darauf hingewiesen, dass *Aktivkohle* als Adsorptionsmittel in der Arsenabtrennung keine Rolle spielt, da es beim Einsatz koaguliert und so eine geringere Adsorptionskapazität gegenüber As(III) und As(V) besitzt [41].

## 2.6 Ionenaustauschverfahren (organische Polymere)

Die Anwendbarkeit von Anionenaustauschern ist bei der Aufbereitung arsenbelasteter Wässer in besonderem Maße vom pH-Wert bestimmt, da die dreibasige Arsensäure und die arsenige Säure in Protolysegleichgewichten auftreten (Abbildung 3). Daher ist bei Verwendung stark basischer Anionenaustauscher eine entsprechende pH-Konditionierung der Feed-Lösungen notwendig, um simultan Arsenate und Arsenite abzutrennen. Mit stark basischen Anionen-

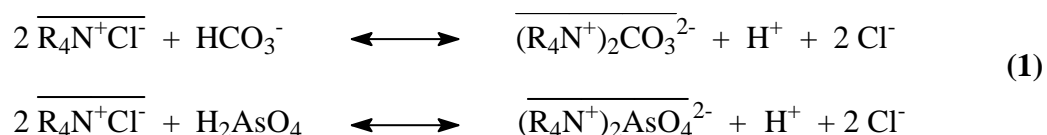
austauschern in der Chlorid-Form können die verschiedenen As(V)-Spezies aus wässriger Lösung entfernt werden, wobei die folgende Selektivitätsreihe festgestellt wurde [42]:



Bei geringer Arsenat-Konzentration, wie sie in Realwässern zu erwarten ist, erfolgt aber die Beladung der Harze hauptsächlich mit Sulfat- und Nitrat-Ionen. Daher ist der Einsatz dieser Ionenaustauscher zur Arsenentfernung nur in Sonderfällen sinnvoll.

Liou und Clifford [43] untersuchten die auftretende pH-Wert-Absenkung bei der Sorption von Arsenat- und Hydrogencarbonat-Ionen mit stark basischen Anionenaustauschern.

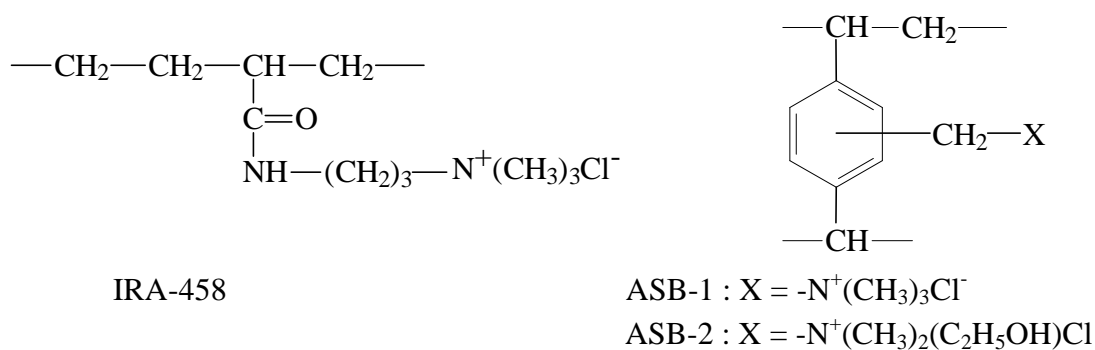
Der von den Autoren diskutierte Sorptionsmechanismus berücksichtigt Protolysereaktionen der beteiligten Ionen und resultierende Wechselwirkungen mit den funktionellen Gruppen und der Trägermatrix:



Die folgenden strukturellen bzw. morphologischen Voraussetzungen begünstigen derartige Effekte:

- optimale Distanz der kationischen, quaternären Ladungsträger,
- ausreichende Flexibilität der Ankergruppen,
- Gegenwart hydrophiler Gruppen (z. B. Amid- oder Hydroxyalkylgruppen) zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen.

Diese Voraussetzungen werden am besten durch das Acrylamin-Harz IRA-458 erfüllt (Abbildung 11). Eine vergleichsweise geringere Kapazität besitzen bei niedrigeren pH-Werten die Polystyrol-Harze ASB-1 und ASB-2.

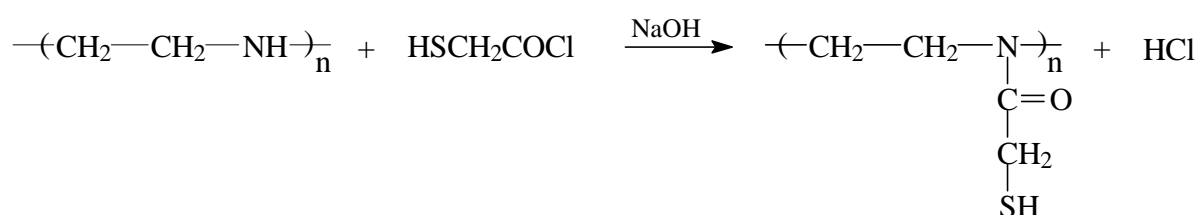


**Abbildung 11: Struktur der Polymere IRA-458, ASB-1 und ASB-2 [43]**

Misaelides *et al.* [44] berichteten in einer 1998 publizierten Arbeit über organisch modifizierte zeolithische Materialien, die aus Tedzamy (Georgien) und Metaxades (Griechenland) stammen. Die Modifizierung der zeolithischen Materialien erfolgte mit Polyhexylguanidinchlorid, um eine verbesserte Sorption von anionischen Komponenten zu erreichen. Die beiden modifizierten Materialien besaßen eine Kapazität von  $\sim 6,6$  mmol Arsenat(V)/g Sorbens. Bemerkenswert ist, dass bei relativ niedrigen Arsen(V)-Konzentrationen ( $\sim 10$  mg/L) eine effektive Abreicherung zu beobachten war (Tedzamy-Zeolith:  $\sim 71$  %, Metaxades:  $\sim 99,8$  %).

Van der Walt [45] bestimmte Verteilungskoeffizienten für Mo, Sn, Te, Mn, Li, Cs, Rh, Ru, I und As(III) in schwefel- oder salpetersauren Lösungen gegenüber dem chelatbildenden Ionenaustauscher Purolite S-940 ( $H^+$ -Form). Bei diesen Untersuchungen wurden Testlösungen auch mit  $(NH_2)_2CS$ , NaSCN und  $Na_2SO_3$  versetzt, um die Sorptionsgleichgewichte zu beeinflussen. Unabhängig von den Zusätzen blieb die hohe Affinität des Purolite S-940 gegenüber Mo und Sn erhalten. Dagegen konnte nur eine sehr geringe Affinität gegenüber As(III) festgestellt werden (Verteilungskoeffizienten ( $K_d$ );  $(NH_2)_2CS$ : 1,0; NaSCN: 4,4;  $Na_2SO_3$ :  $<1$ ).

Styles *et al.* [46] untersuchten die Anwendbarkeit von Polyethylenmercaptoacetamid (PEM) (Schema 4) zur Sorption anionischer Spezies des Arsens in den verschiedenen Wertigkeitsstufen.

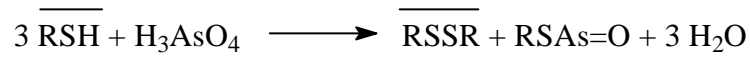


#### Schema 4: Darstellung des PEM (Polyethylenmercaptoacetamid)

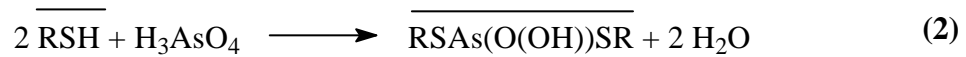
Die erreichte Kapazität betrug für Arsenat 106 mg /g Harz (bei pH 2) und für Arsenit 30 mg/g Harz bei pH 8. Diese Beladung wurde jedoch nur erreicht, wenn keine Fremdsalze wie  $Na_2SO_4$  und NaCl in der Probe vorhanden waren. Zur Desorption des Arsens wurde 0,2 mol/L  $NH_4OH$  angewendet, wobei unterschiedliche Wiederfindungen für Arsenit (99 %) und Arsenat (79 %) erreicht wurden. Die nachfolgende Behandlung mit 10 % (w/w)  $NaHSO_3$ -Lösung führte zu einer fast vollständigen Regeneration der Thiolgruppen (94,5 %) nach der Arsenatbeladung, während ein 80 %-iger Regenerationsgrad für das Arsenit-beladene Harz erzielt wurde.

Die Autoren postulieren einen komplexen Sorptionsmechanismus unter Beteiligung von Redoxreaktionen, Ionenaustausch und Komplexbildung, die am Beispiel des Arsenats vorgestellt werden:

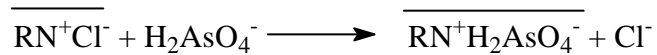
Redoxreaktion:



Komplexbildung



Anionenaustausch



Derartige Reaktionen, die für Thiol-funktionalisierte-Ionenaustauscher charakteristisch sind, schränken ihre Anwendung in zyklischen Aufbereitungsprozessen drastisch ein. Die in diesem Projekt angestrebten Syntheseziele verfolgen daher andere Strukturkonzepte.

### 3 Selen in der Biosphäre und Hydrosphäre

Selen wurde 1817 von Berzelius entdeckt und erst 1957 für den Menschen als essentiell befunden. Im Jahre 1974 wurde Selen als Bestandteil des Enzyms Glutathionperoxidase entdeckt, welches hauptsächlich für das Aufrechterhalten der Integrität aller Zellmembranen gegenüber oxidativem Stress verantwortlich ist. Selen sowie die Vitamine A, Beta-Carotin, C und E, die Enzyme Katalase und Superoxiddismutase gehören somit zu den Antioxidansreduktasen, die vor oxidativer Zellschädigung schützen, in dem sie schädliche Lipidhydroperoxide und Wasserstoffperoxid in unschädliche Stoffe umwandeln. Des Weiteren ist Selen ein Bestandteil im Enzym Thioredoxinreduktase, welches neben der körpereigenen „Radikal-Abwehr“ eine Rolle bei der Synthese von Desoxyribonukleotiden spielt. Bis heute sind über 25 weitere selenhaltige Proteine bekannt, deren Funktion nur zum Teil aufgeklärt ist (Tabelle 3) [47 - 48].

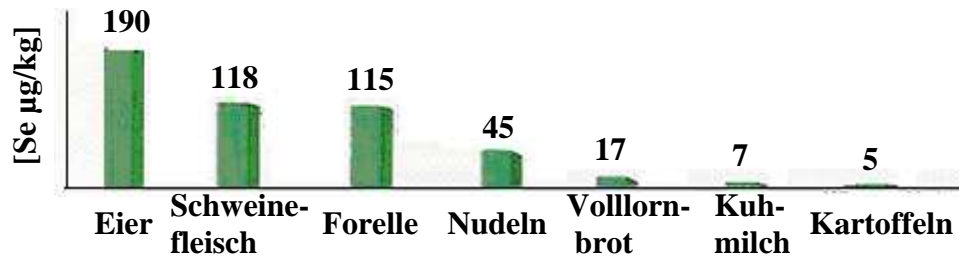
**Tabelle 3: Funktion von Selenverbindungen [47 - 48]**

Bestandteil von	Funktion
Glutathionperoxidasen (GPX 1 – 4)	Antioxidative Funktion
Selenprotein P	Fragliche antioxidative Wirkung im Plasma und im Extrazellulärraum
Selenprotein W	Fragliche Wirkung im Muskelstoffwechsel
Spermien-Selenoprotein	Spermatogenese im Tierversuch
Iodothyronin-deiodinase (Typ I)	Schilddrüsenstoffwechsel
Thioredoxinreduktase	Regulation von Redox-Reaktionen antioxidative Funktion Synthese von Desoxyribonukleotiden

Zusätzlich zu diesen gesicherten Wirkungen werden folgende Eigenschaften des Selen postuliert [48]:

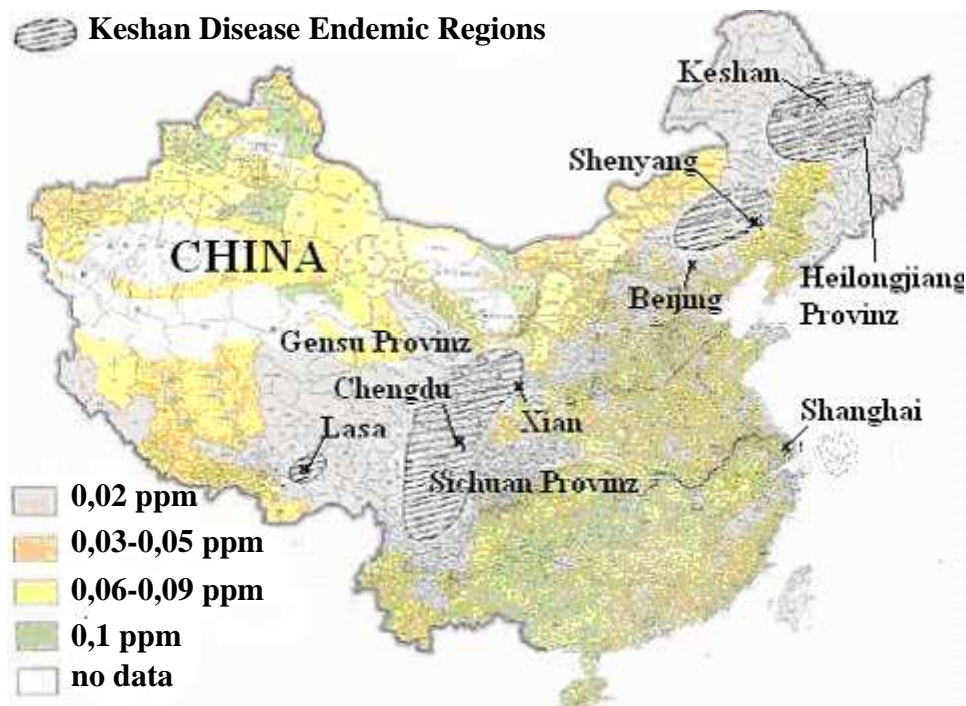
- Antimutagene Wirksamkeit
- Entgiftung von Schwermetallen
- Arsen-Antagonismen
- Leberschutz
- Stimulation der Immunabwehr
- Schutz vor Strahlenwirkungen
- Schutz vor Thrombosen
- (stabilisiert Thrombozyten)

Der Selen-Gehalt im Körper eines Erwachsenen beträgt etwa 3 – 20 mg und ist hauptsächlich in den Blutplättchen, Nieren, Leber und im Drüsengewebe vorhanden. Der Tagesbedarf an Selen sollte ungefähr 5 µg/kg Körpermasse betragen und wird durch den Verzehr selenreicher Lebensmittel gedeckt (Abbildung 12).



**Abbildung 12: Selengehalt in Lebensmittel [48]**

In der Chinesischen Provinz Keshan (Abbildung 13) wurde erstmals eine mögliche Auswirkung eines Selen-Mangels auf den Menschen beobachtet. Bei der sogenannten Keshan-Erkrankung handelt es sich um eine durch Cocksacki-B-Virus ausgelöste Herzmuskelentzündung (multifokalen Myocarditis). Auch die „Big-joint“ Krankheit (Kashin-Becksches-Syndrom), eine Gelenkerkrankung unbekannter Ätiologie, tritt überwiegend in den Selenmangelgebieten Chinas auf. Weder Keshan- noch Big-joint-Krankheit sind im eigentlichen Sinne Selenmangelkrankungen, da sie durch Erreger ausgelöst werden, gegen die jedoch bei einem Selenmangel offensichtlich verminderte Resistenz besteht. Durch großangelegte Selen-Substitutions-Aktionen (Selenierung des Speisesalzes usw.) in China konnte das Auftreten beider Krankheiten nachweisbar stark eingeschränkt werden. Außerdem bildeten sich bei nicht zu fortgeschrittenen Fällen die Gelenksveränderungen nach Gabe von Selen zurück [49 - 51].



**Abbildung 13: Selenkonzentration in Futtermittel und Getreide in China [49]**

Die therapeutische Breite (Dosismenge) des Selen ist im Vergleich zu den anderen Spurenelementen relativ gering. Eine Tagesdosis von über 500 µg Selen kann bereits, wie laborchemische Untersuchungen zeigten, Veränderungen bewirken, und Mengen von über 3000 µg/d, über längere Zeit eingenommen, können zu toxischen und neurologischen Symptomen wie Haarausfall, Nagelverlust und Parästhesien führen [50, 51]. Auch dieses Krankheitsbild wurde erstmals in China (Enshi-Provinz) beobachtet (Abbildung 13).

Das Halbmetall Selen kommt in der Natur nur in geringen Konzentrationen weit verbreitet vor. Es ist häufig mit Sulfiden geogen gebunden und gelangt vor allem aus der Erz-, Hütten- und Kohleindustrie auf dem Luft-Niederschlagsweg ins Wasser. Die Verteilung des Selen auf der Erde variiert sehr stark. Hohe Selenkonzentrationen in Böden sind in bestimmten Gebieten Irlands, Kanadas, Russlands, der USA und Chinas zu finden, dagegen werden niedrige Werte in vielen Ländern, wie z. B. Skandinavien, Zentraleuropa, Neuseeland und wiederum in bestimmten Gebieten der USA und Chinas gemessen. Deutschland gehört zu den selenarmen Gebieten der Welt (Abbildung 14). Innerhalb des Landes gibt es ein Nord-Süd-Gefälle des Selengehalts im Boden. So enthalten z. B. Bodenproben aus Schleswig-Holstein dreimal soviel Selen, wie die aus Bayern [52, 53].

### Selenkonzentration:

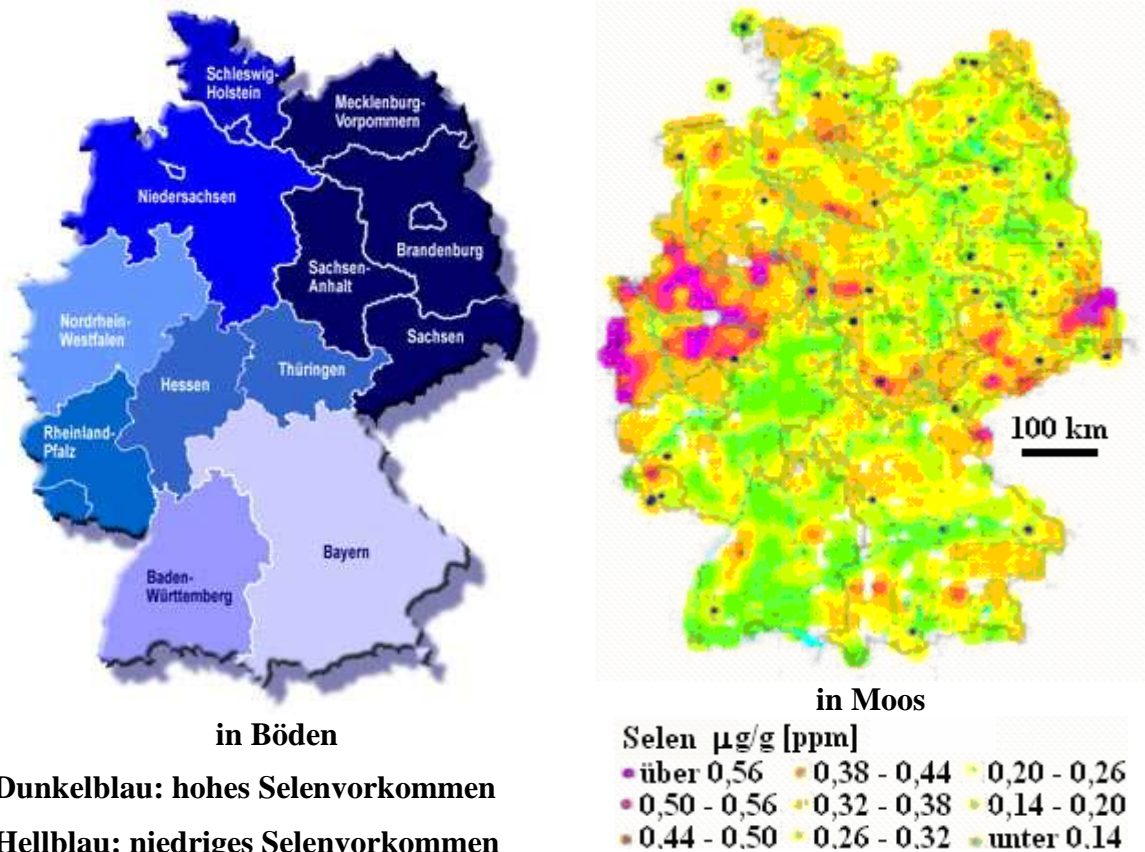
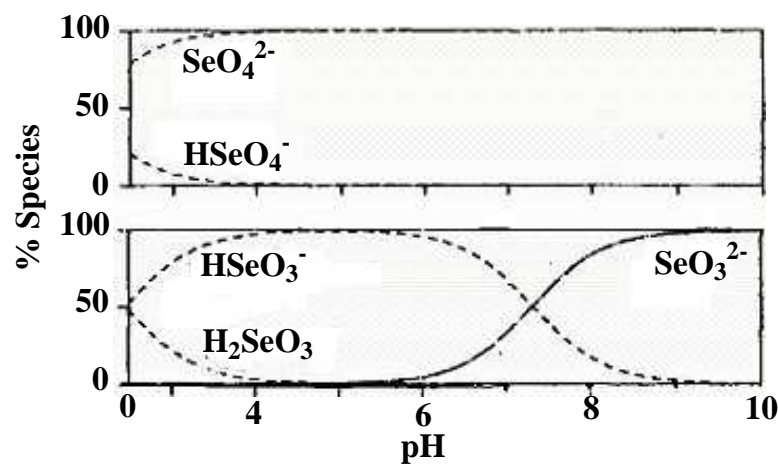


Abbildung 14: Selenkonzentration in Böden und Moos (Deutschland) [52]

Die humanphysiologische Funktion des Selen ist, wie oben beschrieben, sehr ambivalent: Einerseits ein essentielles Spurenelement mit starker antioxidativer, anticarcinogener Wirkung verursacht Selen andererseits nach Zufuhr zu hoher Dosen durch Nahrung oder Trinkwasser – insbesondere im asiatischen Raum - u. a. schwere neurologische Schäden. Aufgrund dieser Erkenntnisse legte die WHO den Se-Grenzwert für Trinkwasser auf 10 µg/L fest [54].

### Aufbereitung Se-haltiger Wässer

Wie in Abbildung 15 dargestellt, tritt Selen in alkalischen, oxidierenden Wässern hauptsächlich als Selenat(VI),  $\text{SeO}_4^{2-}$ , und im sauren, mäßig reduzierenden Milieu als Selenit(IV),  $\text{SeO}_3^{2-}$ , auf.



**Abbildung 15: Protolysegleichgewichte von Selenat(VI)- und Selenit(IV)-Ionen in Abhängigkeit vom pH-Wert [55]**

Zur Entfernung von Selen aus Wässern werden die gleichen Methoden angewendet wie bei der Entarsenierung, also *Flockung/Fällung*, *Membranverfahren*, *Adsorption* und *Ionen-austausch*, ergänzt durch *Sandfiltration* und *biotechnologische Varianten* [56]. Es stellte sich aber heraus, dass die konventionellen Aufbereitungsmethoden für die Entfernung von Se(VI)-Spezies nur wenig bzw. für Se(IV)-Spezies nur mäßig geeignet sind [57], wie im Folgenden kurz dargelegt wird.

### 3.1 Flockung/Fällung

Die am häufigsten verwendeten Flockungsmaterialien sind *Aluminium- und Eisen-Salze*. Cherkinski [58] untersuchte die Möglichkeit der Selenentfernung durch Aluminiumflockungsmittel. Die Studie zeigte, dass bei den eingesetzten Realproben mit Selengehalten von 2 - 10 mg/L nur etwa 50 - 70 % entfernt und so der Grenzwert der amerikanischen Umweltbehörde von 0,01 mg/L für Trinkwasser nicht eingehalten werden konnte.



Logsdon [59] setzte ebenfalls Eisen- und Aluminium-Salze zur Selenentfernung aus Wasserproben des Ohio-Rivers und Brunnenwasser (Ohio; 0,1 mg/L Selen) ein, die allerdings ineffektiv waren. Die beste Entselenierung konnte mit Eisensulfid als Flockungsmittel bei pH 5,5 – 7 erreicht werden.

Wie weitere Studien aus den 70'er Jahren belegen [59 - 60], ist die *Kalkfällung* für die Entselenierung nicht geeignet, da nur eine Abreicherung von Selenaten um durchschnittlich 40 - 50 % im pH-Bereich zwischen 9,0 und 11,5 erreicht wird. Auch Selenite konnten mit diesem Verfahren nur bis zu 46 % bei pH 11,3 beseitigt werden.

### 3.2 Langsamsandfiltration

Linstedt [60] erreichte eine nur 9,5 %-ige Entfernung von Se(IV) aus Abwasser unter Verwendung der Langsamsandfiltration. Carlo [61] setzte Sickerwasser und anaerobe Sandfilter ein, die Se(VI) in Se(IV) überführten. Als Ergebnis wurde eine 97 %-ige Reduzierung des Se-Gehaltes bei einem Fluss von 0.01 - 0.03 m<sup>3</sup>/h erhalten.

### 3.3 Biotechnologische Verfahren

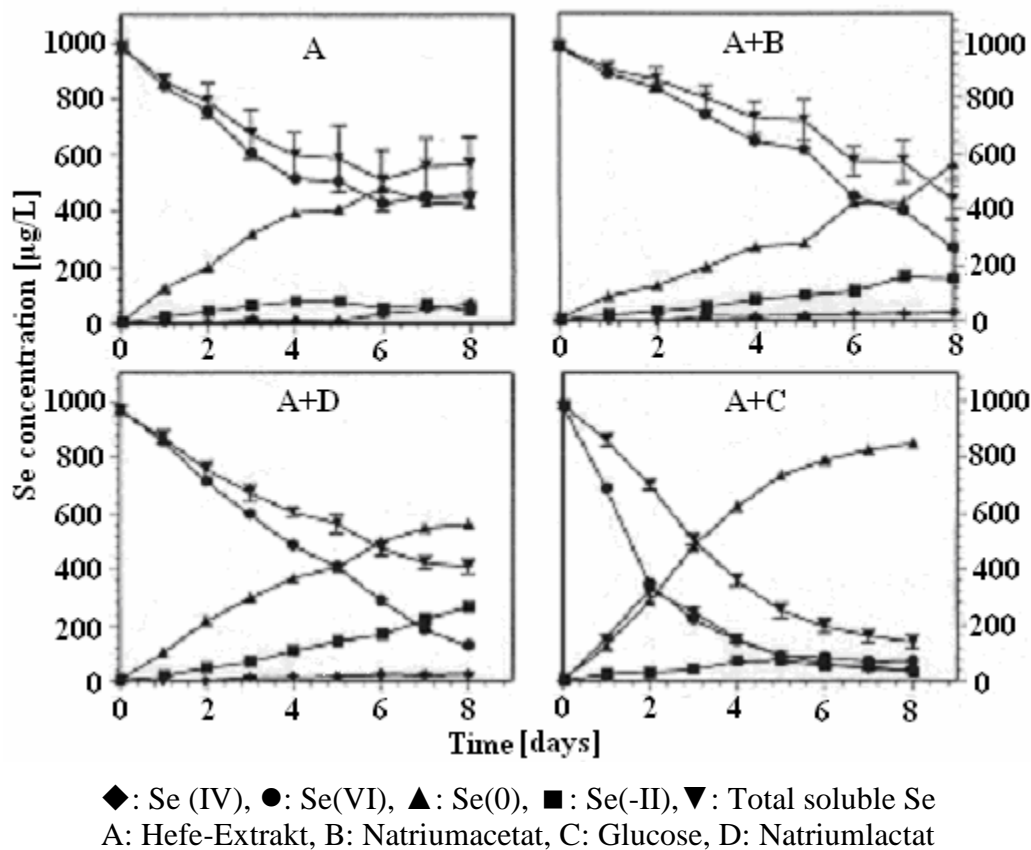
Lien [62] und Jakhar [63] untersuchten die Möglichkeit, durch Bakterien eine Entfernung des Selen aus Teichwasser zu erreichen. Dabei konnten durch *Pseudomonas sp.* - je nach Batch-Bedingungen – eine Selen-Entfernung von 72 - 90 % erreicht werden. Bei diesem biotechnologischen Verfahren werden zunächst Selenate zu Seleniten und eventuell zu Se(II) reduziert, bevor elementares Selen gebildet und aus der Lösung gefällt wird.

Zhang *et al.* [64 - 66] prüften den Einsatz von Reisstroh für die Entselenierung in synthetisierten Wasserproben innerhalb von 5 – 7 Tagen. Dabei konnte eine 93 – 95 %-ige Entselenierung unter folgenden Bedingungen: hohe Konzentration an SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, niedrige Konzentration an Nitrat, pH-Wert 6 – 9 und große Mengen an Reisstroh erreicht werden.

In weiteren Veröffentlichungen von Zhang, Zahir und Frankenberger [67, 68] untersuchten sie das zuvor vom Reisstroh isolierte Bakterium *Enterobacter taylorae* in Bezug auf das Potential zur Selenentfernung. Bei dieser Versuchsreihe dienten synthetisierte und reale Wasserproben mit hohen Salzkonzentrationen und Soja-Zusatz als Ausgangsmaterialien. Dabei konnten in den ersten drei Tagen über 90 % der zugegebenen Selenmenge zu Se(0) und Se(-II) umgesetzt werden. Danach erfolgte die Abnahme nur noch sehr langsam.

Weitere Untersuchungen mit *Enterobacter taylorae* zeigten, dass auch durch die Zugabe von Hefe oder von effektiveren Elektronendonatoren, wie Glucose, Acetat und Lactat das Gesamtergebnis nur geringfügig beeinflusst wurde.

In einer abschließenden Arbeit von Zhang *et al.* [69] wurde für die Bioakkumulation des Selen das Bakterium *Citerbacter freundii* erforscht. Dieses Bakterium konnte von Selen kontaminierten Sedimenten isoliert werden. Zusätzlich wurden neben realen sterilen und unsterilen Wasserproben auch der Einfluss von Elektronendonatoren bzw. Kohlenstoff-Quellen, wie z. B. Hefe-Extrakt, Acetat, Lactat und Glucose und deren Kombination verwendet (Abbildung 16). Die optimalen Bedingungen waren eine Kombination aus Hefe-Extrakt und Glucose. Dadurch konnten 96 % der zudosierten Selenatmenge in sterilen Wasserproben entfernt werden. Bei den unsterilen Wasserproben konnte jedoch nur eine deutlich niedrigere Entselenierung erreicht werden. So betrug nach einem 8-tägigen Versuch, bei ansonsten gleichen Bedingungen, die Selenentfernung 63 – 70 % in sterilen Wasserproben, gegenüber nur 21 – 22 % in unsterilen Wasserproben.



**Abbildung 16: Selenabnahme ohne und mit verschiedenen Kohlenstoff-Quellen [69]**

Die Arbeiten von Zhang *et al.* [64 - 69] und anderen Wissenschaftlern zeigen, dass neben der Reduktion von löslichen Se(VI) zu unlöslichen elementaren Se(0) die weitere Reduktion zu Se(-II)-Verbindungen entscheidend ist. Da diese überwiegend methylierten Selenverbindungen im Gegensatz zum S(0) flüchtig sind und somit die endgültige Entfernung aus dem betroffenen Gewässern erleichtert wird, besteht somit die Gefahr der Rückoxidation des Selen in Wässern zum Selenit bzw. Selenat nicht.

### 3.4 Adsorption

Logsdon *et al.* [59] verwendeten gepulverte *Aktivkohle* für die Entselenierung. Er erreichte nur einen Absorptionsgrad von 4 % für Se(IV) und Se(VI), wofür das negative Oberflächenpotential des Adsorptionsmittels als Ursache angegeben wurde.

Fox und Sorg [70] entwickelten ein kombiniertes System, welches u. a. aus einem Kohlefilter für Chloride, einer Membran (Umkehrosmose) und einem Filter aus granulierter Aktivkohle bestand. Damit erreichten sie eine Entfernung der Se(VI)-Spezies von 94 % und für Se(IV) von 99 %.

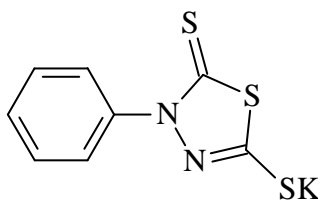
Sorg *et al.* [71] verwendeten *aktiviertes*  $Al_2O_3$ . Mit synthetischen Wasserproben, die bis zu 30 mg/L Selen enthielten, wurden über 90 % des zudosierten Se(IV) und Se(VI) sorbiert. Bei realem Grundwasser mit hohen Härtegraden (Wyoming, Ohio) wurden jedoch weniger gute Trenneffekte beobachtet. Zwar waren für die Selenite Sorptionsgrade zwischen 62 und 88 % erreichbar, jedoch zeigte das Aluminiumoxid für Se(VI) gar keine Affinität mehr. Dieses Verhalten lässt sich durch die sehr hohe Konzentration der in der Grundwasserprobe gelösten Fremdsalze erklären.

### 3.5 Ionenaustauschverfahren

Linstedt [60] untersuchte die Entselenierung von Wasserproben aus Colorado (White Rocks). Dabei wurde ein kationisches Austauscherharz, mit dem nur 0,9 % des Se(IV) entfernt wurden, verwendet. Ein in Serie geschalteter anionischer Austauscher führte zu einer Entfernung des Selen bis zu 99,7 %.

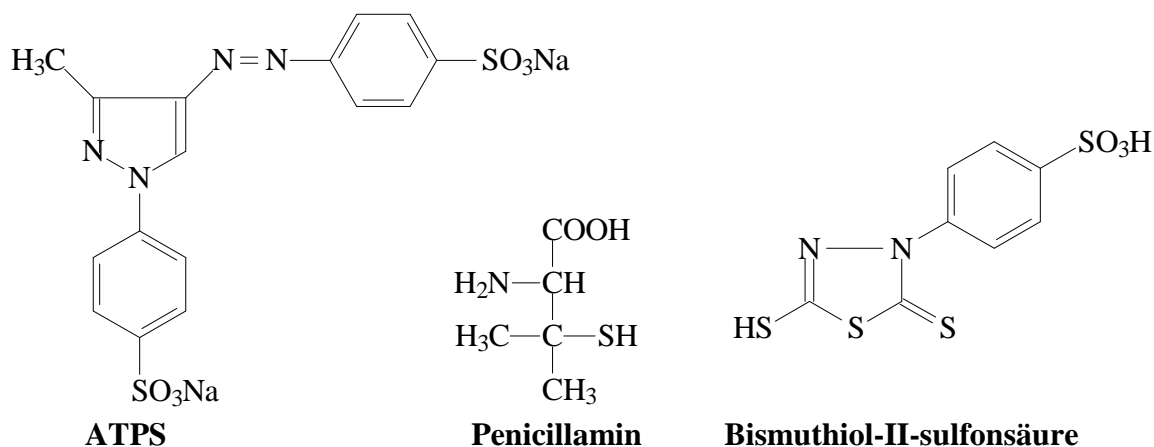
Sorg und Logsdon [72] entwickelten einen effektiven Austauscherprozess für die Se(IV)- und Se(VI)-Spezies. Als synthetische Probe wurde destilliertes Wasser mit 0,1 mg/L Se(IV) oder Se(VI) versetzt. Auch hier wurde die Probelösung zunächst durch ein kationisches Harz und anschließend durch ein anionisches Harz geschickt. Dadurch konnten mehr als 98 % des Selen entfernt werden.

Nakayama [73] verwendete für die selektive Entfernung von Se(IV) den Bismuthiol-II - modifizierten Anionenaustauscher Amberlite IRA-400 (Abbildung 17).



**Abbildung 17: Struktur des Bismuthiol II**

Die Entfernung des Se(IV) erfolgte am effektivsten  $\text{pH} < 2$  mit einer Kapazität von 3,3 mmol/g trockenes Harz. Dagegen wird Se(VI) nicht sorbiert. Anwendungen des chelatbildenden Harzes, das eine teilweise Desorption des Selens mit sauren (Salpetersäure) und koordinativ wirkenden Reagenzien erlaubt, liegt aber ausschließlich in der analytischen Chemie. Ähnlich sind die Arbeiten von Tanaka [74] zu bewerten, der ebenfalls verschiedene Reagenzien, die sehr stabile Selentrisulfide mit Se(IV) bilden können (Abbildung 18), durch Ionenpaarbindung an Anionenaustauschern fixierte. Dabei wurden wiederum nur Se(IV)-Spezies aus den synthetischen Probelösungen entfernt.



**Abbildung 18: Anionenaustauscherharze**

Auch hier wurden ähnliche Ergebnisse wie von Nakayama [73], Chikuma [75] und Kamaya *et al.* [76] mit Bismuthiol-II-modifizierten Polymeren erreicht. Baes *et al.* [77] verglichen in ihrer Studie die Kapazitätswerte von Amin-modifizierten Kokosfasern mit denen des herkömmlichen, stark basischen Harzes Amberlite IRA-900 ( $\text{Cl}^-$ -Form). Die Amin-modifizierten Kokosfasern besitzen als funktionelle Gruppen sekundäre und tertiäre Amine im Unterschied zu IRA-900, welches über quartäre Aminfunktionen verfügt.

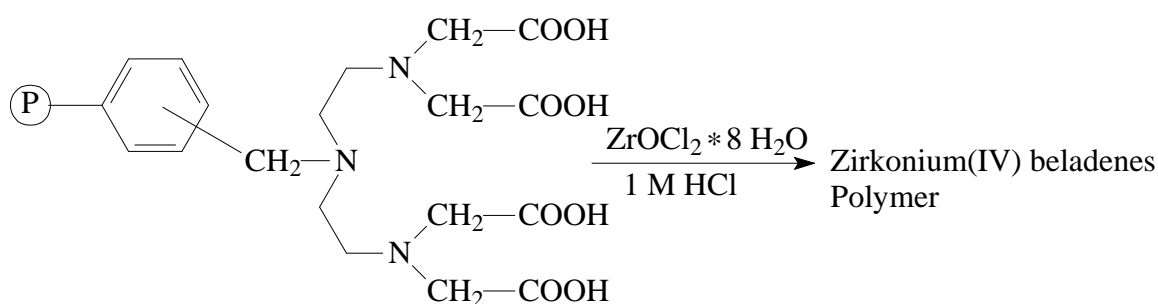
Es zeigte sich, dass IRA-900 eine höhere Kapazität für Nitrat, Se(IV), As(V) und Cr(VI) verfügt. Für die Selektivität der modifizierten Kokosfaser und IRA-900 wurden die folgenden Abstufungen erhalten [77]:

modifizierte Kokosfaser:  $\text{CrO}_4^{2-} > \text{SeO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{H}_2\text{AsO}_4^- > \text{Cl}^-$

IRA-900:  $\text{CrO}_4^{2-} > \text{SeO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{H}_2\text{AsO}_4^-$

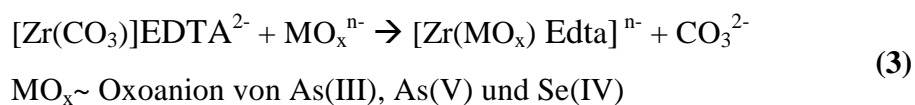
Die erhaltenen Resultate weisen darauf hin, dass die modifizierten Naturfasern eine Alternative zu kommerziellen Ionenaustauschharzen darstellen und prinzipiell für die Abtrennung ionischer Wasserinhaltsstoffe aus Wässern einsetzbar sind.

Suzuki *et al.* [78] verwendeten zur Untersuchung für die Sorptionsversuche von Oxoanionen des Arsens (III/V) und Sells (IV/VI) ein makroporöses Harz, an dem Zirkonium-Diethylentriamin-Komplexe immobilisiert war. Zusätzlich untersuchten sie die Absorbierbarkeit des freien Komplexes und den Einfluss von gewöhnlichen Fremdionen  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  bei der Sorption. Es zeigte sich, dass das modifizierte Zirkonium-Polymer im Unterschied zum Ausgangspolymer (Schema 5) die angebotenen Selen IV- und Arsen (III, V)-Spezies in einem weitaus größeren pH-Bereich sorbieren und stärker binden bzw. komplexieren konnten.



**Schema 5: Umsetzung vom Diethylentriamintetraessigsäure- zum Zirkonium(IV)-Polymer [78]**

Zudem verliefen die Adsorptionen dieser Oxoanionen im Gegensatz zu dem Se(VI)-Ionenaustausch über einen Ligandenaustausch, wobei die Koordination der Oxoanionen direkt am Zr(IV) erfolgte. Diese unterschiedlichen Austauschmechanismen wurden zusätzlich durch die Verwendung einer Modellverbindung des freien Zirkoniumkomplexes und NMR-Studien bestätigt. Für die Sorption von As(III), As(V) und Se(IV) ergab sich somit folgende Reaktionsgleichung [78]:

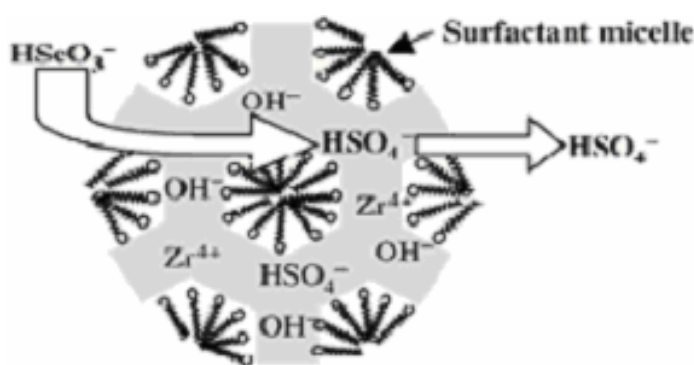


Die Beeinflussung der Fremdionen Acetat, Chlorid, Nitrat und Sulfat trat nur geringfügig erst bei einer Konzentration über das 100-fache der eingesetzten Se(VI) und As(III), As(V) Menge auf. Jedoch wurde bei den Se(VI)-Spezies - vermutlich infolge Absorption durch Ionenaustausch - eine höhere Beeinflussung beobachtet. Eine Regeneration des modifizierten Zirkonium-Harzes war mit einer 1 mol/L Natronlauge möglich, wobei es zu keiner nennenswerten Entfernung bzw. Zerstörung des gebundenen Zirkoniumkomplexes kam. Über eine technische Anwendung der Harze wurden aber keine Literaturhinweise gefunden.

Abschließend ist zu erwähnen, dass auch mit Zirkonium oberflächen aktivierten Mizellen Se- und As-Spezies extrahierbar sind (s. Anhang) [79, 80].

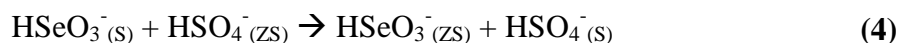
Ein alternative Methode Arsen und Selen aus Wässern zu extrahieren benutzt, wie schon im Kapitel 3.5 Zirkoniumionen modifizierte Oberflächen, jedoch sind sie im Gegensatz zu Schema 5 beschriebenen Ionenaustauscher an aktivierte Mizellen gebunden.

Die Zirkonium-Sulfat oberflächenaktivierte Mizellen (Abbildung 19) mit Mesostruktur (ZS) der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{Zr}(\text{HSO}_4)_2 \cdot (\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{N})_{0,5}(\text{OH})_{3,5} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wurde für die Entfernung des in der Natur am häufigsten und gegenüber Se(VI) toxischeren Se(IV) von Takada *et al.* [79, 80] verwendet.



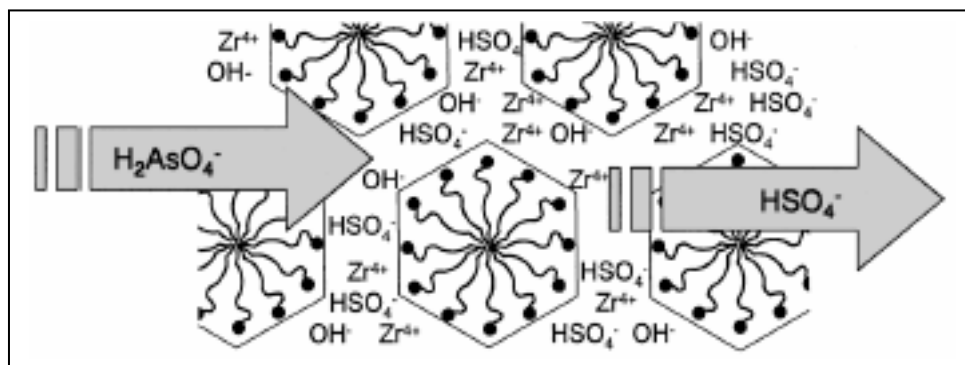
**Abbildung 19: Zirkonium Sulfat Mizell (ZS) für Se(IV/VI) [79, 80]**

Das hexagonale, mesostrukturierte Zirkonium Sulfat Mizell (ZS) besitzt eine regelmäßige Anordnung von Oberflächenaktiven Mizellen und in den Wänden Sulfationen ( $\text{HSO}_4^-$ ). Diese Sulfationen konnten für den Ionenaustausch mit anderen Anionen in wässriger Lösung erfolgreich eingesetzt werden. In den durchgeführten Untersuchungen wurden nur Wasserproben die ausschließlich Selenit-Ionen besaßen verwendet. Das Mizell erreichte in einem pH-Bereich von 4 – 6 die höchste Sorption (1:1). In diesem pH-Bereich liegt das Selen überwiegend als monovalentes Anion ( $\text{HSeO}_3^-$ ) vor, die für die maximale erreichbare Sorption (1:1) entscheidend war. Für den Ionenaustausch ergab sich daher folgende Reaktionsgleichung:



S~ Spezies in wässriger Lösung    ZS~ Spezies im Mizell

Zusätzlich konnte mit diesem Mizell die in der Natur am häufigsten vorkommende As(V)-Spezies aus wässrigen Lösungen entfernt werden, wie die Sorptionsuntersuchungen von Iwamoto *et al.* [79, 80] zeigten.



**Abbildung 20: Zirkonium Sulfat Mizell (ZS) für As(III/V) [79, 80]**

Auch hierbei erfolgte die Entfernung der As(V)-Spezies durch Ionenaustausch. Jedoch verlief die Austauschreaktion etwas anders. Die As(V)-Spezies wurden als  $\text{AsO}_4^{3-}$  in das Mizell eingeführt und zusätzlich Hydroxidionen freigesetzt. Der Grund, weshalb dieser Unterschied zwischen den Austauschmechanismen von Se(IV) und As(V) besteht muss noch geklärt werden. Auch bei dem Mizell wurde, wie beim Zirkonium modifiziertem Polymer, nur eine geringe Abreicherung des Zirkoniums im Auslauf detektiert.

Wie in den vorhergehenden Kapiteln 2.6 und 3.5 dargelegt, sind die bisher entwickelten Ionenaustauscherharze nur eingeschränkt in der Lage, As- und Se-Spezies aus Wässern abzureichern. Zum Beispiel erfordert die Verwendung stark basischer Harze eine entsprechende pH-Konditionierung der Feed-Lösungen, um simultan Arsenate und Arsenite anreichern zu können [81 - 85].

Die Literatur-Auswertung lässt deutlich werden, dass die gezielte Synthese selektiver komplex- oder chelatbildender Harze eine Orientierung nach dem HSAB-Konzept nach Pearson (Hard and Soft Lewis Acid and Basis) erfordert. Danach ist zu erwarten, dass besonders koordinationsfähige funktionelle Gruppen mit „weichen“ S-Donatoratomen zur chemisorptiven Bindung von As und Se geeignet sein sollten. Allerdings reagieren immobilisierte S, N-kordinierenden Funktionalitäten in der Regel über Thiolgruppen, die eine ausgeprägte Tendenz zu Redoxreaktionen mit As- und Se-Spezies aufweisen. Dadurch kann sowohl eine vollständige Elution dieser Spezies als auch eine Regenerierung des entsprechenden Harzes unter Erhalt der funktionellen Gruppen erschwert bzw. unmöglich werden.

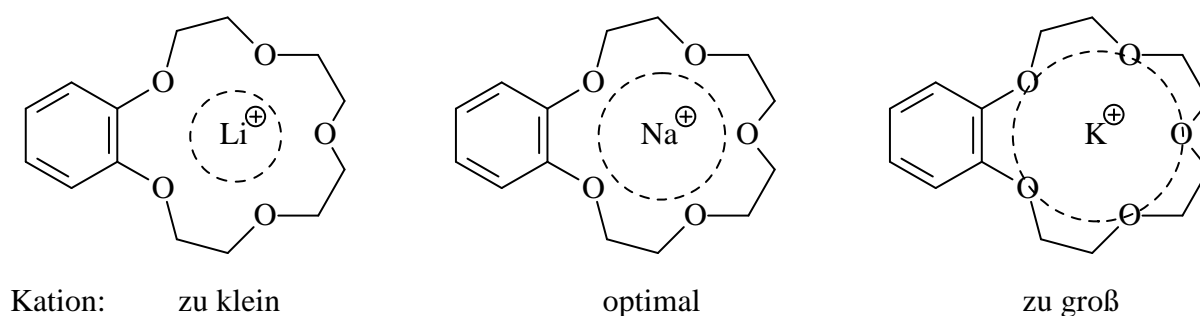
Daher wurde ein alternatives Strukturkonzept für funktionelle Gruppen entwickelt und dieses präparativ umgesetzt. Die Eignung der synthetisierten reaktiven Polymere zur effektiven Sorption von Arsen und Selen aus wässrigen Lösungen wurde anschließend untersucht.

## 4 Entwicklung eines Strukturkonzeptes für As- und Se-selektive funktionelle Gruppen

Das hier vorgestellte alternative Strukturkonzept nutzt ebenfalls die Koordinationsfähigkeit des „weichen“ Schwefels, jedoch unter Verzicht auf Thiolgruppen. Stattdessen wird der Schwefel entweder mit einer Spacer-Funktion als Thioether-Brücke oder innerhalb eines oder mehrerer heterozyklischen Ringe in das reaktive System eingebaut.

### 4.1 Heterozyklische Ringe

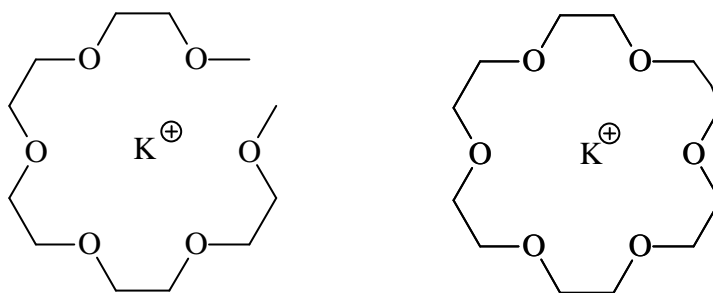
Makrozyklische Polyether (Kronenetherverbindungen) besitzen die Tendenz, mit Alkalimetallsalzen und Salzen mit ähnlichen Kationen Komplexe zu bilden. Derartige Komplexe werden durch die nichtgerichteten Coulomb-Kräfte zwischen dem Kation und den negativ polarisierten Ethergruppen (-C-O-) zusammen gehalten. Die Stabilität dieser Komplexe hängt hauptsächlich von der Ladungsdichte des Kations, Solvationsstärke des Mediums und die sterische Anpassung des Metallions bzw. Kations in das zyklische Polyethersystem (Abbildung 21) [86].



**Abbildung 21: Komplexbildung eines Kations durch Makrozyklen: optimale Größenverhältnisse Ionenradius : Ringgröße**

Auch entropische Effekte beeinflussen die Stärke der Wechselwirkungen zwischen den Metallionen und Polyether-Liganden. Aus diesem Grund kann der in Abbildung 22 dargestellte Kronenether das Kaliumion um vier Größenordnungen stärker binden als sein azyklisches Analogon. Da nach der Assoziation des azyklischen Polyethers die konformative Freiheit gegenüber der freien unkomplexierten Form (freie Rotation um 15  $\sigma$ -Bindungen) erheblich eingeschränkt wird. Der zyklische Ligand besitzt im Gegensatz zu seinem azyklischen Analogon auch in freier Form viel weniger konformative Freiheit. Daher wird für die Komplexbildung, obwohl immer noch entropisch ungünstig, viel weniger Energie aufgewendet [86, 87].

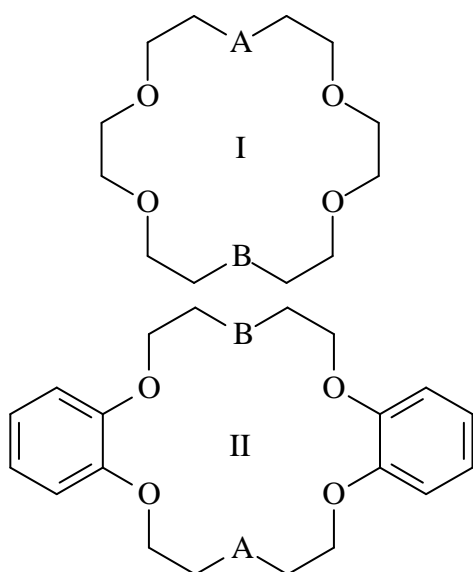




Komplexierungsenergie (E):  $E_{\text{offen}} > E_{\text{geschlossen}}$

**Abbildung 22: Entropischer Effekt bei der Komplexierung des Kaliumkations [86]**

Neben den gewöhnlichen zyklischen Polyethern existieren andere, in denen der Sauerstoff gegen Schwefel- oder Stickstoffatome bzw. -NH oder -NR vollständig oder nur teilweise ausgetauscht ist (Abbildung 23). Vergleichende Untersuchungen mit diesen Liganden zeigen, dass die Komplexierung mit Alkali- und Erdalkaliionen mit S-haltigen Polyethern stark herabgesetzt wird. Im Unterschied dazu wird die Komplexbildung mit Silberionen entweder verstärkt oder gar nicht beeinflusst. Ähnliche Effekte treten unter anderem bei den -NH oder -NR haltigen zyklischen Polyethern auf. Die Bildung des Komplexes mit Silberionen wird erleichtert (Abbildung 23, Tabelle), wobei nicht Coulomb-Kräfte die Hauptrolle sind, sondern kovalente Bindungen, was entsprechende Untersuchungen von Silberionen-Komplexen mit Aminen und anderen Stickstoffverbindungen ergaben [86].



Typ-Nr.	A	B	$^1\log K_1 \text{ Ag}^+$	$^2\log K_1 \text{ Ag}^+$
I	O	O	6,1	1,6
II	O	O	5,0	-
II	NR	O	4,1	-
I	NH	O	3,9	3,3
II	NH	O	3,2	-
I	NH	NH	2,0	7,8
II	NH	NH	1,6	-

<sup>1</sup>Lösungsmittel: CH<sub>3</sub>OH

<sup>2</sup>Lösungsmittel: H<sub>2</sub>O

P: heterozyklischer Ether

**Abbildung 23: Komplexierungsverhalten von heterozyklischen Ethern [86]**

Die unterschiedliche Bereitschaft der S, N oder P-haltigen Liganden mit Metall- oder Übergangsmetallionen Komplexe zu bilden, hängt mit ihrer  $\pi$ -Acidität zusammen. Die Thioether besitzen nur eine geringe  $\pi$ -Acidität, die zwischen Aminen und Phosphinen liegt. Daher werden Metallionen mit niedrigen Oxidationsstufen von den Thioethern stärker stabilisiert als von den Aminen, jedoch schwächer als von Phosphinen, und sie bilden Komplexe mit ungewöhnlicher Reaktivität. Diese ungewöhnliche Eigenschaft spielt eine wichtige Rolle in biologischen Systemen, wie bei *d*-Biotin (Tetrahydrothiophen), den blauen Kupfer-Proteinen Plastocyanin und Azurin (Methionin). Die Möglichkeit, neue homogene Katalysatoren zu entwickeln, hängt davon ab, ob Thioether die elektronische Struktur der Metallionen beeinflussen können. Die Darstellung von zyklischen Thioethern mit unterschiedlichen Metallzentren, in welchen die Koordinationseigenschaften des Liganden nicht mit der stereochemischen Bevorzugung von dem Metall übereinstimmt, führte zu einem besseren Verständnis der Cu-S Wechselwirkungen und der daraus folgenden biologischen Aktivität. In den Kupfer - Proteinen und Modellverbindungen ist die Koordinationsgeometrie bei Cu(II) stark gespannt (*entatic state*), wobei der Eintritt des Cu(II)/(I)-Paares mit einem positiven Potential erfolgt und nur das Cu(I) stabilisiert wird. Die Fähigkeit der zyklischen Thioether ihre Koordinationseigenschaften auf das Metall abzustimmen, ist für diese Liganden charakteristisch [87 - 89].

Die Thioether besitzen generell schlechte Donor-Eigenschaften, daher nimmt die Koordinationsmöglichkeit mit Übergangsmetallionen von  $R_3P$  über  $R_2S$  nach  $RCl$  ab ( $R$ : Alkylrest). Diese Reihenfolge lässt sich zum Teil über die nichtbindenden bzw. freien Elektronenpaare des Donor-Atoms erklären. So besitzt das tertiäre Phosphoratom nach der Komplexbildung kein freies Elektronenpaar, dagegen  $R_2S$  ein und  $RCl$  zwei Paare. Der Abstoßungsterm zwischen den freien Elektronenpaaren des Liganden und den Elektronen des Zentralmetallatoms oder -ions nimmt in derselben Reihenfolge zu ( $R_3P-M < R_2S-M < RCl-M$ ) und die Stabilität des Komplexes ab. Die tertiären Phosphine besitzen gute  $\pi$ -Akzeptor-Eigenschaften und koordinieren mit dem Metallatom/-ion über eine  $\sigma$ -Donor- ( $P-M$ ) und eine  $\pi$ -Akzeptor-Rückbindung. Bei den Thioethern ist das Koordinationsverhalten etwas komplizierter (Abbildung 24), während ein freies Elektronenpaar für die  $\sigma$ -Hinbindung zum Metall beteiligt ist ( $sp^3$ -Hybridisierung für S) kann das zweite freie Elektronenpaar eine  $\pi$ -Hinbindung zum Metall ausbilden [88 - 90].

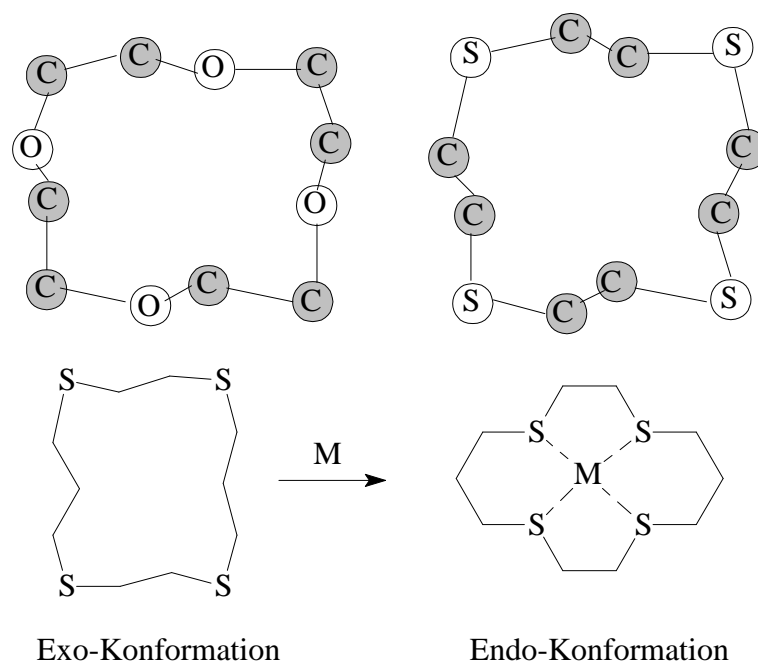


**Abbildung 24: Metall-Thioether Bindung mit  $S\sim sp^3$ -Hybridisierung [88]**

Außerdem besitzt das Schwefelatom leere  $\sigma^*$ -Orbitale, wodurch es bei geeigneter Symmetrie und Energie auch  $\pi$ -Akzeptor Eigenschaft besitzt. Daher sind die Thioether [88] imstande, als  $\pi$ -Akzeptor oder  $\pi$ -Donor zu wirken. Orpen und Connelly [88 - 90] geben aufgrund von strukturellen Daten an, dass an einer Rückbindung  $PX_3$   $\sigma^*$ -Orbital (X-Substituent von P) M-P  $\pi$ -Bindung beteiligt sind.

## 4.2 Komplexierungsverhalten der Thioether

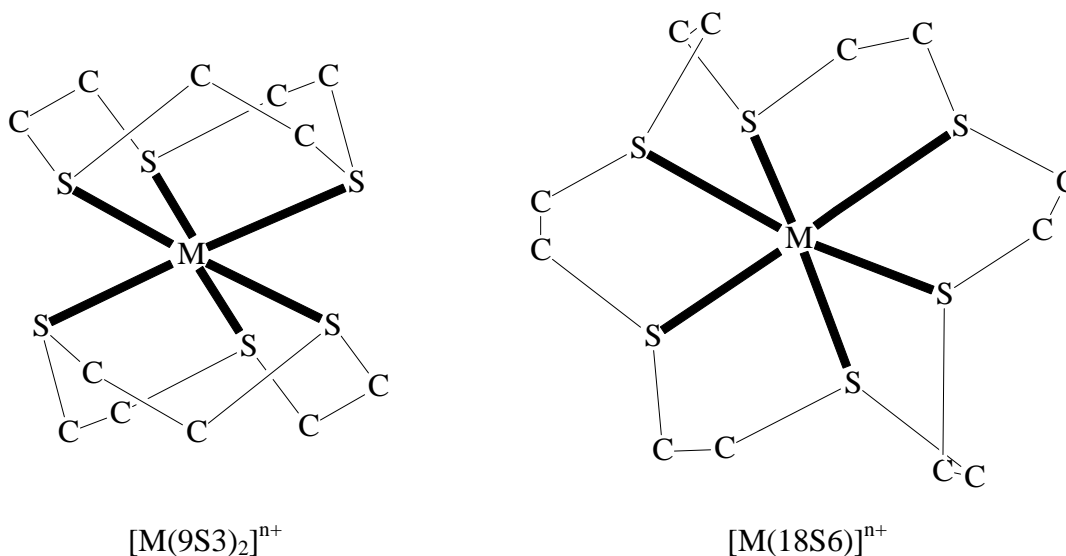
Die Koordinationschemie von Thioethern [88, 91] erlebte in den 90'er Jahren eine Renaissance. Da sie mit einer großen Anzahl von Übergangsmetallen stabile Komplexe bilden können, besteht die Möglichkeit, die Eigenschaften der M-S-Bindung in Abhängigkeit von dem Metall, der Oxidationsstufe und Koordinationsgeometrie zu untersuchen. Die Verwendung von zyklischen Thioethern hängt, wie bereits in den Kapiteln 4.1 beschrieben, mit dem thermodynamischen makrozyklischen Effekt zusammen. Dadurch werden stabilere Komplexe gebildet als mit den entsprechenden offenkettigen Thioethern. Dieser Effekt ist jedoch in bestimmten Thioethern durch die Reorganisation teilweise stark vermindert. Zum Beispiel nehmen die zyklischen Thioether 14S4 und 18S6 eine Konformation ein, bei der die freien Elektronenpaare des Schwefels direkt aus dem Ring zeigen. Für die Symmetrie des Komplexes bedeutet dies, dass die Thioether-Donatoren *exo* zum Ring binden und daher zwei Metallfragmente überbrücken, wie z. B. in den Komplexen  $[Cl_2Hg(14S4)HgCl_2]$  und  $[Cl_5Nb(14S4)NbCl_5]$ . Die letzte Verbindung ist zudem außergewöhnlich, da der zyklische Thioether an einem Übergangsmetall mit hoher Oxidationsstufe gebunden ist. Für die Entstehung von endo-Komplexen mit 14S4 wird eine Umoorientierung des freien Liganden (Abbildung 25) von der *exo*- zu der *endo*-Konformation, wie bei  $[Ni(14S4)]^{2+}$ .



**Abbildung 25: Änderung der Koordinationsgeometrie von der *exo*- in die *endo*-Konformation bei 14S4 Liganden [88]**

Im Unterschied dazu erfordert der 9S3-Ligand keine Umorientierung für eine faciale Bindung mit dem Metallion, da dieser bereits vororientiert ist. Aus diesem Grund wird dieser Ligand sowie sein N-Analogon 9N3 und  $\text{Me}_3\text{9N3}$  für Koordinationsuntersuchungen überwiegend eingesetzt [88, 91].

Die Aussage, dass weiche Übergangsmetallionen von weichen zyklischen Thioethern und harte Hauptgruppenionen (Ia/IIa) von harten zyklischen Oxyethern entsprechend dem HSAB-Konzept komplexiert werden, ist in vielen Arbeiten eindrucksvoll dargelegt. Edingburgh [88 - 92] konnte eine Reihe von stabilen zyklischen Thioether-Komplexen mit den Metallen der Platingruppe sowie mit den Metallionen aus der zweiten und dritten Reihe darstellen. Ein Vergleich der Liganden 9S3 und dem N-Analogon ergab, dass sie annähernd die gleiche Ligandenfeldstärke ( $10 Dq$ ), jedoch unterschiedliche Werte für den Racah-Parameter besitzen. Anhand dieses Parameters ergibt sich für die M-S-Bindung ein höherer kovalenter Anteil als für die M-N-Bindung, welche überdies für die Bildung von low-spin-Komplexen (9S3) mit den Übergangsmetallen der ersten Reihe verantwortlich ist. Auch bei den Komplexen  $[\text{Co}(\text{18S6})]^{2+}$  und  $[\text{Co}(\text{9S3})_2]^{2+}$  (Abbildung 26) handelt es sich im Gegensatz zu  $[\text{Co}(\text{NH}_6)]^{2+}$  um low-spin-Komplexe, obwohl auch bei diesem Beispiel die Feldstärke dieser Liganden ungefähr gleich groß ist [88, 92].



**Abbildung 26: Thioether-Komplexe  $[M(9S3)_2]^{n+}$  und  $[M(18S6)]^{n+}$  [92]**

Dieser Unterschied kann auf zwei Wegen erklärt werden. Zum ersten kann der low-spin-Zustand von der makrozyklischen Einengung des Metallions resultieren, wobei  $\Delta$  zunimmt und eine Spinpaarung auslöst. Andernfalls kann dieser Zustand durch den elektronischen Effekt der Thioether bei der Koordinierung zustande kommen. Um diesen Sachverhalt zu klären, wurde ein Cobalt-Komplex mit linearen Thioethern (2, 5, 8-Trithiononan) synthetisiert. Da auch dieser Komplex einen low-spin-Zustand besitzt, ist auszuschließen, dass die Kronenthioether einen speziellen Effekt auf den Zustand besitzt. Die Koordination von sechs Thioether-Funktionen (offenkettig oder zyklisch) um das Metallzentrum führt offenbar nicht zu einer Spinpaarung, die durch ein starkes Ligandenfeld hervorgerufen werden kann, sondern eher durch eine Senkung der Spinpaarungsenergie zu low-spin-Komplexen. Das Paradoxon, dass low-spin-Komplexe von relativ schwachen Liganden gebildet werden, lässt sich durch die Delokalisation der  $t_{2g}$  Elektronendichte auf den Liganden, vermutlich in den S-C  $\sigma^*$ -Orbitalen, erklären. Diese Delokalisation reduziert die Elektron-Elektron Abstoßungskräfte und dadurch die Spinpaarungsenergie von den  $t_{2g}$ -Elektronen. Letztlich lässt sich der low-spin-Zustand von der  $\pi$ -Acidität der Thioether ableiten.

Die faszinierende Eigenschaft der Thioether, niedrige Oxidationsstufen von Metallen zu stabilisieren, wird verständlich, wenn man das elektrochemische Verhalten der erwähnten Komplexe betrachtet. So erfolgt eine Oxidation der Komplexe  $[Co(18S6)]^{2+}$ ,  $[Co(ttn)_2]^{2+}$ ,  $[Co(9S3)]^{2+}$  bei +844mV, +864, +680mV während  $[Co(9N3)]^{2+}$  eine reversible Oxidation bei -410mV zeigt [88, 89, 92].

### 4.3 Extraktive Eigenschaften freier und polymergebundenen Thioether

Das Komplexierungsverhalten von Trithianderivaten gegenüber Silberionen wurde in der Arbeit von Edma *et al.* [93] untersucht. Bei diesen Trithianderivaten handelte es sich u. a. um disubstituierte Benzyle. Auch bei diesen Untersuchungen wurden keine fixierten, d. h. harzgebundenen Trithianderivate eingesetzt.

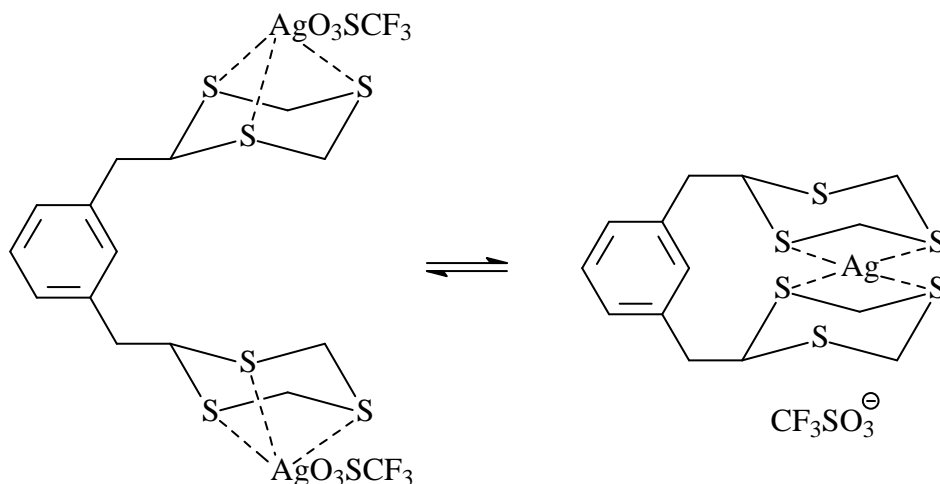


Abbildung 27: Komplexierung von Silberionen mit Trithianderivaten [93]

Wie in der Abbildung 27 dargelegt, werden bei bifunktionalen Strukturen durch die Nähe der schwefelhaltigen Substituenten in *meta*-Position die Anzahl der zur Koordination befähigten Schwefelatome verdoppelt. Auf diese Weise änderte sich in Analogie zu makrozyklischen Systemen das Koordinationsverhalten drastisch, wodurch höhere Selektivitäten und Sorptionsausbeuten - polymergebundenen Makrozyklen - erreicht wurden.

So verwendeten Yamashita *et al.* [94] neben den polymerisierten Thiokronenethern 6-(4'-Vinylbenzyloxy)-1, 4, 8, 11-tetrathiazyklotetradekan (S14S4) und 9-(4'-Vinylbenzyloxy)-1, 4, 7, 14, 17-hexathiaieicosan (S20S6) (Abbildung 28) auch die Copolymerisationsprodukte von diesen S-Heterozyklen mit dem hydrophoben Styrol und den hydrophilen *N*-Vinylpyrrolidin für die Sorptionsuntersuchungen mit Schwermetallionen (Hg(II), Ag(I), Cu(II), Ni(II), Cd(II)).

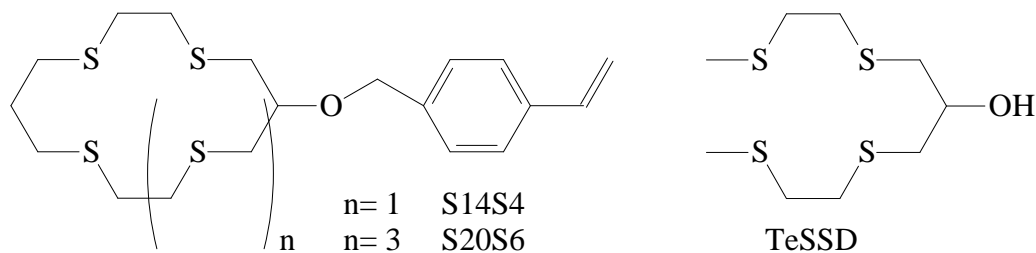
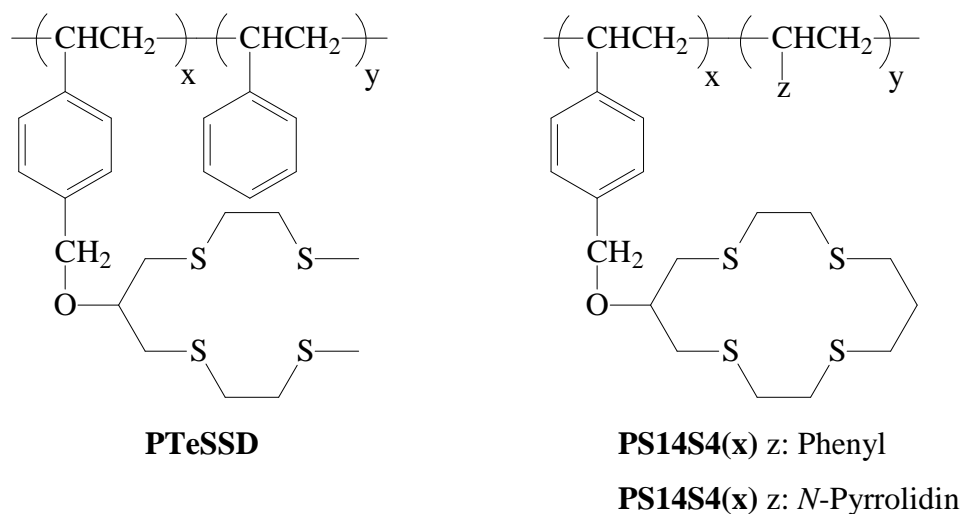


Abbildung 28: Eingesetzte zyklische und azyklische S-Monomere [94]

Zusätzlich wurde noch ein offener Tetrathioether (TeSSD), welcher auch mit Styrol und *N*-Vinylpyrrolidin copolymerisiert wurde, eingesetzt (Abbildung 29).



x: Anzahl Monomere S-Heterozyklen

y: Anzahl Monomere Styrol oder *N*-Vinylpyrrolidin

z: Phenyl oder *N*-Pyrrolidinrest

**Abbildung 29: Resultierende Copolymerisate aus zyklische und azyklische S-Monomere mit Styrol oder *N*-Vinylpyrrolidin [94]**

Die Studien ergaben, dass alle Polymere nur eine Affinität zu den schwachen Lewis-Säuren Ag(I) und Hg(II) besitzen. Dagegen konnte nur eine geringfügige Sorption von Cu(II), Ni(II) und Cd(II) beobachtet werden (Tabelle 4). Außerdem war kein makroskopischer Effekt bzw. Unterschied zwischen den zyklischen und azyklischen S-Heterozyklen erkennbar.

**Tabelle 4: Sorption von Schwermetallen im Zweiphasensystem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O [94]**  
(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-gequollenes Polymer)

Polymer (Abb. 28)	Hg(II) [%]	Ag(I) [%]	Cu(II) [%]	Ni(II) [%]	Cd(II) [%]
<b>HomoPS14S4</b>	<b>48</b>	<b>39</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
<b>HomoPS20S6<sup>2</sup></b>	<b>65</b>	<b>54</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>0</b>
<b>HomoPTesSD</b>	<b>62</b>	<b>68</b>	<b>1</b>	<b>0</b>	<b>0</b>

Sorptionsbedingungen: Zweiphasensystem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O; 2 h bei RT gerührt,

Konzentration Metallionen: 2,5x10<sup>-5</sup> mol/5 mL H<sub>2</sub>O

Konzentration Schwefel im modifizierten Polymer: 1,0x10<sup>-4</sup> mol/5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Im Gegensatz zu den Copolymerisationsprodukten von Styrol mit den S-Heterozyklen können die *N*-Vinylpyrrolidin-analogen Polymere im Einphasensystem eingesetzt werden. Durch die bei der Polymerisation mit *N*-Vinylpyrrolidin mit den S-Heterozyklen wird die Hydrophilie

im Vergleich mit den Styrol Analogen Polymeren stark erhöht, wodurch eine verbesserte bzw. effektivere Sorption erfolgt (Tabelle 5).

**Tabelle 5: Sorption von Schwermetallen im Einphasensystem: H<sub>2</sub>O [94]**

Polymer	Hg(II)	Ag(I)	Cu(II)
PS14S4(40)	1	1	0
PS14S4(10)	0	1	0
PS14S4(26)-NVP	-	51	-

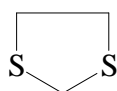
Sorptionsbedingungen: Einphasensystem H<sub>2</sub>O; 2 h bei RT gerührt;

Konzentration Metallionen:  $2,5 \times 10^{-5}$  mol/5 mL H<sub>2</sub>O

Konzentration Schwefel im Polymer:  $2,5 \times 10^{-5}$  mol/5 mL H<sub>2</sub>O.

Da der Schwefel im Thiokronenether eine schwächere Base ist als der Sauerstoff im Kronenether und der Stickstoff im Azakronenether, bevorzugt dieser nach dem HSAB-Konzept schwache Lewis-Säuren Ag(I)- und Hg(II)-Ionen und keine harten Lewis-Säuren wie z. B. Proton und Alkalimetallionen.

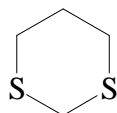
Außerdem sind in diesem Zusammenhang S-haltige Makrozyklen (**1** – **4**) zu nennen [95, 96], die HSAB-konform die zu erwartenden koordinativen Charakteristika zeigen, so dass die Auswahl auf die in Abbildung 30 dargestellten S-Heterozyklen, als Teil der Leitstrukturen für die eigenen Syntheseplannungen, fiel.



**1**

Dithiolan

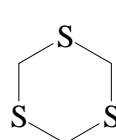
1, 3-Dithiozyklopentan



**2**

Dithian

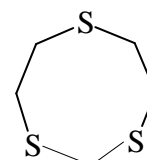
1, 3-Dithiozyklohexan



**3**

Trithian

1, 3, 5-Trithiozyklohexan / -zyklooctan



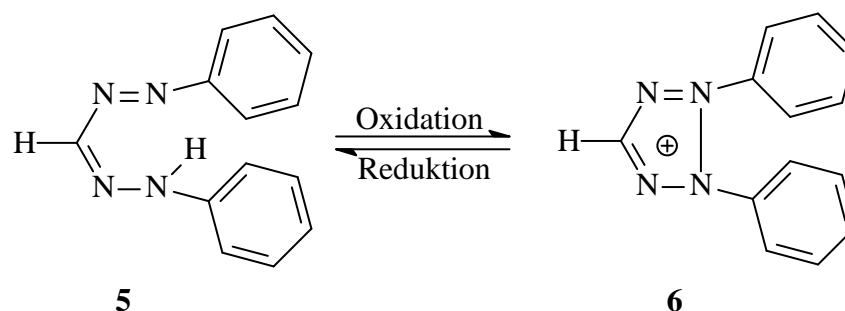
**4**

**Abbildung 30: S-Heterozyklen**



#### 4.4 Entwicklung der Leitstrukturen: Tetrazoliumsalze mit S-Heterozyklen

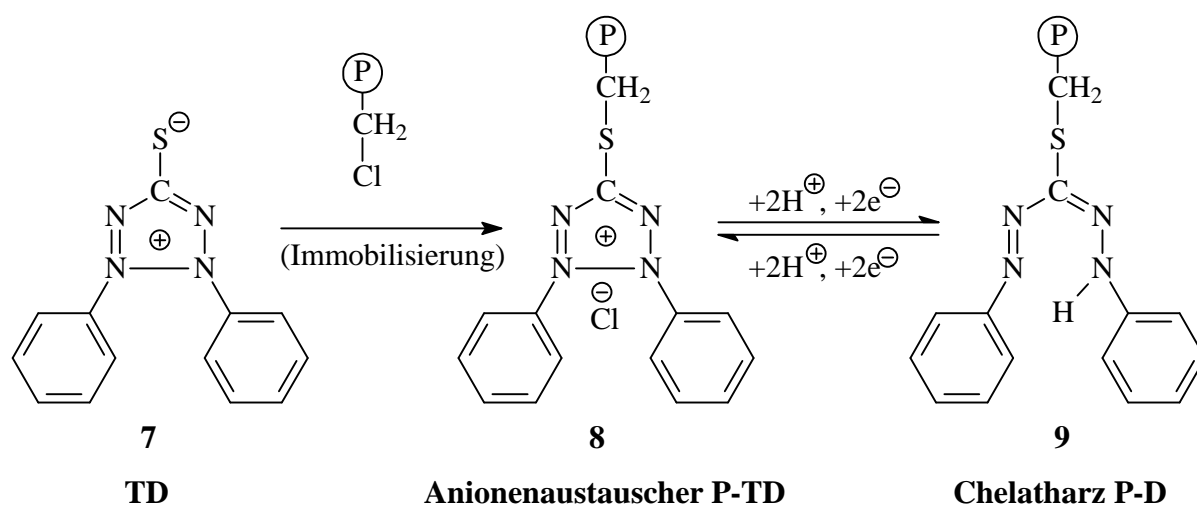
Zu den funktionellen Gruppen, die S- (und N-) Donatoren in derartiger Funktionalität enthalten können, zählen Formazane (**5**) und Tetrazoliumsalze (**6**), die ein reversibles Redoxsystem bilden (Schema 6). Beide Stoffklassen stehen somit in enger strukturemischer Beziehung und sind dadurch in ähnlicher Weise präparativ zugänglich.



**Schema 6: Grundstruktur von Formazanen und Tetrazoliumkationen**

Die Auswahl des trägergebundenen Redoxsystems Formazan/Tetrazolium ergab sich u. a. aus den Arbeiten von Grote *et al.* [97 – 102], Beauvais [96], Katritzky [103] und weiteren Wissenschaftlern [104 - 106]. Darin wurden freie und immobilisierte Tetrazolium-Derivate zur Sorption von Schwermetallionen und Se-Spezies erfolgreich eingesetzt.

Als besonders aussichtsreich für selektive Trennoperationen im analytischen und technischen Maßstab haben sich bislang die im Arbeitskreis von M. Grote erstmalig entwickelten Ionenaustauscher vom P-TD-Typ (**8**) (Tetrazolium-Funktionalität) und chelatbildende Harze vom P-D-Typ (**9**) (Formazan-Funktionalität) herausgestellt (Schema 7).



(P) = polymere Matrix; TD = Dehydrodithizon; D = Dithizon

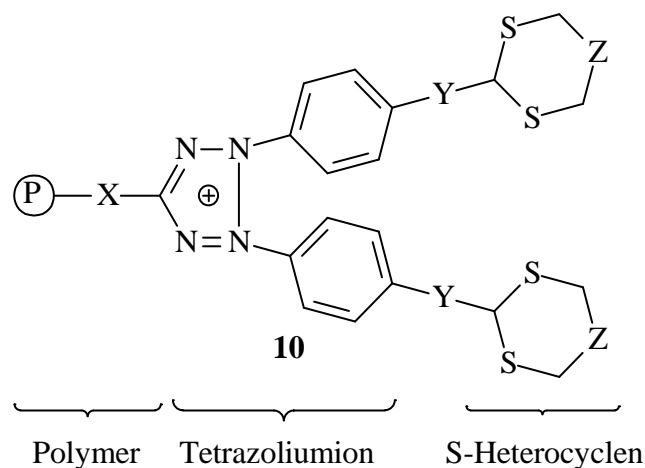
**Schema 7: Syntheschema zur Darstellung der Ionenaustauscher P-TD und P-D**

Die Verknüpfung der funktionellen Tetrazolium-Grundstruktur (**6**) mit den S-Heterozyklen (Abbildung 30) würde die Vorteile der S, N-koordinierenden Funktionalitäten bzw. starken ionischen Wechselwirkungen der kationischen Heterozyklen mit der zu erwartenden erhöhten Affinität der S-Heterozyklen kombinieren.

Die daraus resultierende Leitstruktur (**10**) ermöglicht folgende Varianten (Abbildung 31):

- Modifikation der S-Heterozyklen unter Einbeziehung von Thio-Kronenethern
- Immobilisierbarkeit über die Ankergruppe X an unterschiedliche Reaktivharze: Aminomethyl-, Carbonsäure-, Sulfonsäure- sowie Chlormethyl-Polymere
- Einführung des Spacers Y zur Erhöhung der Flexibilität S-haltiger Substituenten

Damit ergibt sich die Möglichkeit, den Einfluss dieser Variationen auf die As- und Se-Sorption zu untersuchen, um somit optimale Strukturbedingungen zu erhalten.



X: Variation der Ankergruppe

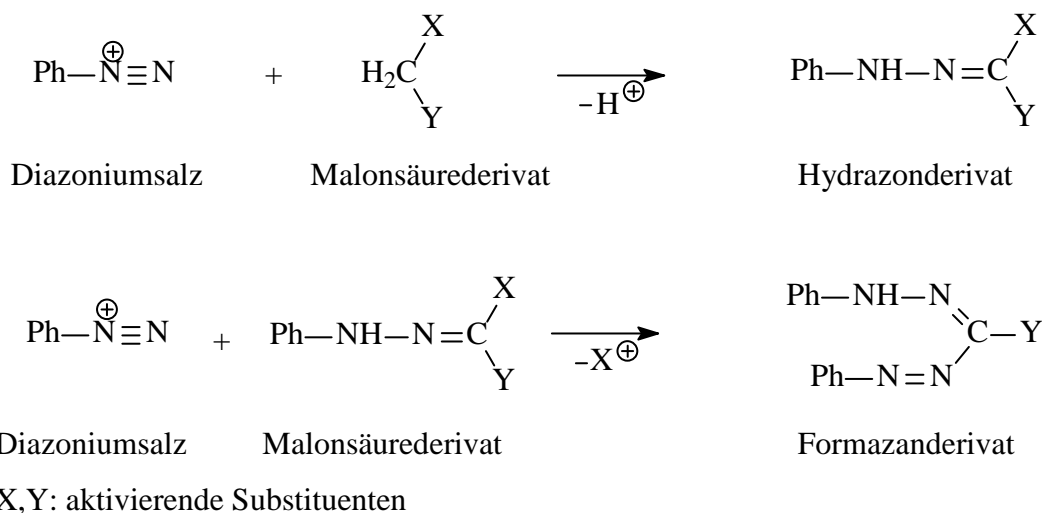
Y: Einführung eines C1-Spacers

Z: Variation der S-Heterozyklen: ThioKronenether / Thioketal

**Abbildung 31: Strukturelle Einheiten der Leitstruktur**

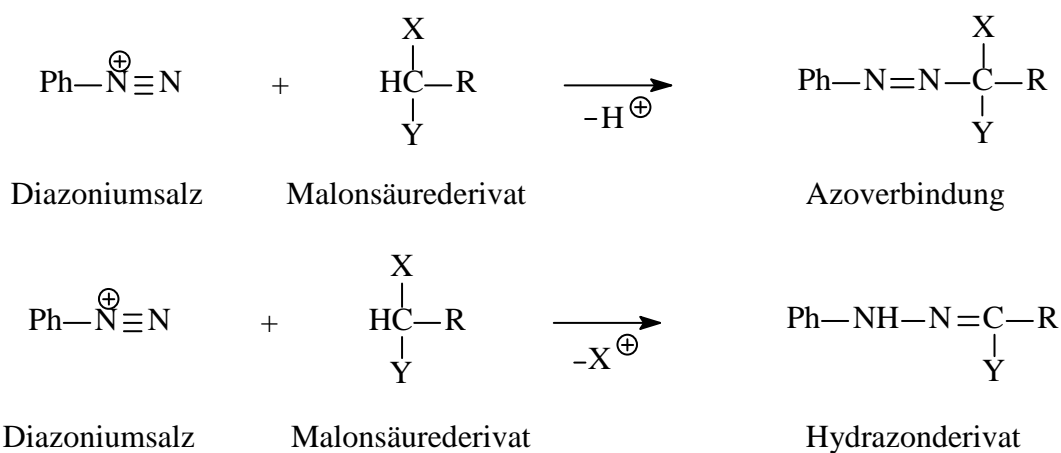
## 4.5 Methoden zur Darstellung der Formazane

Die Formazan-Derivate entstehen durch Kupplung von Diazoniumsalzen mit Malonsäurederivaten [107]. Durch die doppelte Aktivierung der Methylengruppe weisen Malonsäurederivate im Vergleich zu monosubstituierten Methylengruppen eine größere Reaktivität gegenüber Diazoniumsalzen auf. Bei der Kupplung wird zunächst nur ein Diazoniumion umgesetzt. Eine Weiterreaktion mit einem zweiten Diazoniumion setzt voraus, dass eine der beiden aktivierenden Gruppen durch das zweite Diazoniumion verdrängt werden kann (Schema 8).



### Schema 8: Azokupplung mit aktivierten Methylenverbindungen [107, 108]

Ist die Methylengruppe außer durch die beiden aktivierenden Reste zusätzlich substituiert, so entstehen bei der Umsetzung mit Diazoniumsalzen im ersten Schritt entweder Azoverbindungen oder, unter Abspaltung eines der aktivierenden Reste, Hydrazone [109 - 111]. Sowohl die Azoverbindungen, als auch die Hydrazone können weiter zu Formazanen umgesetzt werden (Schema 9).



(R: Alkyl-, Arylgruppe oder Halogen)

### Schema 9: Azokupplung mit einer zusätzlich substituierten Methylenverbindung [107]

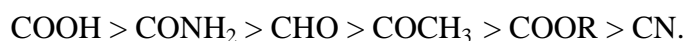
Hünig und Boes [108] erhalten für die aktivierende Wirkung der Substituenten die folgende Reihenfolge:



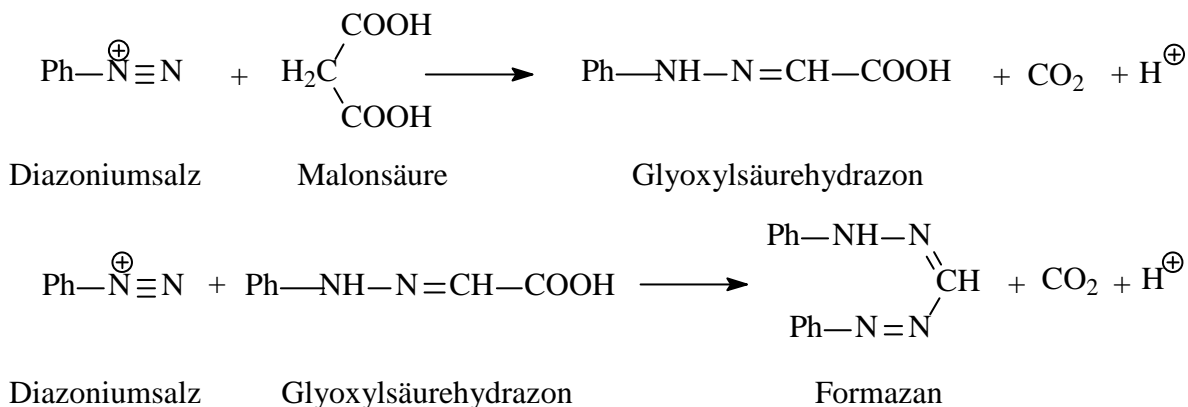
Bei der Aufstellung dieser Reihe wird jeweils diejenige Methylenverbindung als die reaktionsfähigere angegeben, die bei einem niedrigeren pH-Wert als die Vergleichsverbindung noch eine Azokupplung erkennen lässt. Da das Anion der Methylenverbindung

als der bevorzugte Kupplungspartner anzusehen ist, besteht ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen der Acidität und der so ermittelten Reaktivität der aktivierten Methylenverbindungen.

Der Verlauf der Azokupplung aktivierter Methylenverbindungen hängt neben dem aktivierenden Effekt der Substituenten von deren Bereitwilligkeit ab, sich durch das Diazoniumion verdrängen zu lassen. Die Reihenfolge der Substituenten lautet:



Die Carboxygruppe lässt sich in diesem Fall sogar leichter austauschen als ein Wasserstoffatom der Methylengruppe, so dass bei der Kupplung von Diazoniumsalzen mit Malonsäure in der ersten Stufe das Glyoxylsäurehydrazon entsteht. Da die zweite Kupplung schneller verläuft, kann dieses nicht isoliert werden (Schema 10).



**Schema 10: Azokupplung mit Malonsäure [107, 108]**

Als Konsequenz aus den beschriebenen Ergebnissen von Hünig und Boes [108] wird in dieser Arbeit zur Darstellung der S-Heterozyklen-substituierten-Formazane Kalium-chlormalonat neben Nitromethan eingesetzt.

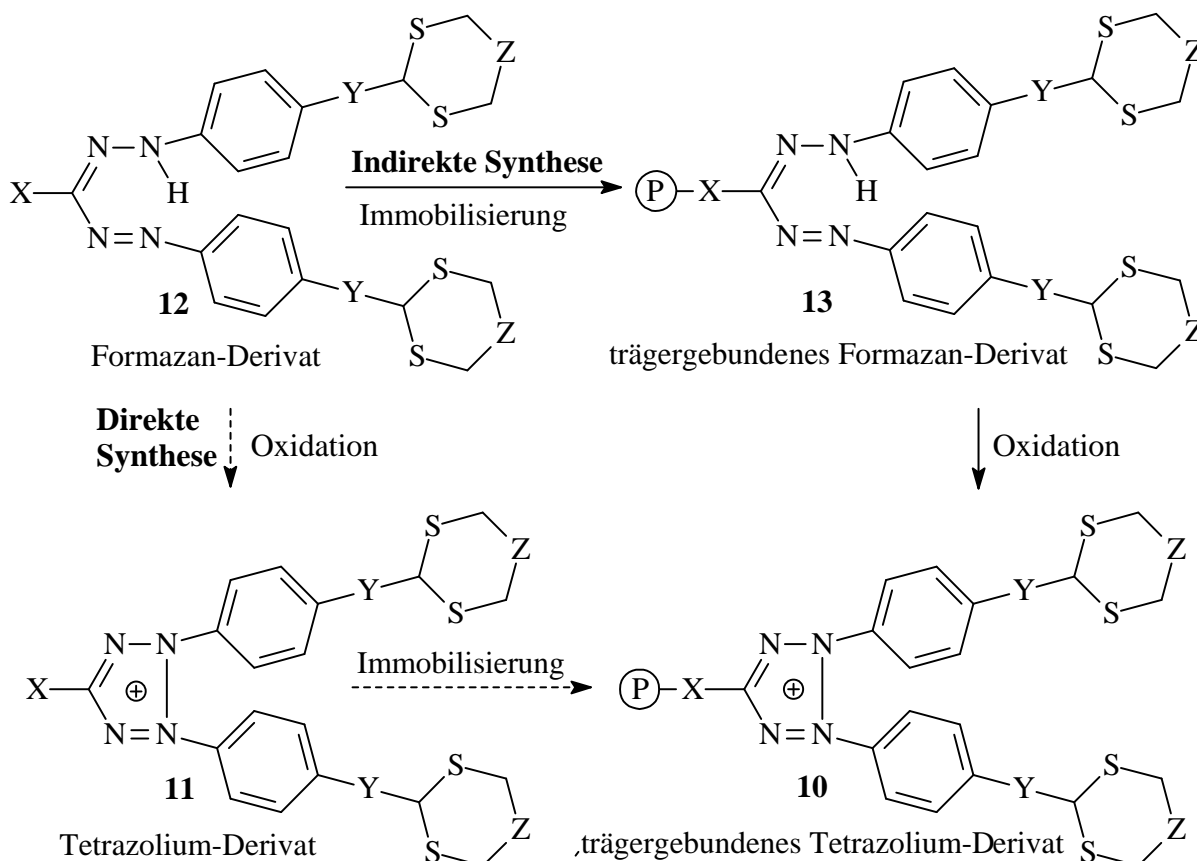
Außerdem sind das Chloratom sowie die Nitrogruppe des nach der Azokupplung mit zwei Diazoniumsalzen erhaltenen Chlor- bzw. Nitroformazans zur Modifikation durch eine Thiol- [109 - 111] oder eine Amino-Gruppe [112 - 114] austauschbar, wodurch sich ein Weg zur Immobilisierung des Formazans ergibt.

## 4.6 Oxidation zu den polymergebundenen Tetrazoliumderivaten

Zur Darstellung der trägergebundenen Tetrazolium-Derivate stehen prinzipiell zwei Methoden zur Verfügung (Schema 11). Bei der direkten Synthese werden die als Intermediate fungierenden Nitro-, Amino- und Mercapto-Formazane (Dithizon-Derivate) zunächst oxidativ

in die korrespondierenden freien Tetrazolium-Derivate überführt, die anschließend an die entsprechenden Polymere immobilisiert werden [97, 101, 102].

Bei der indirekten Synthese werden die benötigten Reaktionsschritte umgekehrt, d. h. die Immobilisierung der Formazan-Vorstufen erfolgt vor der Oxidation zum trägergebundenen Tetrazolium-Derivat (**10**) [115 - 118].



**Schema 11: Indirekter und direkter Syntheseweg zur Darstellung immobilisierter Tetrazolium-Derivate**

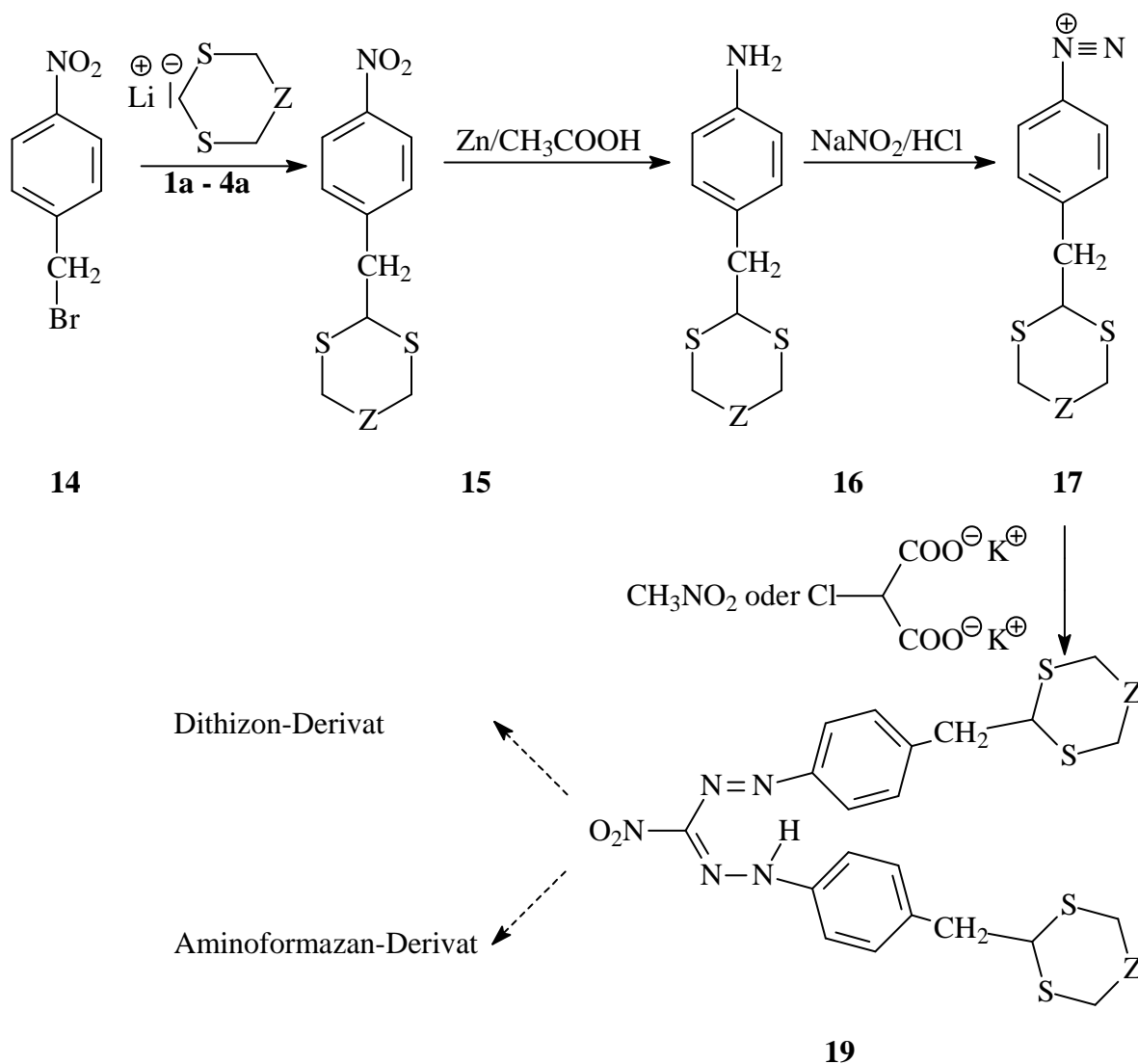
Vorhergehende Arbeiten von Grote *et al.* [115 - 126] zur Darstellung von trägergebundenen Dehydrodithizon-Derivaten zeigen, dass bei der Oxidation der freien, aciden Dithizon-Derivate mit den in der Literatur beschriebenen Oxidationsmitteln (*N*-Brom-, *N*-Chlor-succinimid, Salpetrige Säure, Kaliumhexacyanoferrat(III)) nur harzartige, schwarze Niederschläge erhalten werden, die gemäß dünnschichtchromatographischer Untersuchungen aus einem Vielstoffgemisch bestehen [115 - 126]. Offenbar sind diese Dehydrodithizon-Derivate in freier Form im Gegensatz zu dem unsubstituierten-Dehydrodithizon zu instabil. Der indirekte Weg führte dagegen zum Erfolg und wird daher in die Syntheserouten zur Darstellung polymergebundener, S-Heterozyklen-substituierte-Tetrazolium-Derivate übernommen.

## 5 Synthesestrategien

Die nachfolgenden Syntheserouten (Schema 12, 25, 28) sollen die Darstellung der mit S-Heterozyklen funktionalisierten Formazane, die als Intermediate für die korrespondierenden Tetrazoliumgruppierungen aufzeigen.

### 5.1 Syntheseroute A

Die Syntheseroute A (Schema 12) geht von *p*-Nitrobenzylbromid (**14**) aus, welches im ersten Schritt mit dem jeweiligen S-Heterozyklus (**1a** – **4a**) zum Thioacetal (**15**) umgesetzt wird. Danach wird die Nitrogruppe der Verbindung zum Amin (**16**) reduziert und diazotiert (**17**). Anschließend soll durch Kupplung des Diazoniumions (**17**) mit Kaliumchlormalonat oder Nitromethan in das jeweilige Formazan-Derivat (**19**) überführt.



Schema 12: Syntheseroute A

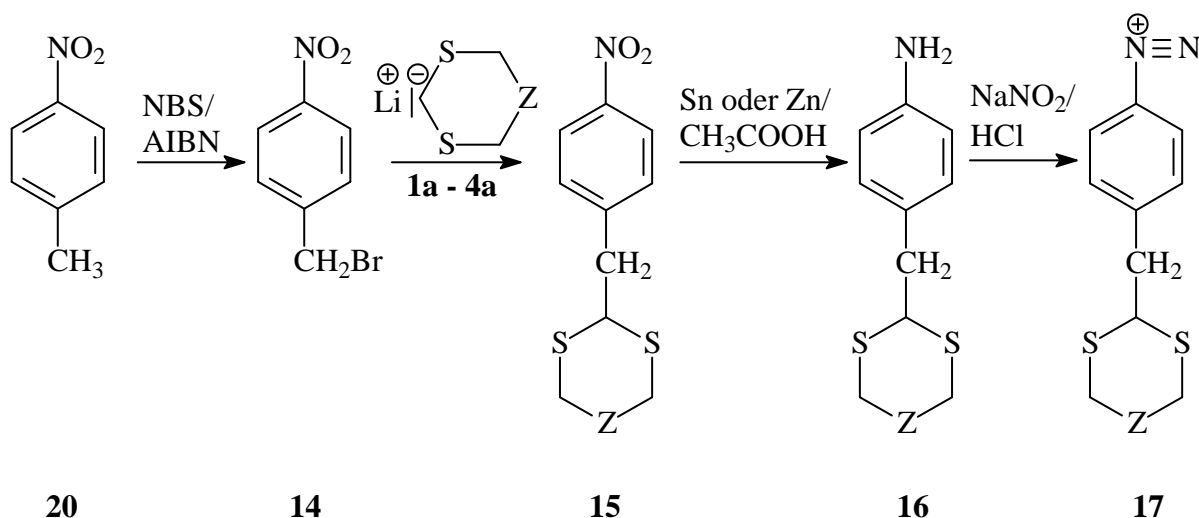
### Synthese von S-Heterozyklen substituierten Diazoniumsalze (17)

Durch den Einsatz von *p*-Nitrobenzylbromid (14) wird überdies ein Methylenspacer zwischen dem S-Heterozyklus und dem Formazangerüst eingeschoben, wodurch eine höhere Flexibilität gegenüber den am Phenylring direkt angebenen Formazan erreicht wird. Die Nitrogruppe am Kohlenstoff des Formazans kann durch einen Additions-Eleminierungs-Mechanismus in das Thiocarbazid-Derivat überführt werden, welches mit Sauerstoff zu dem entsprechenden Dithizon oxidiert. Zusätzlich kann die Nitrogruppe im alkalischen Milieu mit schwefelhaltigen, milden Reduktionsmittel (z. B. Natriumhydrogensulfid) zur Amino-Gruppe reduziert werden.

Bei dieser Syntheseroute (*p*-substituierten-Formazanderivate (19)) stellt sich die Darstellung der zur Kupplung benötigten S-Heterocylus-substituierten-Diazoniumsalze (17) als Schlüsselschritt heraus (Schema 12). Daher wird in dem nachfolgenden Text die Herstellung *p*-substituierten-Formazanderivate (19) bis zu der Schlüsselverbindung (17) beschrieben.

#### I.) Nucleophiler Angriff von Lithiumorganylen an *p*-Nitrobenzylbromid

Zur Darstellung des Diazoniumions wird ausgehend von *p*-Nitrotoluol (20) die Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid und Azo-bis-iso-butyronitril als Radikalstarter zu *p*-Nitrobenzylbromid durchgeführt [127 - 129]. Anschließend erfolgt die Umsetzung dieser Verbindung mit den S-Heterozyklen zu der S-Heterozyklus-substituierten-Nitroverbindung (15). Die Reduktion der Nitrofunktion erfolgt mit Zinn oder Zink im essigsauren Medium. Eine Beeinflussung der S-haltigen Substituenten kann bei Verwendung dieser Methode laut Literatur [130] ausgeschlossen werden. Die abschließende Oxidation mit salpetriger Säure sollte dann die entsprechenden Diazoniumsalze bilden.

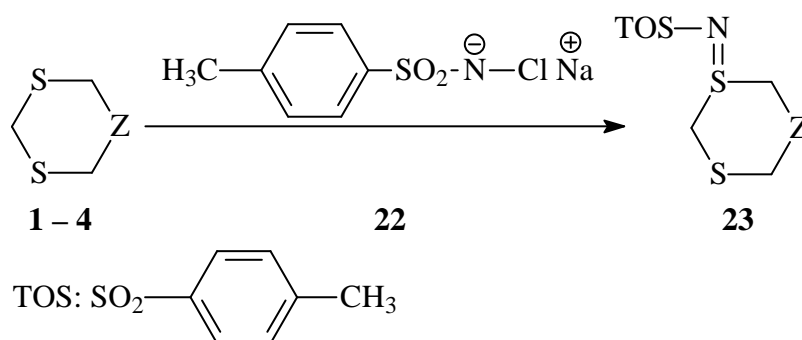


Schema 13: Reaktionsweg zur Darstellung des Diazoniumions mit Lithiumorganylen

Der im Schema 13 dargelegte Syntheseweg verlief nicht erfolgreich, da die nucleophile Substitution des Broms mit den S-Heterozyklen nur zu Produktionsgemischen führte. Auch durch die Variation der einzelnen Reaktionsparameter, wie z. B. Temperatur, Lösungsmittel oder Reaktionsdurchführung, wurde das Ergebnis nur geringfügig verbessert. Deshalb musste eine alternative Methode für die Darstellung des Diazoniumions (**17**) mit Methylenspacern gesucht werden.

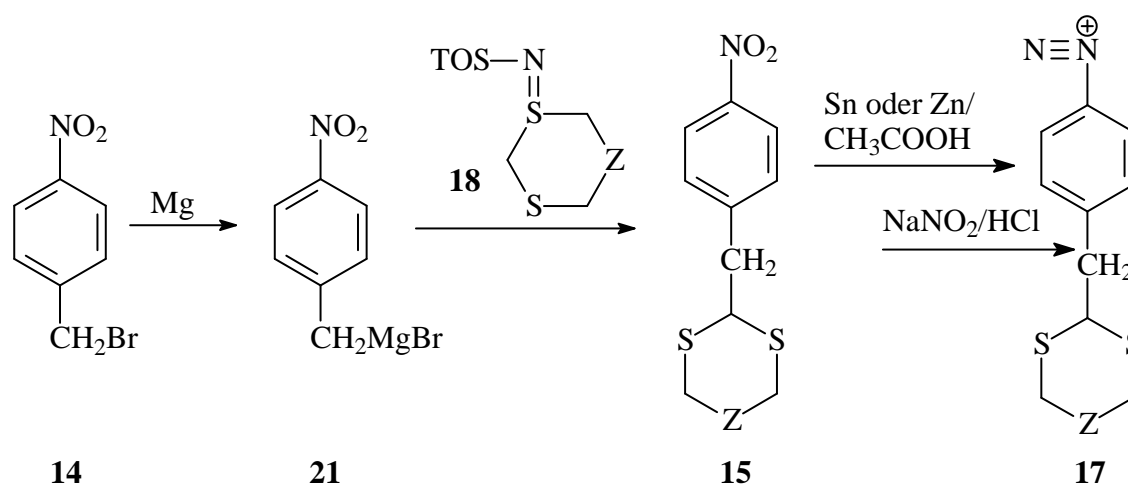
### IIa.) Nucleophiler Angriff von Grignardverbindungen an Tosylimino-S-Heterozyklen

Das *p*-Nitrobenzylbromid (**14**) wird in das korrespondierende Grignardreagenz (**21**) überführt [127]. Im Gegensatz zur vorherigen Synthese fungiert hier anstelle des S-Heterozyklus die Nitroverbindung als reaktives Nucleophil. Um den nucleophilen Angriff auf den S-Heterozyklus zu ermöglichen, wird dieser, nach einer modifizierten Methode von P. Stütz und P. A. Stadler [131], durch ChloraminT in das elektrophile Tosylimino-substituierten-Derivat (**23**) überführt.



### Schema 14: Synthese von Tosylimino-S-trithian/-dithian

Die anschließenden Reaktionsschritte - Umsetzung der modifizierten Reaktanden, Reduktion der Nitrogruppe und Oxidation zum Diazoniumion – werden, wie bereits vorher beschrieben, durchgeführt.



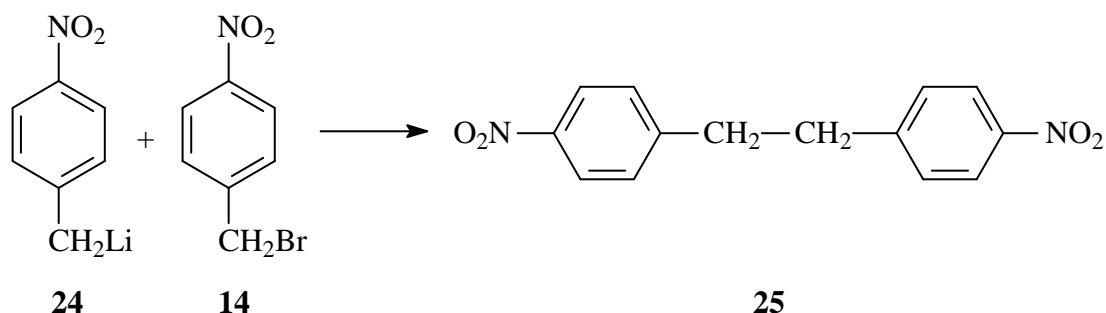
### Schema 15: Synthese des Diazoniumions über Grignard-Verbindungen



Dieser Syntheseweg (Schema 15) scheiterte bereits im ersten Schritt, da sich keine Grignard-Verbindung (**21**) aus dem *p*-Nitrobenzylbromids (**14**) darstellen ließen. Auch durch Einsatz von THF anstelle von Diethylether und Zusatz von Brom oder Tetrakohlenstoff konnte das gewünschte Produkt nicht synthetisiert werden [127 - 129].

### IIb.) Nucleophiler Angriff von Lithiumorganylen an Tosylimino-S-Heterozyklen

Der Versuch, das Halogen von *p*-Nitrobenzylbromid (**14**) gegen Lithium auszutauschen, führte in sehr geringen Mengen zum Dimer (**25**), welches aus dem lithiierten Molekül (**24**) und der Ausgangsverbindung (**14**) resultierte.

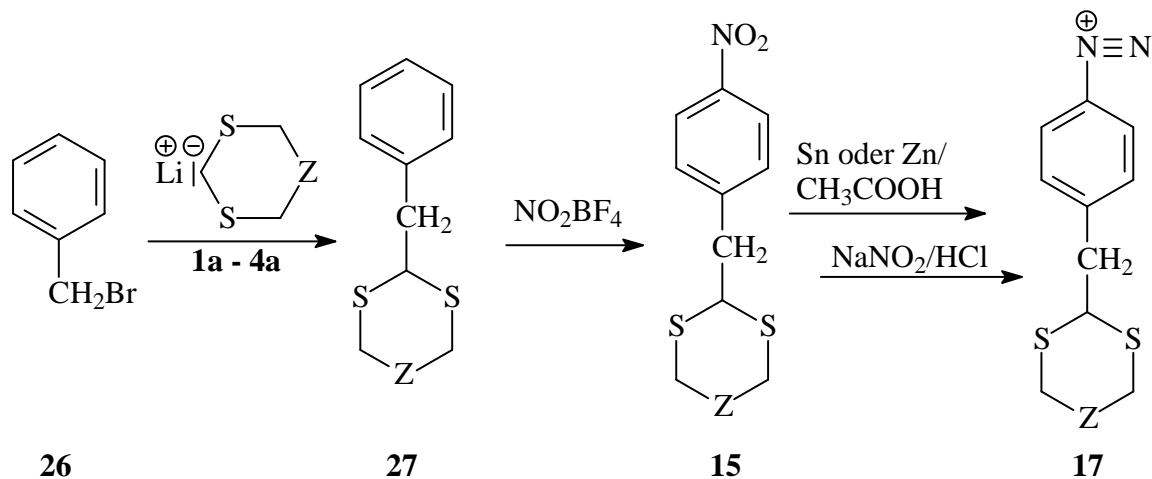


Schema 16: Entstehung des Dimers aus *p*-Nitrobenzylbromid mit *p*-Nitrobenzylolithium

### III.) Nucleophiler Angriff von Lithiumorganylen an Benzylbromid

Die Versuche zeigten, dass die Nitroaromaten für die Darstellung des Diazoniumsalz mit Methylenspacer nicht geeignet waren, da die oxidierende Wirkung der Nitrosubstituenten auf die Lithiumorganyle die Umsetzung verhindern [132].

Anhand dieser Erkenntnisse wurde nun Benzylbromid (**26**) als Ausgangsverbindung mit den S-Heterozyklen umgesetzt (Schema 17). Die anschließende Einführung der Nitrogruppe am Aromaten sollte durch Einsatz von Nitroniumtetrafluoroborat erreicht werden.

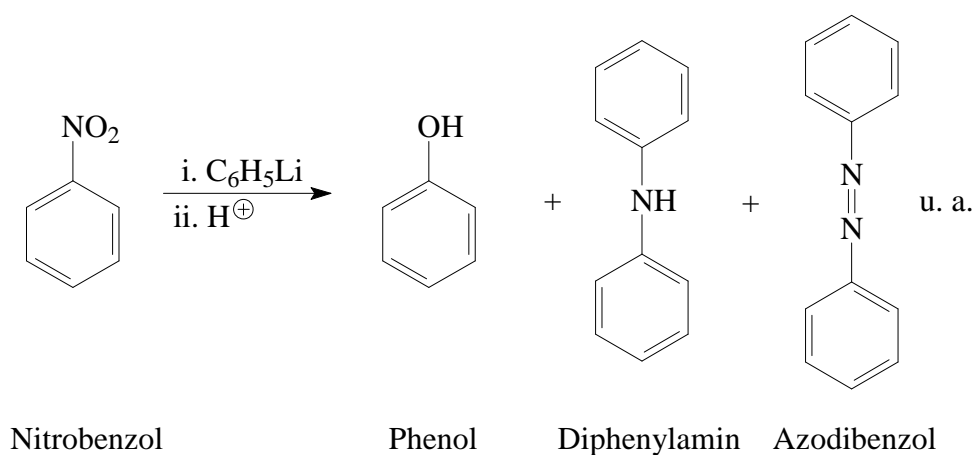


Schema 17: Synthese des Diazoniumions mit Lithiumorganylen und anschließender Nitrierung

Die nucleophile Substitution am Benzylbromid (**26**) zum 2-Benzyl-S-Heterozyklus (**27**) verläuft problemlos (Ausbeute: 65 % bezogen auf Trithian bzw. Dithian) [133, 134]. Beim zweiten Schritt kommt es jedoch zu Nebenreaktionen. Bei der Umsetzung des 2-Benzyl-1, 3-dithian (**27**) wurde als Nebenprodukt Benzylaldehyd detektiert, dessen Entstehung sich durch die oxidative Wirkung des Nitryl-Kations auf das Thioketal (**27**) erklären lässt [133, 134].

#### IV.) Nucleophiler Angriff von Lithiumorganylen an 3, 5 Brommethylanilin-derivaten

Die aus den Syntheseversuchen erhaltenen Ergebnisse zeigten, dass der Einsatz von Nitrobenzylverbindungen, wie auch das Nitryl-Kation für die Synthese des S-Heterozyklen-substituierten-Diazoniumions ungeeignet waren. Eine Erklärung liefern die Arbeiten von Kuhn / Olah [133, 134] und Köbrich / Buck [133, 135 - 137], die den Halogen-Metall-Austausch von Mono-, Di- und Trinitroaromaten untersuchten. Bei der Umsetzung von Nitrobenzol (Schema 18) mit Lithiumorganylen oder Grignardreagenzien erfolgt keine Metallierung. Jedoch wird das eingesetzte Lithiumorganyl, wie z. B. Lithiumphenyl bereits, bei tiefen Temperaturen durch den Nitro-Substituent annähernd quantitativ zum Phenol oxidiert [135, 136].

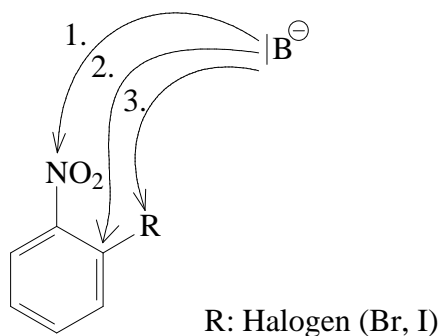


#### Schema 18: Mögliche Reaktionsprodukte von Nitrobenzol mit einem Metallorganyl

Der Einsatz eines großen Überschusses des Lithiumphenyls (2,5-facher) zeigte, dass die beiden Sauerstoffatome der Nitrogruppe (Schema 18) in der Lage sind, die Organometallverbindung zu oxidieren. Daher ist festzuhalten, dass Nitroaromaten nicht metallierbar, jedoch für die Hydroxylierung von aromatischen Lithiumaromaten anwendbar sind.

Ein Halogen-Metall-Austausch wird an 2-Brom-1-nitro-benzol (Abbildung 32) und seinen Methylhomologen von Köbrich und Buck [132, 135 - 137] beschrieben. Die gefundenen optimalen Reaktionsbedingungen für den Halogen-Metall-Austausch an *ortho*-Nitrobrombenzol mit Lithiumphenyl (PhLi) sind tiefe Temperaturen um -100°C und polare Solventien,

wie z. B. THF und DMF. Die konkurrierende Reduktion der Nitrogruppe erfolgt erst bei höheren Temperaturen, in geringer polaren Lösungsmitteln und überwiegt bei 3- und 4-Brom-nitrobenzol auch unter optimalen Reaktionsbedingungen. Die möglichen Reaktionsverläufe von Nitro- und Polynitroverbindungen lassen sich nach dem Angriffsziel dieser Basen unterteilen in [132, 135, 136]:



**Abbildung 32: Reaktionsverläufe bei der Umsetzung von 2-Brom-1-nitrobenzol mit Basen [132, 135, 136]**

1. Redoxreaktion

Dieser Vorgang tritt vor allem bei Mononitroaromaten auf und führt zur Bildung von Azo-, Azoxyaromate und Diarylamine.

2. Addition

Reaktionweg, der besonders bei mehrfach nitrierten Aromaten zu delokalisierten Anionen (z. B. Meisenheimer-Komplexe) beobachtet wird.

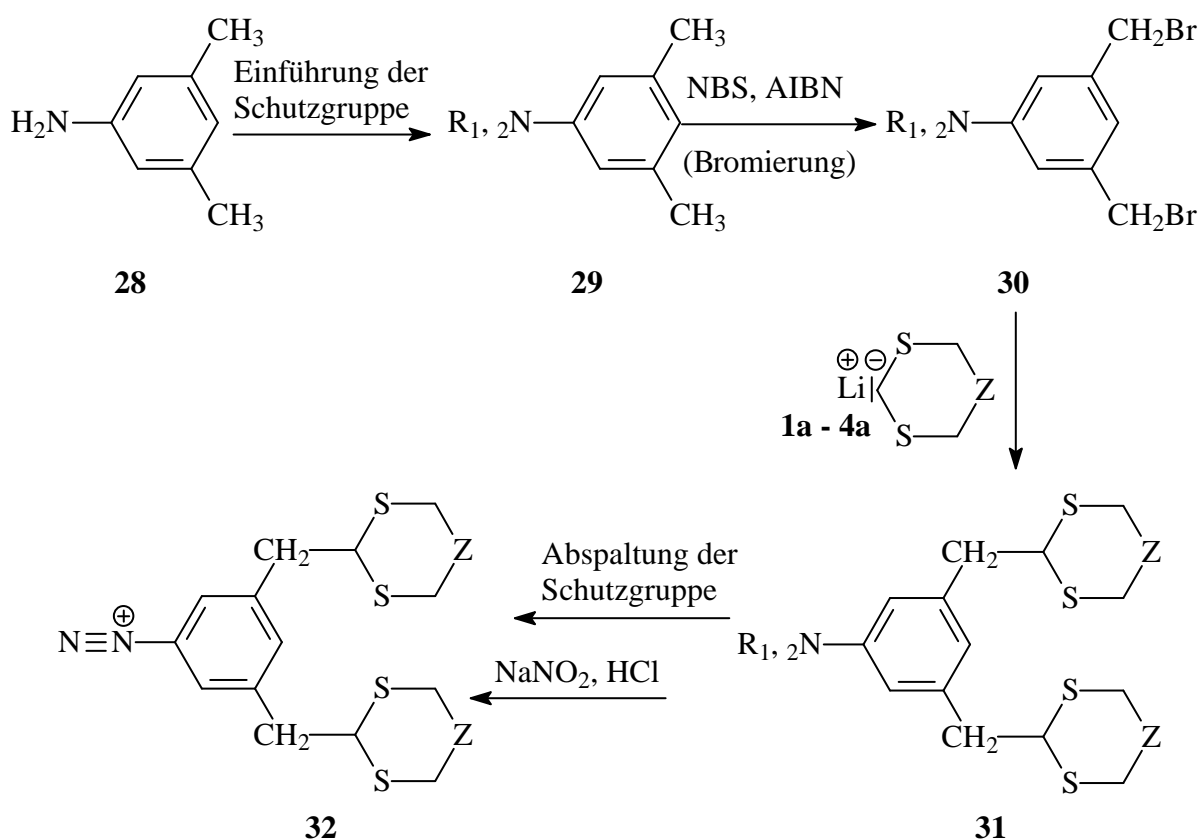
3. Elektrofuge Ablösung

Bei der Ablösung eines Substituenten vom Ring werden Nitroarylanionen gebildet. Da diese Reaktion aufgrund der hohen Elektrophilie der Nitrofunktion sehr schnell (vor allem mit starken Basen) verläuft, ist dieser dritte Reaktionstyp nur schwer nachweisbar.

Je größer der Abstand zwischen der Nitrogruppe und dem Halogen also ist, desto geringer ist die Bereitschaft zum Halogen-Metall-Austausch und der Einfluss des induktiven Effekts der Nitrogruppe. Der kontinuierlich abnehmende Austausch in der Reihenfolge 2-, 3-, 4-Brom-1-nitrobenzol stützt zudem die Vermutung vom induktiven aktivierenden Einfluss der Nitrogruppe. Die Mesomerie hingegen leistet keinen Beitrag zur Stabilisierung des Nitroarylanions, da sie sich bereits im Übergangszustand des Austausches bemerkbar machen sollte [132, 135 - 137]. Eine Möglichkeit, diese Wirkung zu umgehen, besteht in der Verwendung von Amin substituierten Aromaten. Hier musste jedoch im Gegensatz zu den vorherigen Nitro-Verbindungen die funktionelle Gruppe mit tert.-Butyloxycarbonylazid, Benzylbromid (**26**) oder Diphenylphosphinsäurechlorid geschützt werden. Das Diphenyl-

phosphinsäurechlorid, welches überwiegend in der Aminosäure-Chemie Anwendung fand, ist unter den benötigten Bedingungen der nachfolgenden Bromierung (NBS,  $\text{CCl}_4$ , AIBN) und der nucleophilen Substitution stabil [130, 138 - 142]. Zusätzlich erfolgte ihre Abspaltung unter so milden sauren Bedingungen, dass die S-Heterozyklen stabil sind [132].

Als Ausgangsverbindung (Schema 19) wurde 3,5-Dimethylanilin (**28**) wegen seines Substituentenmusters eingesetzt, da in der Arbeit von Edema *et al.* [93] über das Komplexierungsverhalten von harzungebundenen Trithianderivaten die *meta*-Position gegenüber der *para*- und *ortho*-Position höhere Sorptionsausbeuten, für die dort eingesetzten Silberverbindungen, erreicht wurden (Kapitel 4.3).



### Schema 19: Synthese des Diazoniumions über aromatische Amine

Der im ersten Reaktionsschritt durchgeführte Schutz der Aminfunktion (**28**) durch Dpp-, Bn-, oder BOC-Gruppen konnte erfolgreich abgeschlossen werden. Bei der anschließenden

Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid in Tetrachlorkohlenstoff und Azo-*bis-iso*-butyronitril als Radikalstarter [127 - 129] wurde ein Produkt-Gemisch erhalten. Dieses bestand hauptsächlich aus Bromiden, die sich durch Substitution am Dimethylphenyl-Rest der Schutzgruppe bildeten.

### V.) Nucleophile Addition von Lithiumorganylen an Arentricarbonylchrom-Komplexe

Eine Möglichkeit, den für die geplante nucleophile Substitution am Aromaten störenden aktivierenden Einfluss (+M-Effekt) der Aminsubstituenten aufzuheben, bestand durch den Einsatz der  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ -Chemie [143, 144].

Die Komplexierung mit dem  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragment am Aromat wird durch elektronenschiebende Substituenten erleichtert. Daher werden elektronenreiche Aromaten generell schneller bzw. leichter in die  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexe überführt als elektronenarme, die wesentlich langsamer oder überhaupt nicht reagieren (z. B. Nitrobenzol).

Die komplexierten Aromaten üben einen starken Einfluss auf das Reaktionsverhalten aus (Abbildung 33). Dabei wird aufgrund der elektronenziehenden Wirkung des  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragmentes unter anderem das Dipolmoment von Benzol zum  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Benzol ( $\mu=5.08$  D) erhöht. Zusätzlich wird die Acidität wie bei der Benzoesäure ( $\text{p}K_a=5,75$ ) gegenüber der komplexierten Benzoesäure ( $\text{p}K_a=4,77$ ) erhöht und die Basizität beim Anilin ( $\text{p}K_a=5,75$ ) auf ( $\text{p}K_a=5,75$ ) erniedrigt. Als eine weitere Konsequenz der Komplexierung wird der Arenring gegenüber eines nucleophilen Angriffs aktiviert, während „normale“ elektrophile Angriffe deaktiviert werden bzw. langsamer verlaufen. Außerdem erfolgt eine bessere Stabilisierung von negativer Ladung, d. h. sowohl am Ring als auch in der Benzylstellung wird die Acidität verstärkt. Daher verlaufen Deprotonierungen eines Aren- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexes unter milderen Bedingungen als bei der analogen freien Arenverbindung. Zusätzlich werden positive Ladungen in der Benzylstellung besser stabilisiert, wodurch sich die Solvolyse erleichtert. Zum Schluss sei noch darauf hingewiesen, dass ein Angriff stets auf der Metall abgewandten Seite verläuft, da das  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragment den Liganden nahezu vollständig abschirmt.

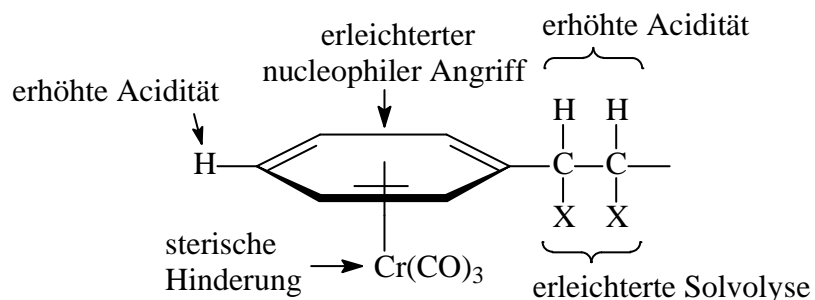
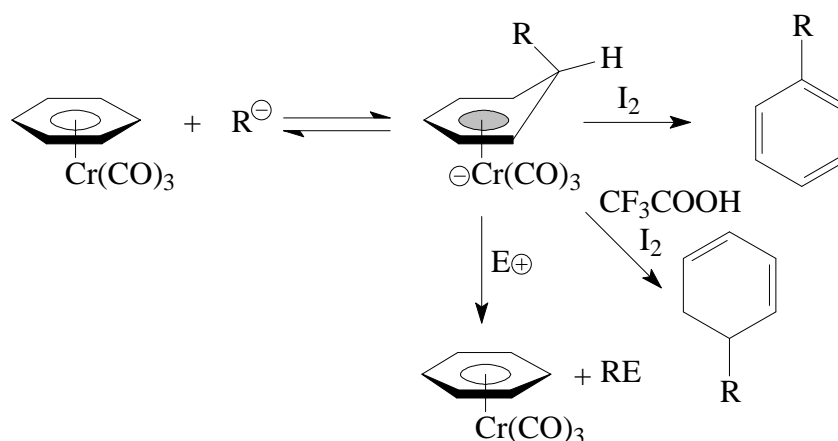


Abbildung 33: Aren- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplex [143]

Diese aufgeführten Effekte, die durch das elektronenziehende  $\text{Cr(CO)}_3$ -Fragment zu einem stark veränderten Reaktionsverhalten (Abbildung 33) des Arsens führen [143, 144], konnten in der organischen Synthese mit großem Erfolg, wie im nachfolgendem beschrieben, ausgenutzt werden.

Einige mehr oder weniger stabilisierte Carbanionen wie z. B. deprotonierte Ester, Nitrile und 1, 3-Dithianderivate können sich nucleophil an  $\text{Cr(CO)}_3$ -Komplexe von der Seite addieren, die dem Metall abgewandt ist. Dadurch entstehen anionische  $\eta^5$ -Zyklohexadienyl- $\text{Cr(CO)}_3$ -Komplexe, wie in Schema 20 gezeigt wird [143 - 146].

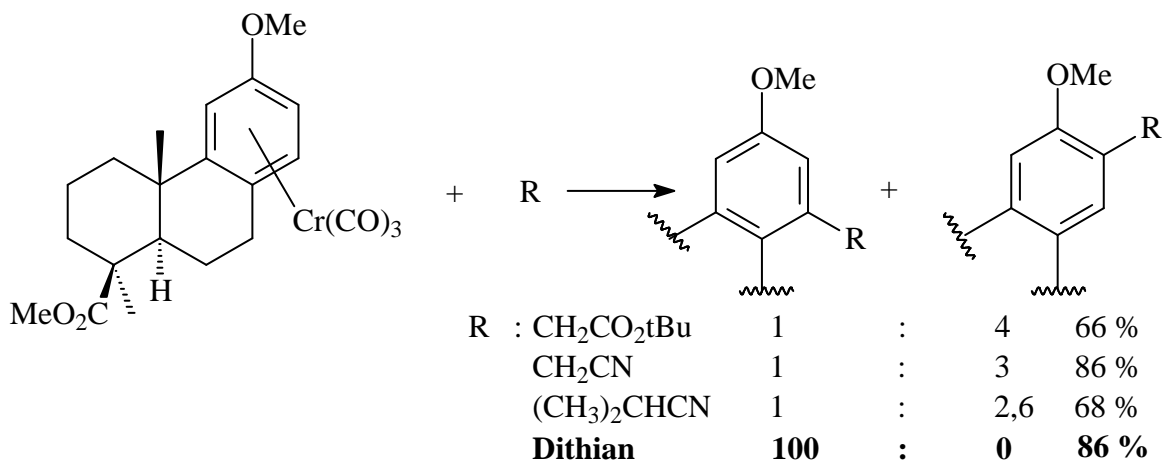
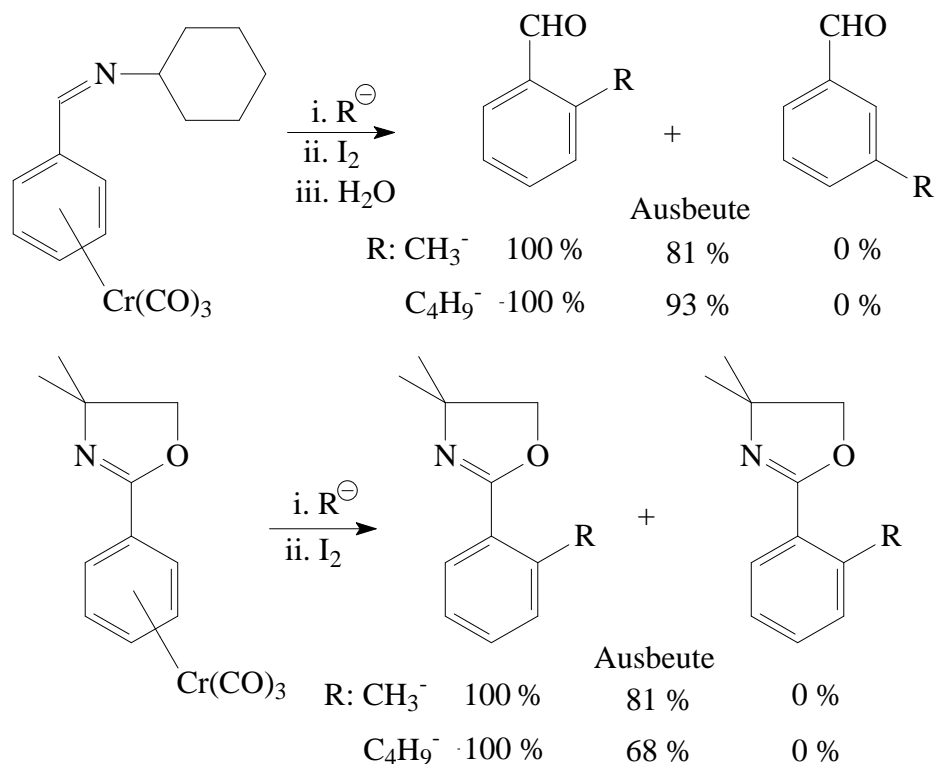
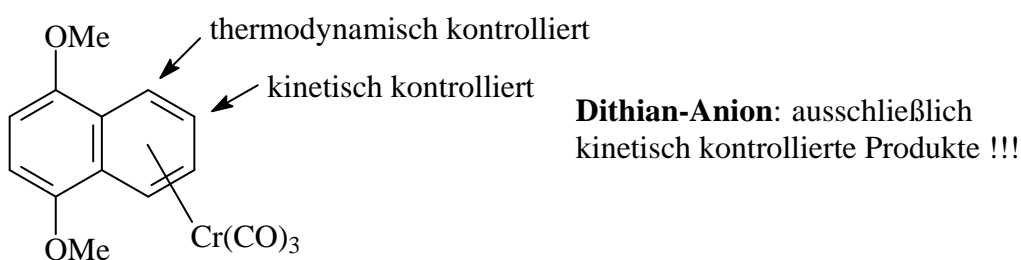


#### Schema 20: Addition an Arentricarbonylchrom-Komplexe [143]

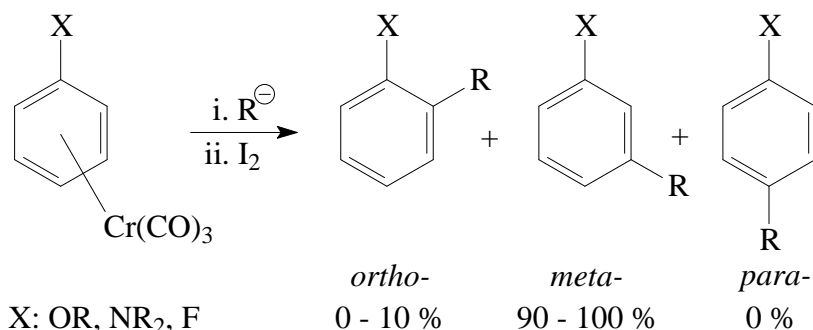
Bei substituierten  $\text{Cr(CO)}_3$ -Arenen greift das Nucleophil unter kinetisch kontrollierten Bedingungen regioselektiv an der Position, die für nucleophile aromatische Substitutionen und unter der Annahme arenlokalisierter Grenzorbitale MO-theoretisch, d. h. *meta* zu elektronenschiebenden bzw. *para* zu elektronenziehenden Substituenten, an. Die *ortho*-Addition wird bei Substituenten erhalten, die das angreifende Nucleophil koordinieren können, wie z. B. Oxazoline und Imine.

Im Unterschied zum komplexierten Benzol, wo durch Umsetzung mit  $\text{MeLi}$  oder  $n\text{-BuLi}$  eine Deprotonierung stattfindet, wird bei Phenyloxazolin- und Phenylmethanimin eine Addition mit diesen Basen erhalten. Zusätzlich wird durch Austausch eines elektronenziehenden Carbonylliganden am Chrom, z. B. durch Phosphatliganden eine Erhöhung der Elektronendichte am Chrom erreicht, wodurch die Reaktivität der Aren-Komplexe gegenüber einem nucleophilen Angriff verringert wird.

Aus der Literatur [145 - 147] waren nachfolgende Beispiele (Schema 21) unter Einbeziehung von Dithian (**2**) bekannt, die den Einsatz dieser organischen Verbindungen für das Erreichen der grundlegenden Leitstruktur (Abbildung 31) als aussichtsreich erscheinen ließen:

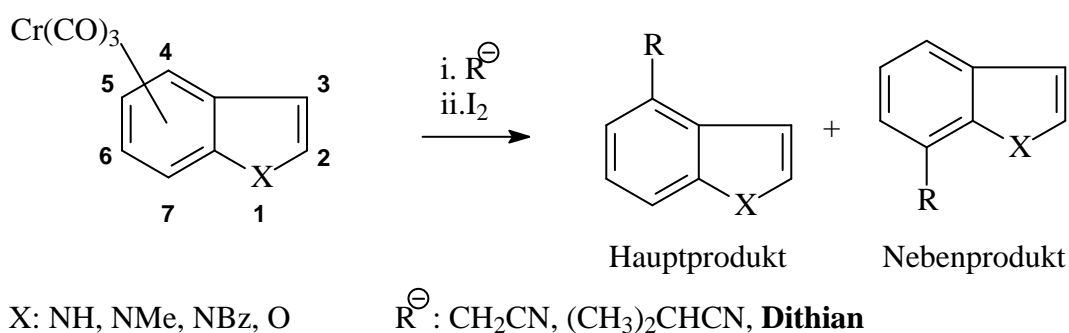
**Beispiel 1: Umsetzung von Diterpenoid-Komplexen****Beispiel 2: Umsetzung von Phenylloxazolin und Imin-Komplexen****Beispiel 3: Umsetzung von 1,4-Dimethoxynaphthalin-Komplex****Schema 21: Nucleophile Addition an Arentricarbonylchrom-Komplexen [145, 147]**

Wie anhand der Beispiele (Schema 21) zu erkennen ist, führten die aktivierenden sowie auch die dirigierenden Effekte des  $\text{Cr(CO)}_3$ -Fragmentes in guten Ausbeuten zu *ortho*- bzw. *meta*-substituierten Produkten (Schema 22).



**Schema 22: Produktverteilung bei der Addition von Nucleophilen [145]**

Außerdem lassen sich elektronenreiche Arene wie die Indole und Benzofurane, die normalerweise nicht nucleophil angreifbar sind und sich stattdessen leicht elektrophil substituieren (an den Positionen 2 und 3), durch die Komplexion nucleophil alkylieren (Schema 23). Sogar die ansonsten unzugängliche C-4 oder im Falle eines sperrigen Substituenten C-3 bzw. C-7 Positionen können dadurch umgesetzt werden.

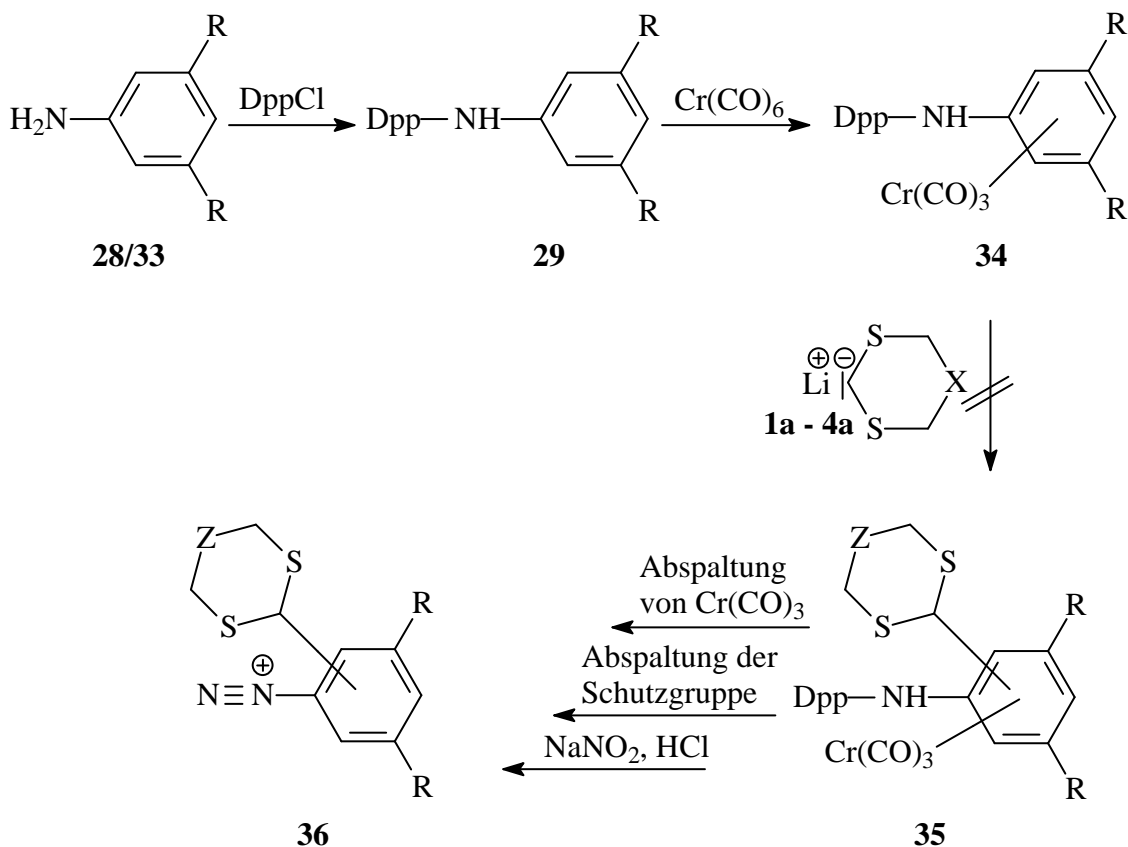


**Schema 23: Umsetzung von Benzofuran-Derivaten mit Nucleophilen [145]**

Da es sich bei den in dieser Arbeit verwendeten Aminen bzw. Anilinderivaten ebenfalls um elektronenreiche Arene handelt und die Alkylierung mit Lithiumorganen wie z. B. Dithanyl-lithium, zu hohen Ausbeuten in *meta*-Stellung führen, wird die  $\text{Cr(CO)}_3$ -Komplexierung in die Syntheseroute (Schema 24) integriert [143 – 149].

Im Unterschied zum vorherigen Versuch wurde der S-Heterozyklus, ohne Methylenspacer, direkt am Kern substituiert. Zusätzlich wurde neben 3, 5-Dimethylanilin (**28**) Anilin (**33**) eingesetzt. Damit konnte das Reaktionsverhalten des Nucleophils, welches bevorzugt in *meta*-Stellung angreift, an besetzten und unbesetzten *meta*-Positionen untersucht werden. Als Schutzgruppe wurde ausschließlich das Diphenylphosphinsäurechlorid, wegen der mildereren sowie präparativ einfacheren Zugänglichkeit gegenüber den Alternativen (Bn oder BOC), eingesetzt [138 - 142].





R: H Anilin oder CH<sub>3</sub> 3,5-Dimethylanilin

### Schema 24: Synthese des Diazoniumions durch nucleophile Substitution am Aromaten

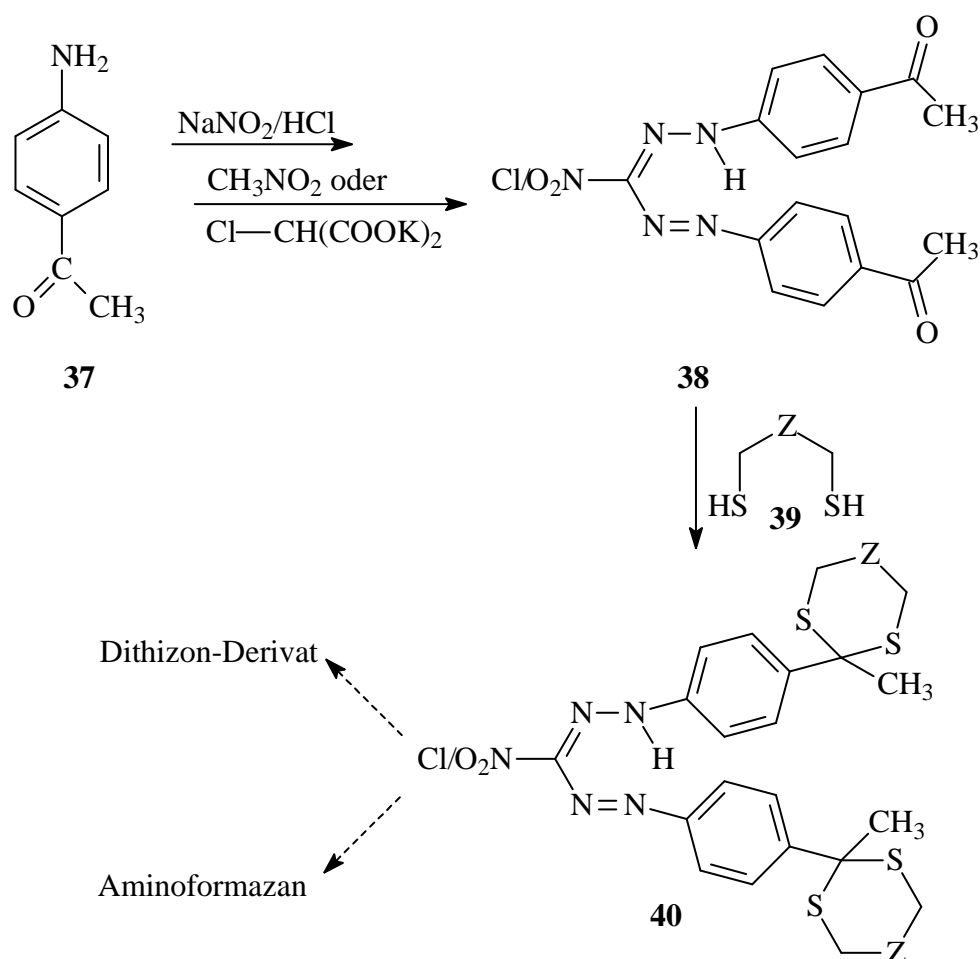
Der Schutz der Aminfunktion und die Umsetzung mit  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  der Ausgangsverbindungen Anilin (**33**) und 3,5-Dimethylanilin (**28**) zu den geschützten Chromtricarbonyl-Komplexen (**34**) konnte durchgeführt werden. Jedoch wurden diese Verbindungen mit den lithiierten S-Heterozyklen nicht bzw. nur zu einem geringen Anteil erfolgreich umgesetzt. Dabei erhielt man ein Produktgemisch, bei dem als Hauptprodukt - infolge Instabilität der Chromtricarbonyl-Komplexe (**34**) - nur das geschützte Amin (**29**) von Anilin (**33**) bzw. 3, 5-Dimethylanilin (**28**) dünnschicht-chromatographisch detektiert wurde.

Die in den vorhergehenden Abschnitten I - V aufgeführten Synthesen zu den S-heterozyklischen, diazotierbaren Aminen waren nicht geeignet. Da diese Verbindungen zum Erreichen der Leitstruktur benötigt wurden, musste ein anderes Synthesekonzept entwickelt werden.

## 5.2 Syntheseroute B

Bei der Syntheseroute B (Schema 25) wird *p*-Aminoacetophenon eingesetzt. Dieses wird im ersten Schritt diazotiert und an Nitromethan gekuppelt. Im Gegensatz zu der Syntheseroute A (Schema 12) erfolgt die Thioacetal-Bildung am Nitroformazangerüst selbst. Außerdem wird auch bei dieser Syntheseroute auf die Einführung eines Methylenspacers verzichtet. Die

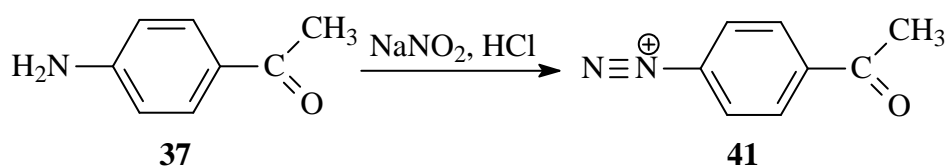
S-Heterozyklen-substituierten-Nitroformazane sollten weiter zu den Dithizonen und Amino-Formazanen umgesetzt werden können.



**Schema 25: Syntheseroute B**

### 5.2.1 Diazoniumium

Der in der Syntheseroute B (Schema 25) beschriebene Reaktionsweg zum Chlor- bzw. Nitroformazan (**40**) verlief im Unterschied zu den vorherigen über einen einstufigen Prozess, da die Thioketal-Bildung erst am dargestellten Formazangerüst erfolgte (Schema 25). Zusätzlich entfiel die Reduktion der Nitrogruppe zum Amin, da als Ausgangsverbindung *p*-Aminoacetophenon (**37**) verwendet wurde.

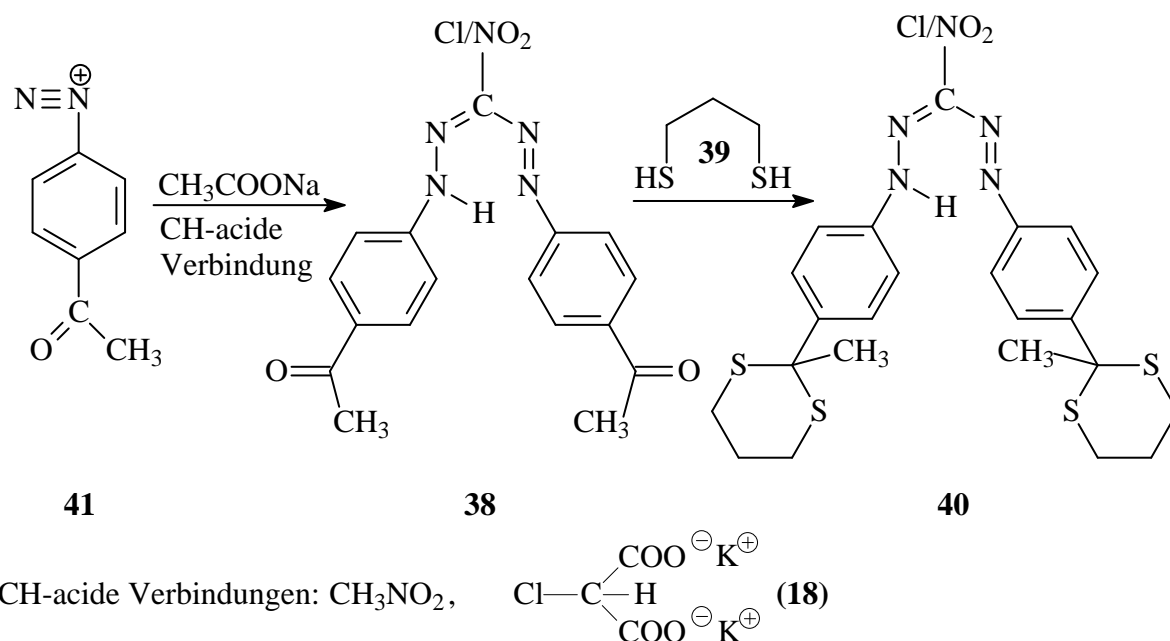


**Schema 26: Diazotierung von *p*-Aminoacetophenon**

### 5.2.2 Darstellung der Formazane nach Syntheseroute B

Die Kupplung der Diazoniumsalze (**41**) an das Nitromethan oder Kaliumchlor-malonat (**18**) erfolgte in einer Natriumacetat gepufferten Lösung und lieferte als Hauptprodukt die entsprechenden Formazane in guten Ausbeuten. Als Nebenprodukt konnte die Entstehung des korrespondierenden Hydrazons dünn-schichtchromatographisch detektiert und durch die bekannte Tüpfelprobe [112 - 114] mit konzentrierter Schwefelsäure (Rotfärbung) bestätigt werden.

Die abschließende Umsetzung der dargestellten Formazane mit Dithiol konnte durch unterschiedliche Katalysatoren ( $\text{BF}_3 \cdot \text{Etherat}$ ,  $\text{BiX}_3$  (Cl, Br, I),  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ , Organozinntriflate wie z. B.  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OTf})_2$  und Toluolsulfonsäurechlorid-azeotrope Destillation, usw.) erreicht werden [115 – 119, 150 - 152].



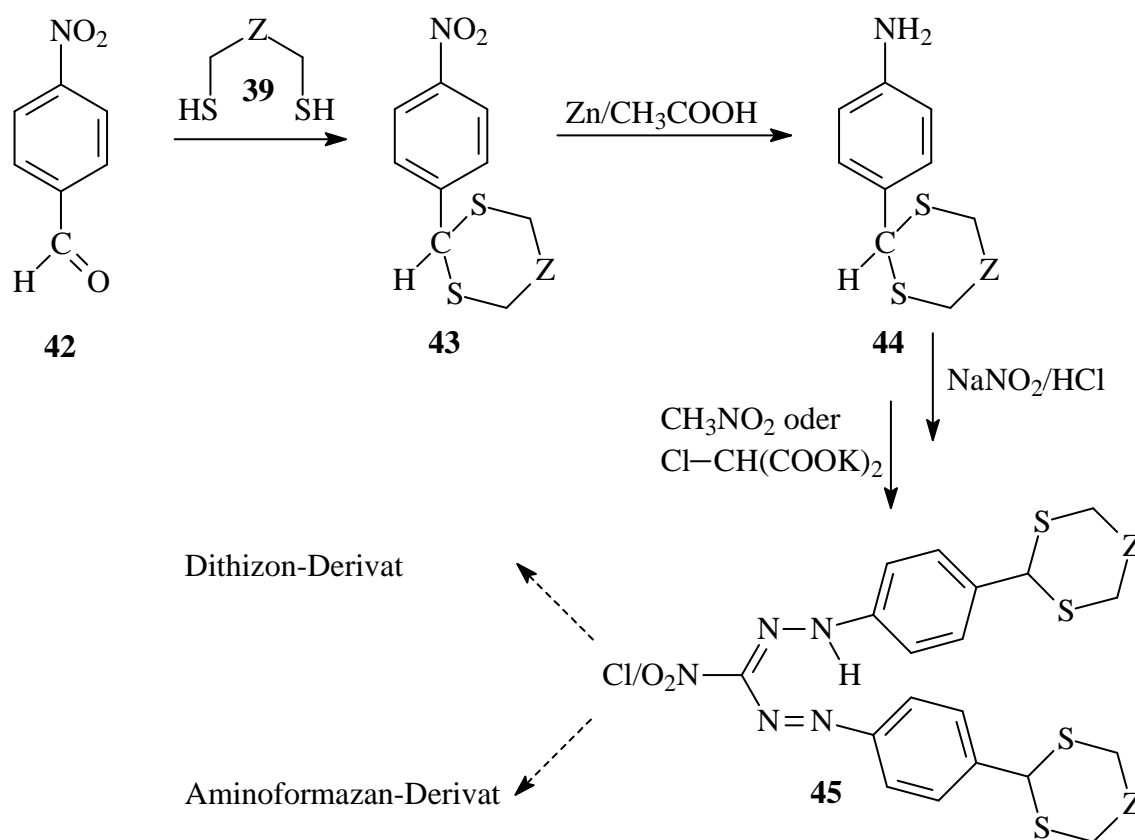
**Schema 27: Reaktionsweg zum Chlor- und Nitro-bis-1, 5-[4, 4'-(2-methyl-1, 3-dithian-2yl)-phenyl]-formazan**

Bei den durchgeführten Umsetzungen mit  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BiCl}_3$ , Toluolsulfonsäurechlorid oder  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OTf})_2$  wurden zwar die S-Heterozyklen-substituierten-Formazane (**40**) dargestellt, jedoch konnte die Ausbeute (**40**) von ~10 % auch durch die Verwendung der unterschiedlichen Methoden bzw. durch Optimierung der Reaktionsparameter nicht weiter gesteigert werden.

### 5.3 Syntheseroute C

Aufgrund der geringen Umsätze nach der Syntheseroute B (Schema 25), wurde eine weitere Syntheseroute ausgearbeitet. In dieser Syntheseroute C (Schema 28) wird die Thioketal-

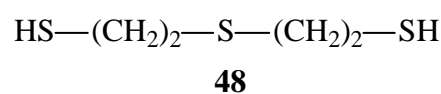
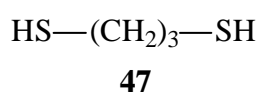
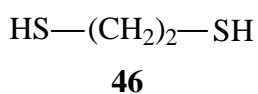
funktion vor der Bildung des Formazans (**45**) an den Ausgangsmolekülen *p*-Nitrobenzaldehyd (**42**) oder Nitrophenylacetaldehyd (**58**) (C1-Spacer, Kapitel 5.3.3) aufgebaut. Anschließend erfolgt die Reduktion der Nitrogruppe zum Amin, welches in das entsprechende Diazoniumsalz überführt wird. Durch die Kupplung der diazotierten Verbindung mit Nitromethan wird das Nitroformazan gebildet. Diese Nitroformazane besitzen, im Unterschied zu den nach der Syntheseroute B (Schema 25) dargestellten Formazane, einen Methylenspacer zwischen dem Phenylring des Formazangerüsts und dem S-Heterozyklus (Schema 28).



**Schema 28: Syntheseroute C**

### 5.3.1 Thioketal-substituierte-Diazoniumsalze

Bei dieser Synthesevariante dienten als S-haltige Ausgangskomponenten die nicht zyklischen Verbindungen 1, 2-Ethandithiol (**46**), 1, 3-Propandithiol (**47**) und *Bis*-(2-mercaptoethyl)-sulfid (**48**).



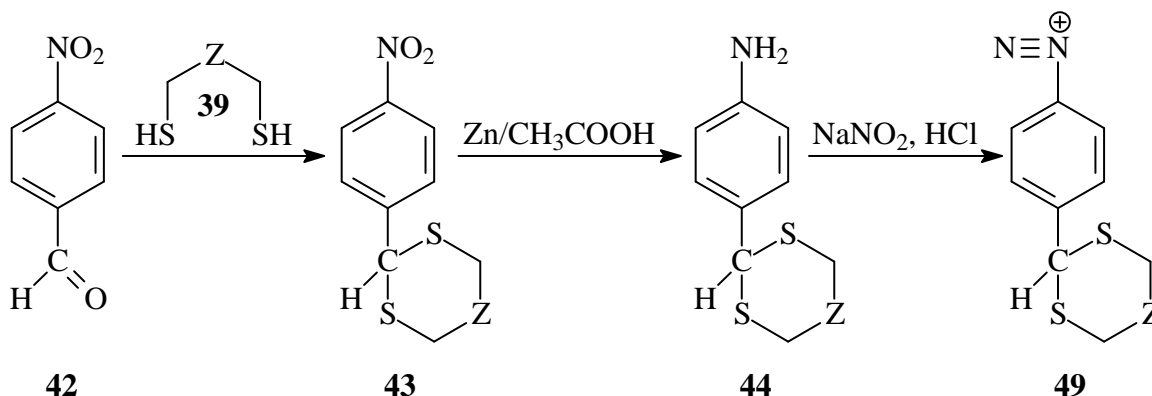
1, 2-Ethandithiol

1, 3-Propandithiol

*Bis*-(2-mercaptoethyl)-sulfid

**Abbildung 34: Precursor-Dithiole**

Ausgehend von *p*-Nitrobenzaldehyd (**42**) erfolgte die Darstellung der Diazoniumsalze ohne Methylenspacer in einem dreistufigen Prozess (Schema 29) – Thioketalbildung, Reduktion und Diazotierung. Im Unterschied zu den bisher diskutierten Syntheseroute A (Schema 12) war eine Aktivierung sowie die Einführung eines Substituenten im Eduktmolekül nicht notwendig. Außerdem konnte auf die Einführung von Schutzgruppen verzichtet und somit der präparative Aufwand verringert werden.



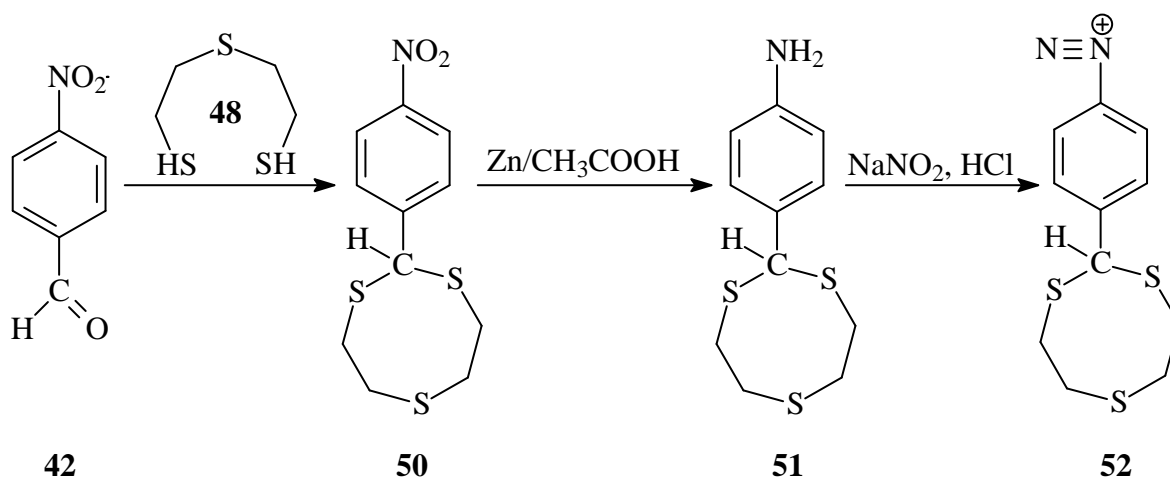
#### Schema 29: Reaktionsweg zu den Thioketal-substituierten-Diazoniumsalzen

Die Umsetzung des *p*-Nitrobenzaldehyds (**42**) mit 1, 2-Ethandithiol (**46**) oder 1, 3-Propanedithiol (**47**) erfolgte nach der klassischen Methode [127 - 129] unter Zusatz von BF<sub>3</sub>-Etherat (Lewis-Säure). Durch die Verwendung der Lewis-Säure wurde zusätzlich zu der aromatischen Nitrogruppe ein elektronenziehender Effekt ( $\pi$ -Akzeptor, -M-Effekt) und somit eine Aktivierung der Carbonylfunktion erreicht. Das nach dieser Methode erhaltene Produkt konnte, wegen seiner hohen Reinheit, ohne weitere Reinigungsmethoden für die nachfolgende Reduktion eingesetzt werden. Bei der Reduktion (**43**) mit Zn/Eisessig/H<sub>2</sub>O kam es bei größeren Ansätzen (**43**) (>12 g 2-(4-Nitrophenyl)-[1, 3]dithiolan oder 2-(4-Nitrophenyl)-[1, 3]dithian zur Bildung von öligen Rohprodukten und zur Acylierung des Amins (**44**). Die Entfernung dieses Öls und des acylierten Amins aus den Rohprodukten durch Reinigung über eine chromatographische Säule oder Umkristallisation führte nur mit erheblichem Aufwand zum Erfolg, so dass geeignetere Reduktionsbedingungen gefunden werden mussten. Es zeigte sich, dass bei Temperaturen um 15°C und durch Verwendung von Dichlormethan oder Chloroform als Lösungsmittel die Bildung des Öls und des acylierten Amins stark herabgesetzt werden konnte, wodurch die Ausbeute gesteigert wurde und die Reinigung der Produkte sich auf ein Minimum reduzieren ließ (Zweiphasengemisch). Bei der Diazotierung musste die Schwerlöslichkeit des Amins sowie die Labilität der Thioketalgruppe gegenüber Säuren berücksichtigt werden. Die nach der Standardmethode ablaufende Diazotierung mit NaNO<sub>2</sub> schrieb die Verwendung einer 2 - 2,5 mol/L HCl vor [127 - 129], jedoch war das

Amin in diesem Medium nicht löslich. Die weiteren alternativen Methoden, wie z. B. die Erwärmung der salzsauren, wässrigen Aminsuspension auf 70°C bis 80°C und anschließende langsame Abkühlung in die für die Diazotierung benötigte feine Suspension, führte zu einer teilweisen Zersetzung. Bessere Ergebnisse wurden durch den Zusatz von Ethanol zu der salzsauren, wässrigen Aminsuspension und durch den Einsatz eines Ultraschallbads erreicht. Die abschließende Diazotierung erfolgte durch Zugabe einer Ethanol/Wasser/Natriumnitrit-Lösung bei < 0°C zu der Aminsuspension (Schema 29).

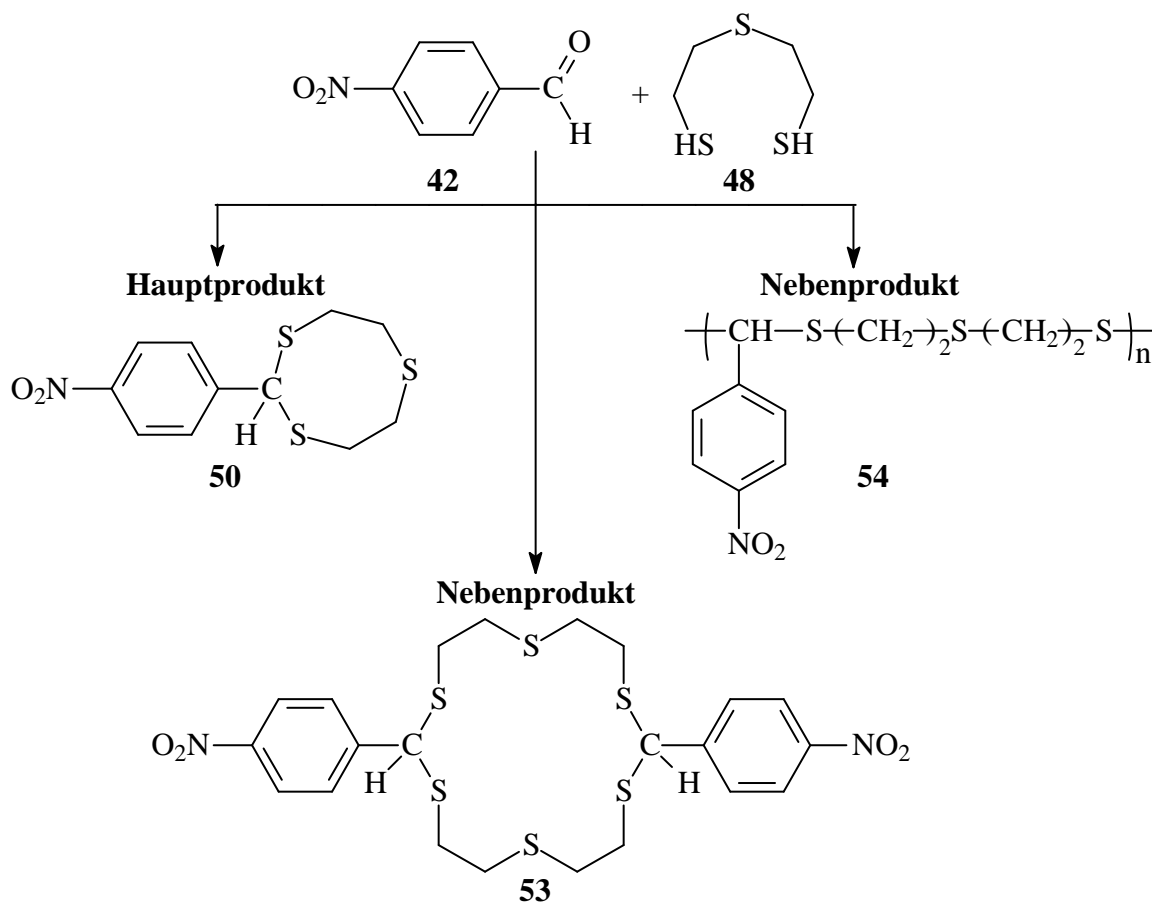
### 5.3.2 Thiokronenether-substituiertes Diazoniumsalz

Ein weiteres Synthesziel war die Einführung einer schwefelreicheren funktionellen Gruppe Thiokronenether-Gruppe. Für die Synthese der Thiokronenether ohne Methylenspacer (Schema 30) wurde das *Bis*-(mercaptoethyl)-sulfid (**48**) ausgewählt, da es das kleinste kommerziell erhältliche Dithiol zum Aufbau Thiokronenether-substituierter Formazane war und analog drei Schwefelatome, wie das Trithian (Abbildung 30), besaß. Jedoch sind die Schwefelatome im Gegensatz zum Trithian über zwei Ethyleneinheiten und eine Methyleneinheit voneinander getrennt.



**Schema 30: Reaktionsweg zum Thiokronenether-substituierten Diazoniumsalz**

Im Gegensatz zu den Thioketalen wurde bei der entsprechenden Umsetzung (Schema 31) des *p*-Nitrobenzaldehyds (**42**) mit *Bis*-(mercaptoethyl)-sulfid (**48**) in Dichlormethan und Lewis-Säure ein Produktgemisch gebildet, welches sich hauptsächlich aus dem 2-(4-Nitrophenyl)-[1, 3, 6]trithiozyklooctan (**50**), Dimeren (**53**) und Polymeren (**54**) zusammensetzte.



### Schema 31: Reaktionsprodukte der Thioketal-Bildung

Um die Bildung dieser Nebenprodukte (**53**, **54**) zu unterdrücken, wurde die von Kellogg/Xiaming [153] beschriebene Methode der azeotropen Destillation in Benzol und Toluolsulfonsäure als Katalysator angewendet. Nach dieser Methode konnte zwar nicht die Ausbeute von 91 % erreicht werden, jedoch ließ sich die Bildung des Dimeren (**53**) und Polymeren (**54**) besser kontrollieren, bzw. unterdrücken. Aus diesen Erkenntnissen heraus und durch Variation der Versuchsbedingungen (Temperatur, Reaktionszeit, Lösungsmittel und Katalysatormenge) sowie des apparativen Aufbaus konnte das gewünschte Thioketal (**50**) in einer Ausbeute von 63 - 70 % hergestellt werden. Die Änderungen in der Durchführung bestanden darin, dass Chloroform anstelle von Benzol zum Einsatz kam. Außerdem wurde in einer mit Molekularsieb (4Å) gefüllten Soxhlet-Anlage das entstehende Wasser aus der Reaktionslösung kontinuierlich entfernt. Dadurch wurde einerseits die Temperatur von 70°C nicht überschritten (Bildung der Nebenprodukte Dimeren (**53**) und Polymeren (**54**)) und andererseits eine nahezu vollständige Umsetzung der Edukte von Nitrobenzaldehyd (**42**) und dem Dithiol (**48**) erreicht.

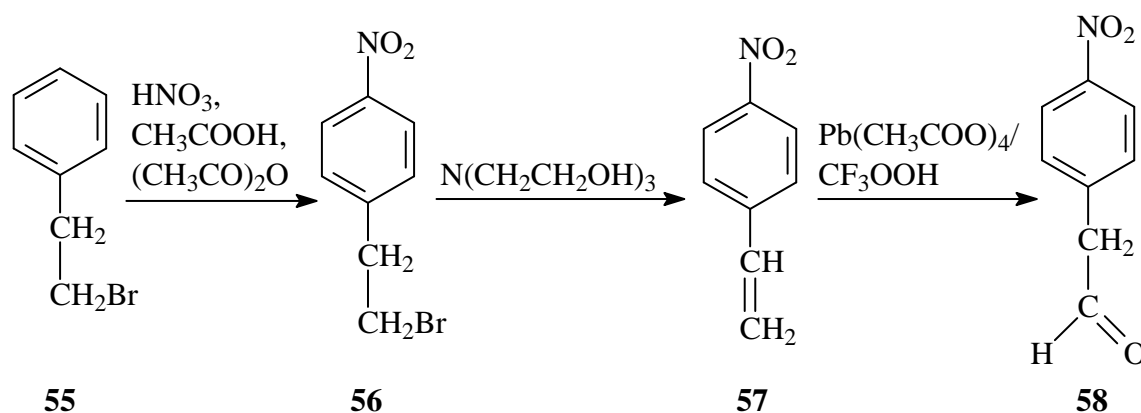
Bei der Reduktion mit Zn/Eisessig/H<sub>2</sub>O wurde im Gegensatz zu den Thioketal-substituierten Aminen mehr acyliertes Amin gebildet, so dass die erhaltenen Rohprodukte durch

Umkristallisation mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder säulenchromatographisch (Kieselgel/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) gereinigt werden mussten. Die anschließende Diazotierung wurde unter den gleichen Reaktionsbedingungen, wie sie bei der Darstellung der Thioketal-substituierten-Formazane gewählt wurden, durchgeführt (Kapitel 5.3.1). Im Unterschied zu diesen war das entsprechende Thiokronenether-Amin (**51**) sowie das daraus resultierende Diazoniumsalz (**52**) weniger löslich.

### 5.3.3 C1-Spacer-substituierte Diazoniumsalze

Durch die Einführung eines C1-Spacers zwischen Aromat und Thioketalfunktion sollte die Flexibilität der ansonsten starren Thioketale/Thiokronenethern erhöht werden (Schema 32), um Gegenfalls nach Immobilisierung die Sorptionseffektivität zu erhöhen.

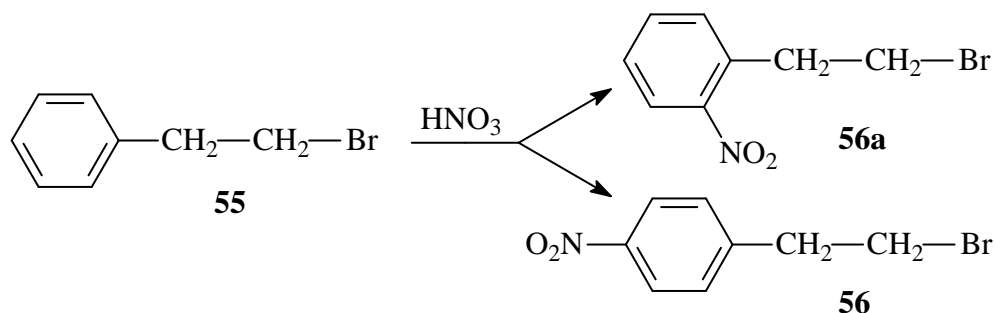
Als Ausgangsverbindung diente hierbei das Phenylethylbromid (**55**), weil es den benötigten C1-Kohlenstoff im Molekül besaß und die Einführung einer Nitrofunktion anstelle eines weiteren Kohlenstoffatoms präparativ einfacher war. Außerdem lagen für die weiteren Reaktionsschritte zum *p*-Nitrophenylacetaldehyd (**58**) Literaturangaben vor, die Ausbeuten zwischen 90 – 98 % angaben, so dass dieser Syntheseweg sinnvoll erschien [154 - 159].



**Schema 32: Reaktionsweg zum *p*-Nitrophenylacetaldehyd**

Die Nitrierung (Schema 33) von Phenylethylbromid (**55**) erfolgte in einer Lösung aus Essigsäureanhydrid und Essigsäure mit rauchender Salpetersäure (100 %) [154, 155]. Dabei entstand als Nebenprodukt das *o*-Isomer (**59**) *o/p*-Isomeren-Verhältnis von 1:1,8. Die Trennung dieser beiden Verbindungen wurde durch Umkristallisation in Petrolether oder in einem Gemisch aus Benzol/Petrolether (Verhältnis v/v: 1:9) erreicht. In diesem Medium kristallisierte nur das gewünschte *p*-Isomer (**56**) aus. Die Isolierung des restlichen *p*-Nitrophenylethylbromids (**56**) vom *o*-Isomers (**56a**) erfolgte durch Destillation unter vermindertem Druck oder säulenchromatographisch.



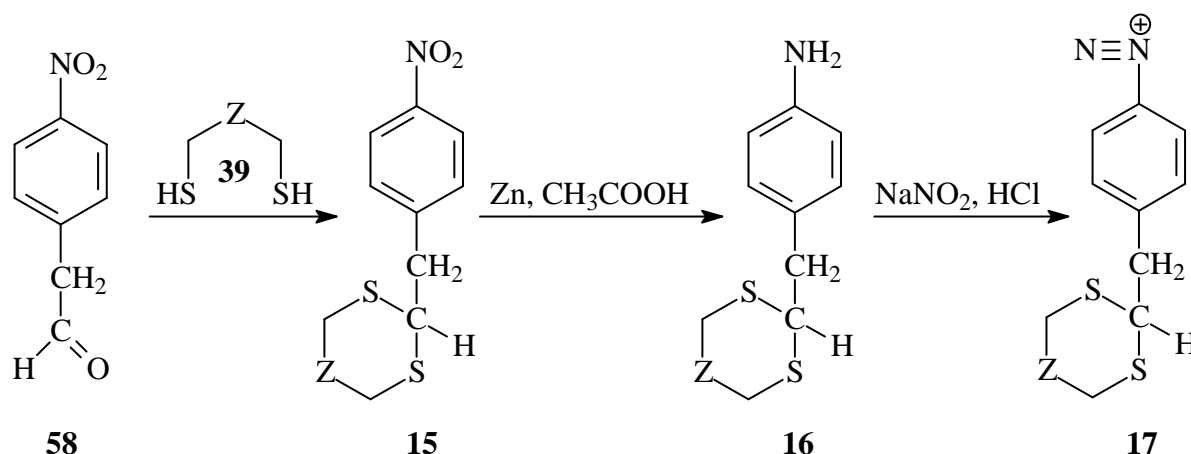


### Schema 33: Produkte der Nitrierung

Für die Bildung des *p*-Nitrostyrols (**57**) wurde das *p*-Nitrophenylethylbromid (**56**) in Triethanolamin und Wasser aufgenommen und unter Rückfluss erhitzt (Dehydrobromierung). Das dadurch gebildete Produkt (**57**) wurde dabei in einem Wasserabscheider von der Reaktionslösung abgetrennt. Bei den durchgeführten Ansätzen erwies sich jedoch die Abtrennung des Produktes als sehr zeitaufwendig, so dass die angegebene Reaktionszeit und -temperatur überschritten wurden. Als Folge davon kam es zu einer Polymerisation des Styrols (**57**). Um die Polymerisation zu unterdrücken und somit die Ausbeute zu steigern, wurde das Übergangsstück des Abscheiders verkürzt und die Reaktionstemperatur von 120°C gewählt. Die dadurch erzielten Ausbeuten von 65 - 70 % wurden durch Einsatz einer Wasserdampfdestillation auf 85 % gesteigert.

Die Oxidation zum *p*-Nitrophenylacetaldehyd (**58**) erfolgte, indem zu einer Lösung aus dem Styrol in Dichlormethan eine Suspension aus Blei(IV)tetraacetat in Trifluoroessigsäure bei Raumtemperatur [156] zugegeben wurde. Im Unterschied zu den anderen Reaktionsschritten war die Oxidation sehr wasserempfindlich und musste daher unter Argon erfolgen.

Die anschließend durchgeführte Synthese zu den benötigten Diazoniumsalzen (**17**), mit Methylenspacer, verlief analog zu den vorherigen (Schema 30) über einen dreistufigen Prozess (Schema 34).



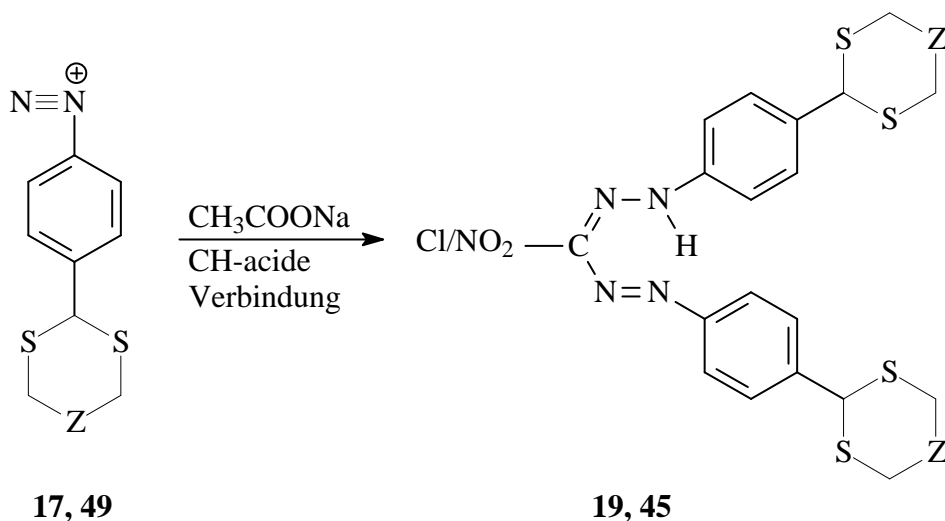
### Schema 34: Reaktionsweg zu den C1-Spacer Diazoniumionen

Für die Bildung der Thioketalgruppe wurden die Dithiole 1, 2-Ethandithiol (**46**) und 1, 3-Propandithiol (**47**) eingesetzt (Abbildung 34). Die Durchführung erfolgte wie bei den Thioketal-substituierten-Formazanen (Kapitel 5.3.1) mit ähnlich guten Ausbeuten (90 %). Im Unterschied zu diesen mussten die erhaltenen Rohprodukte jedoch durch Umkristallisation ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) gereinigt werden. Bei der Reduktion mit  $\text{Zn}/\text{Eisessig}/\text{H}_2\text{O}$  wurde, wie bei den Thiokronenethern, die Bildung eines Öls und von acyliertem Amin erhalten (Kapitel 5.3.2). Abschließend wurde durch Umsetzung mit  $\text{NaNO}_2/\text{HCl}$  das gewünschte Diazoniumsalz gebildet (Ausbeute 60 %).

#### 5.3.4 Darstellung der Formazane nach Syntheseroute C

Die Syntheseroute C (Schema 28) lieferte die für die Darstellung der Formazane benötigten Diazoniumsalze mit und ohne Methylenspacer. Zusätzlich konnte der S-Heterocyclus an der Carbonylfunktion der Ausgangsverbindung durch den Einsatz der entsprechenden Dithiole präparativ einfach dargestellt und variiert werden.

Die abschließende Azokupplung an den CH-aciden Verbindungen Nitromethan (**17**) und Kaliumchlormalonat (**18**) sollten wie in der Syntheseroute B (Schema 25) beschrieben durch Natriumacetat als Puffer erfolgen (Schema 35).



**Schema 35: Reaktionsweg zu den Formazanen**

Die Azokupplung der jeweiligen modifizierten Diazoniumsalze (**17**, **49**) an das Kaliumchlormalonat führte im Gegensatz zur Umsetzung des entsprechenden Diazoniumsalz (**41**) (Syntheseroute B) von *p*-Aminoacetophenon (**37**) in nur geringen Ausbeuten zu den Chlorformazanen (**19**, **45**) und dem korrespondierenden Hydrazonen. Außerdem waren diese Formazanderivate im Unterschied zum Chlor-*bis*-1, 5-[4, 4'-(acetyl)-phenyl]-formazan in dem Reaktionsmedium schwer löslich.

Mit Nitromethan (**17**) als Kupplungsreagenz und Natriumacetat als Puffer verlief die Reaktion in Richtung des gewünschten Produktes, jedoch wurde hierbei vermehrt die Bildung eines braunen Niederschlages beobachtet. Ein Wechsel zu  $\text{K}_2\text{HPO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (pH~6,8) als Puffer führte hingegen zu einem deutlichen Anstieg der Formazanausbeute (**19**, **45**). Als Nebenprodukt konnte bei den durchgeführten Umsetzungen das entsprechende Hydrazon detektiert werden (Schwefelsäuretest), dass bei allen entsprechenden Umsetzungen als Nebenprodukt erhalten wurde. Entsprechend durchgeführte Ansätze mit Kaliumchlormalonat führten jedoch weiterhin nicht zum Erfolg, so dass auf die Darstellung der Chlorformazane (**19**, **45**) verzichtet wurde.

Da die Nitrogruppe am Formazankohlenstoff (**19**, **45**) ebenso wie das Chloratom substituiert werden konnten, wurden dadurch die weiteren Syntheseeziele, die Darstellung der Amino- und Mercapto-Formazan, nicht behindert.

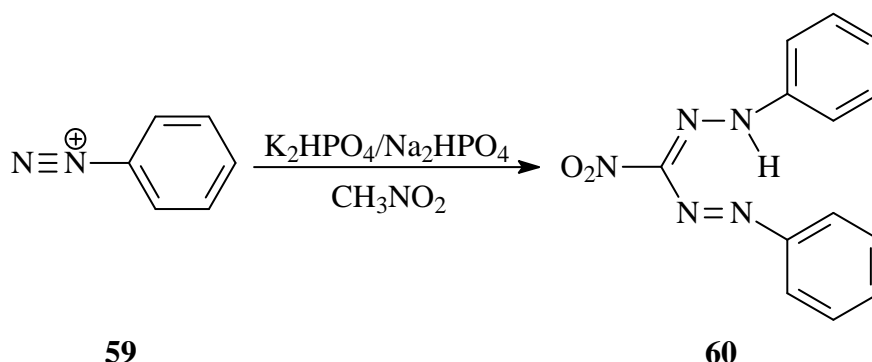
Die säulenchromatographische Isolierung der entsprechenden Formazane (**19**, **45**) zeigte, dass Kieselgel sowie die unterschiedlichen Aluminiumoxide (sauer, basisch und neutral, unterschiedlich aktiviert) als stationäre Phase nicht geeignet waren, da sie die Formazane zersetzten. Eine Reinigung konnte nur durch Waschen in heißem Ethanol, Methanol oder per Soxhletextraktion mit Petrolether/Dichlormethan (2:1), wobei das entsprechende Hydrazon (z.B. *N*-(4-[1,3]Dithian-2-ylmethyl-phenyl)-*N'*-nitromethylen-hydrazon und das Dithiolan-Hydrazon um 5 %) aus dem Rohprodukt herausgewaschen wird, erfolgen. Die erreichten Ausbeuten richteten sich nach der Löslichkeit der entsprechend modifizierten Diazoniumsalze, d. h je löslicher das Diazoniumsalz (Thioether > Thioether mit Methylenspacer > Thiokronenether), im Reaktionsmedium (Ethanol/Wasser 5:1) war, desto besser verlief die Umsetzung zum Formazan (**19**, **45**) (60 – 75 %).

### Darstellung des unsubstituierten-Formazans

Zusätzlich zu den S-haltigen Nitroformazanen (**19**, **45**) wurde das unsubstituierte-Nitroformazan (**60**) synthetisiert. Auf diese Weise sollte eine Einschätzung der Wechselwirkung des am Harz immobilisierten Formazangerüsts gegenüber den zu untersuchenden As- und Se-Spezien erfolgen.

Die Synthese des Grundgerüsts wurde unter den gleichen Reaktionsbedingungen, wie sie bei den Darstellungen der S-Heterozyklen-substituierten-Nitroformazanen gewählt wurden, durchgeführt (Schema 35). Im Unterschied zu diesen, war das Anilin (**33**) jedoch im Reaktionsmedium gut löslich, so dass die Reaktion in einem homogenen Medium ablaufen konnte. Als Folge davon wurde bei der Umsetzung kein Hydrazon (Nitroformaldehyd-

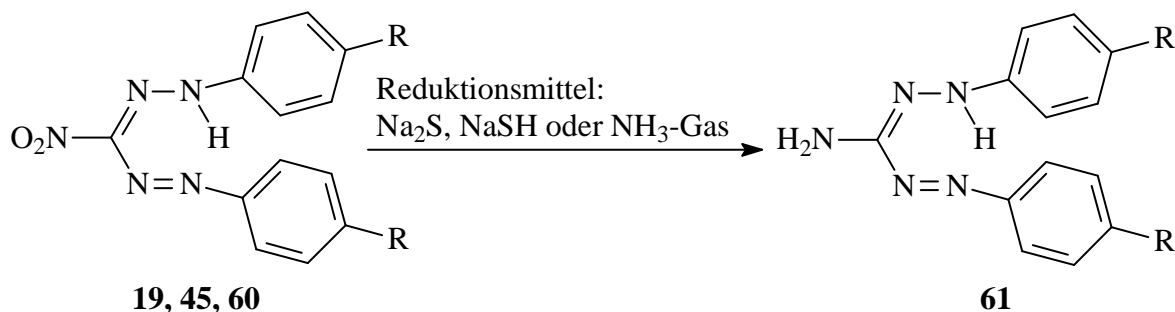
phenylhydrazon) gebildet, sodass sich die Aufarbeitung vereinfachte und eine Umkristallisation in Ethanol ausreichte (75 % Ausbeute).



**Schema 36:** Reaktionsweg zum 3-Nitro-1, 5-*bis*-phenyl-formazan

## 5.4 Reduktion der Nitro- zu den Amino-Formazanen

Die Synthese (Schema 37) zu den Amino-Formazanen (**61**) konnte ausgehend von den S-Heterozyklen-substituierten-Nitroformazanen (**19**, **45**) und dem unsubstituierten-Nitroformazan (**60**) in einer wässrigen, alkalischen Lösung bzw. Suspension mit Natriumhydrogensulfid [157, 158], Natriumsulfid [160, 161] oder Ammoniakgas [158] in einem einstufigen Prozess erfolgen.



R: **H**: 3-Nitro-*bis*-1, 5-phenyl-formazan

R: **Dithian**: 3-Nitro-*bis*-1, 5-[4, 4'-(1, 3-dithian-2yl)-phenyl]-formazan

R: **Dithiolan**: 3-Nitro-*bis*-1, 5-[4, 4'-(1, 3-dithiolan-2yl)-phenyl]-formazan

**Schema 37:** Reaktionsweg zu den Amino-Formazanen

Die durchgeführten Reduktionsansätze zeigten, dass mit Natriumhydrogensulfid im alkalischen Milieu eine präparativ einfache Methode zur Verfügung stand, die gegenüber den anderen alternativen Reduktionsmitteln in Bezug auf Ausbeute und Reinheit die besten Ergebnisse lieferte. Die gebildeten Amino-Formazane (**61**) wurden als rote bis dunkelrote Nadeln erhalten. Auch bei dieser Reaktion war das 3-Nitro-*bis*-1, 5-phenyl-formazan (**60**) im Gegensatz zum 3-Nitro-*bis*-1, 5-[4, 4'-(1, 3-dithian-2yl)-phenyl]- und 3-Nitro-*bis*-1, 5-[4, 4'-

(1, 3-dithiolan-2yl)-phenyl]-formazan im Reaktionsmedium gut löslich und führte somit zu reineren Rohprodukten und höheren Ausbeuten (bis 65 %).

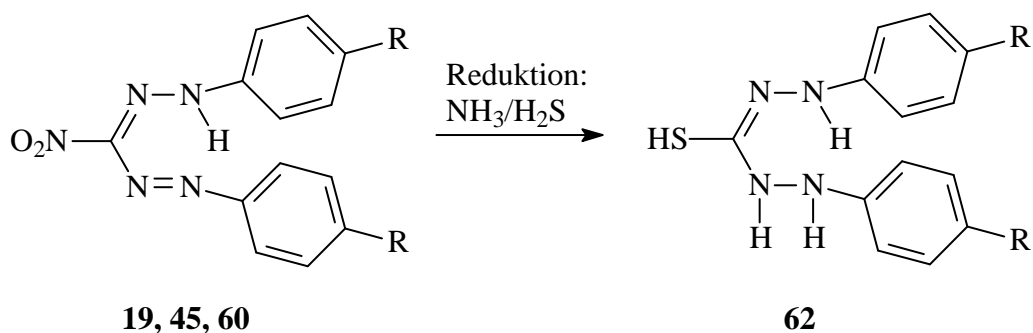
**Tabelle 6: Dargestellte Amino-Formazane**

Amino-Formazan	Substituent
3-Amino- <i>bis</i> -1, 5-phenyl-formazan	-----
3-Amino- <i>bis</i> -1, 5-[4, 4'-(1, 3-dithian-2yl)-phenyl]-formazan	<i>para</i> -Dithian
3-Amino- <i>bis</i> -1, 5-[4, 4'-(1, 3-dithiolan-2yl)-phenyl]-formazan	<i>para</i> -Dithiolan

## 5.5 Umsetzung der Nitro- zu den Mercaptoformazane (Dithizonen)

### I.) Darstellung der Thiocarbazine

Die Reduktion der Nitroformazane (**19**, **45**, **60**) mit milden schwefelhaltigen Reduktionsmitteln in einem ammoniakalischen Milieu führte zu den Thiocarbaziden (**62**). Dabei wurde die Nitrogruppe am Formazan-Kohlenstoff durch eine Mercaptogruppe ersetzt (Schema 38). Für diese Umsetzung stand neben den von Bamberger *et al.* [159] verwendeten Reduktionsmitteln Ammoniumsulfid oder Ammoniumhydrogensulfid zusätzlich, in Anlehnung von Pupko und Pel'kis [160, 161], Schwefelwasserstoffgas zur Auswahl. Im Gegensatz zu den Ammoniumverbindungen wurde durch den Einsatz von Schwefelwasserstoffgas die Ausbeute sowie die Reinheit der Produkte erhöht und daher zur Darstellung der Mercaptoformazane verwendet [160 - 161].



**Schema 38: Darstellung der Thiocarbazine**

Die Einleitung von Ammoniakgas in die methanolische Lösung bzw. Suspension erfolgte solange, bis sie sich dunkelrot verfärbte. Danach wurde Schwefelwasserstoffgas eingeleitet, wodurch sich die Lösung/Suspension von Rot nach Gelb verfärbte. Das Nitro-*bis*-1, 5-phenyl-formazan (**60**) war im Reaktionsmedium gut löslich, sodass die Reaktion in einem homogenen Medium ablaufen konnte.

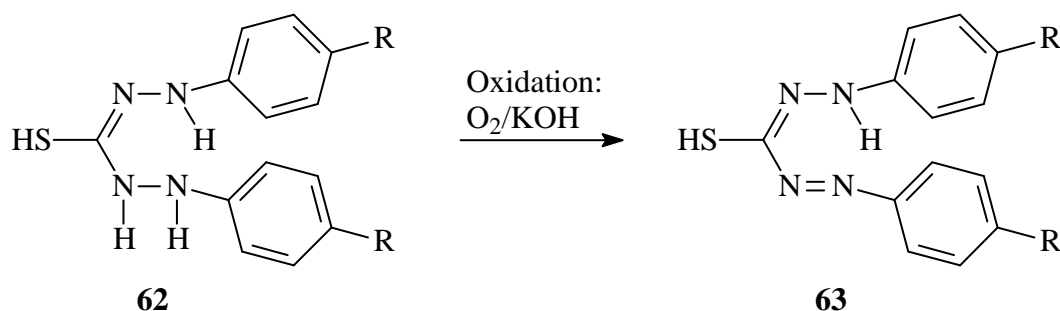
Die beim Einleiten von Schwefelwasserstoff gebildeten intermediären Thiocarbazine (**62**) konnten ohne weitere Isolierung für die weitere Synthese zu den Mercaptoformazanen (**63**) eingesetzt werden.

**Tabelle 7: Dargestellte Thiocarbazine**

Thiocarbazine	Substituent
<i>Bis</i> -1, 5-phenyl-thiocarbazid	-----
<i>Bis</i> -1, 5-[4, 4'-(1, 3-dithian-2yl)-phenyl]-thiocarbazid	<i>para</i> -Dithian
<i>Bis</i> -1, 5-[4, 4'-(1, 3-dithiolan-2yl)-phenyl]-thiocarbazid	<i>para</i> -Dithiolan

## II.) Oxidation der Thiocarbazine zu den Formazanen

Die abschließende Oxidation der Thiocarbazine (**62**) zu den Mercaptoformazanen (**63**) bzw. Thiocarbazonen erfolgte durch Luftsauerstoff in alkalischer Lösung/Suspension (Schema 39).



**Schema 39: Oxidation der Thiocarbazine zu den Mercaptoformazanen**

Die methanolische Thiocarbazidlösung bzw. -suspension wurde solange mit festem Kaliumhydroxid versetzt, bis ein Farbumschlag von gelb nach rot erfolgte. Anschließend wurde die dadurch erhaltene dunkelrote Lösung bzw. Suspension abgekühlt und vorsichtig mit verdünnter Salzsäure neutralisiert. Das Mercaptoformazan (**63**) fiel dabei als blau-schwarzer Niederschlag aus (Rohausbeute: 70 %).

**Tabelle 8: Dargestellte Mercaptoformazane**

Mercaptoformazane	Substituent
3-Mercapto- <i>bis</i> -1, 5-phenyl-formazan	-----
3-Mercapto- <i>bis</i> -1, 5-[4, 4'-(1, 3-dithian-2yl)-phenyl]-formazan	<i>para</i> -Dithian
3-Mercapto- <i>bis</i> -1, 5-[4, 4'-(1, 3-dithiolan-2yl)-phenyl]-formazan	<i>para</i> -Dithiolan

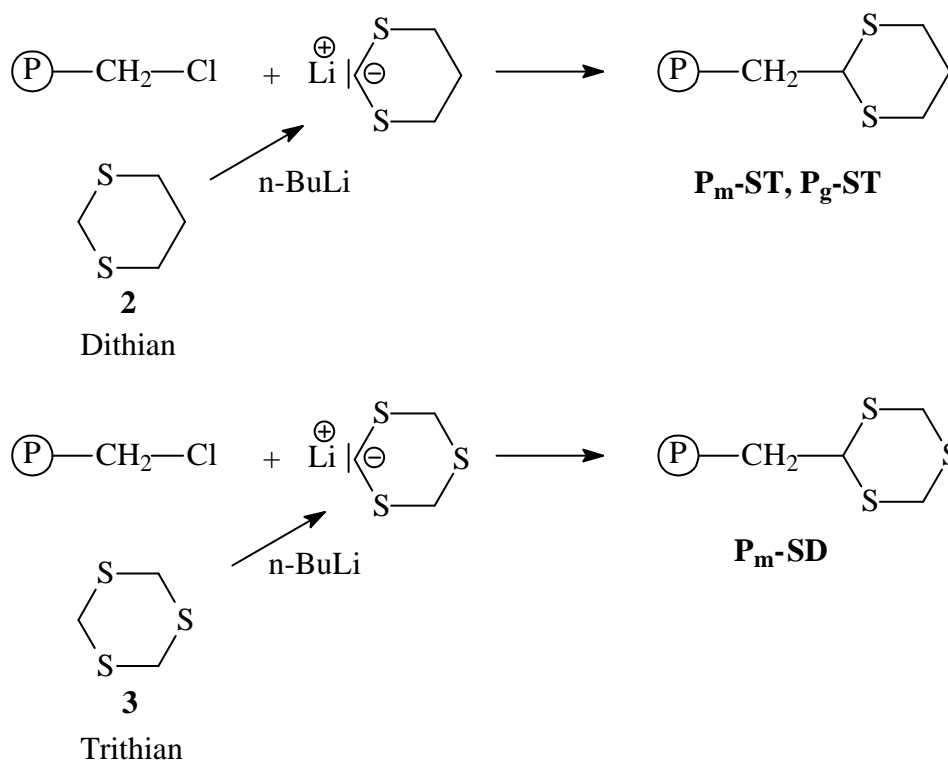
## 6 Immobilisierung an reaktive Träger

Die in den vorherigen Kapiteln 5.3 und 5.5 dargestellten Nitro- (**19**, **49**, **60**), Amino- (**61**) und Mercapto-Formazane (**63**) wurden im nächsten Schritt an Reaktivpolymere der Firmen Bayer AG und Dow-Chemicals gebunden (Schema 41).

Zusätzlich wurde für eine Vorstudie, die S-Heterozyklen Dithian und Trithian an chlormethylierte Harze, unterschiedlicher Morphologie, immobilisiert. Die Herstellung der S-Heterozyklen-substituierten-Chlormethyl-Harze wurde angestrebt, um auf diese Weise eine erste Einschätzung der zu erwartenden Wechselwirkungen dieser immobilisierten S-Heterozyklen (Abbildung 31) gegenüber Metall-Spezies zu erhalten. Außerdem konnte der Einfluss der unterschiedlichen Morphologie der Harze untersucht werden.

### Chlormethyl-Harz

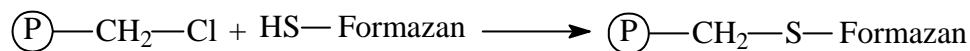
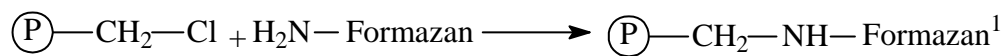
#### I.) Vorstudie mit Dithian/Trithian



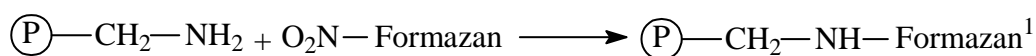
**Schema 40: Immobilisierung der S-Heterozyklen an Chlormethyl-Harz**

**Chlormethyl-Harz**

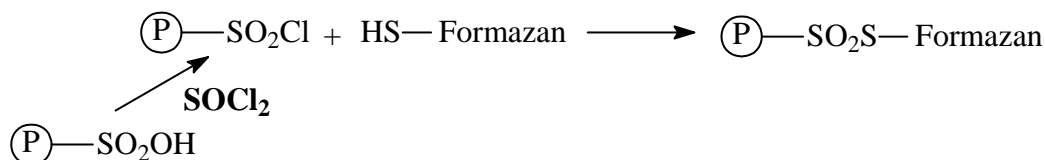
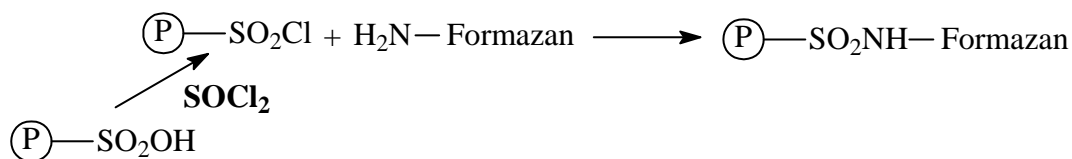
## I.) Amino-/Mercapto-Formane

**Aminomethyl-Harz**

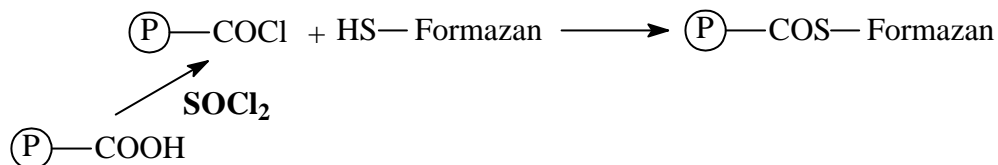
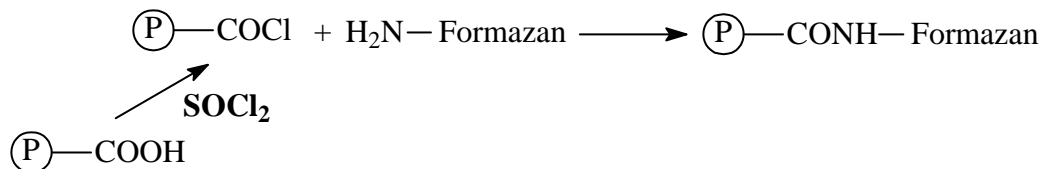
## I.) Nitroformazane

**Sulfonyl-Harz**

## I.) Amino-/Mercapto-Formazane

**Carboxyl-Harz**

## I.) Amino-/Mercato-Formazane



Formazan-Bezeichnung und Struktur siehe Seite: VII - XII

<sup>1</sup>identische Ankergruppen**Schema 41: Immobilisierung der Formazane an reaktive Polymere**



Bei den von der Bayer AG eingesetzten Aminomethyl-, Carboxyl- und Sulfonyl-Harze handelte es sich ausschließlich um Harze mit einer makroporösen Struktur, während das eingesetzte Chlormethyl-Harz von Dow-Chemical eine gelförmige Struktur besaß.

Die makroporösen Harze erhalten ihre definierte Makro-Porenstruktur während der Polymerisation durch die Anwesenheit von Inertmaterialien. Diese Harze sind im Unterschied zu den gelförmigen, aufgrund ihrer höheren Vernetzung, gegenüber osmotischen Einflüssen beständiger und besitzen geringe Siebeffekte in Gegenwart von höhermolekularen Verbindungen [162 - 165].

Gelharze zeichnen sich durch ihr geringeres Kornvolumen und einen geringeren Vernetzungsgrad aus. Aufgrund der geringeren Vernetzung besitzen die als kugelförmige Partikel vorliegenden Styrol-Divinylbenzol-Derivate eine außerordentliche Quellfähigkeit [162, 163].

**Tabelle 9: Eingesetzte Reaktivharze**

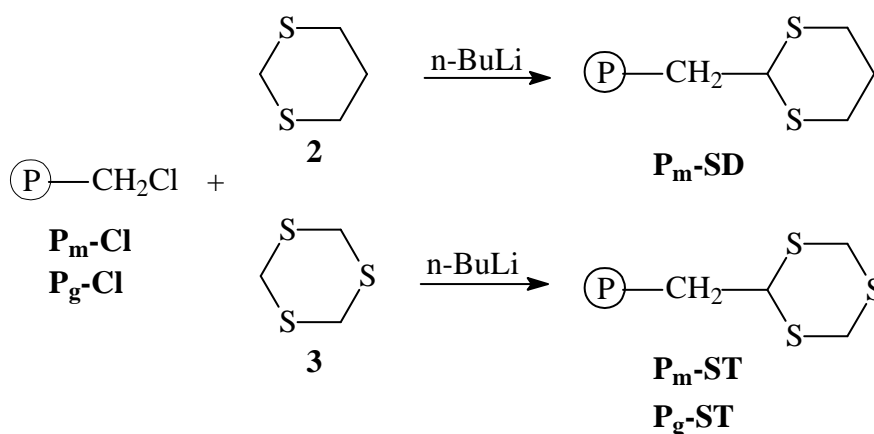
<b>Bezeichnung</b>	<b>Matrix/ funktionelle Gruppe</b>	<b>Struktur</b>	<b>Korngröße</b>	<b>Totale Kapazität<sup>1</sup></b>
P <sub>g</sub> -Cl	vernetztes Polystyrol/ Chlormethyl	gelförmig	200-400 mesh	4,2 mmol/g
P <sub>m</sub> -Cl	vernetztes Polystyrol/ Chlormethyl	makroporös	20-50 mesh	5,6 mmol/g
MP 64 Z II	vernetztes Polystyrol/ Aminomethyl	makroporös	20-50 mesh	7,3 mmol/g
CNP-LF	vernetztes Polyacrylat/ Carboxyl	makroporös	20-50 mesh	k. A.
SP112	vernetztes Polystyrol/ Sulfonyl	makroporös	20-50 mesh	k. A.

16/mesh~Ø mm Korngröße

<sup>1</sup>berechnet aus den Elementaranalysen von Chlor, Schwefel bzw. Stickstoff

## 7 Vorstudie der Dithian- und Trithian-substituierten Chlormethyl-Harze

Die Darstellung der immobilisierten S-Heterozyklen Dithian (**2**) und Trithian (**3**) an die Chlormethyl-Harze erfolgte durch vorherige Deprotonierung der S-Heterozyklen mit n-Butyllithium. Anschließend wurden diese deprotonierten S-Heterozyklen an das gelförmige und makroporöse chlormethylierte Polymer immobilisiert (Schema 42).



**Schema 42: Immobilisierung des Trithians und Dithians**

### 7.1 Untersuchung der funktionalisierten Harze

Eine erste Charakterisierung der modifizierten Harze erfolgte durch Elementaranalyse und Wassergehaltsbestimmung. Die Möglichkeit, eine IR-spektroskopische Bestätigung der Anbindungsreaktion zu erhalten, ist nur sehr begrenzt möglich. Der Grund liegt darin, daß die charakteristischen Banden der S-Heterozyklen (z.B. C-S  $\sim 730 \text{ cm}^{-1}$  und die verschiedenen  $\text{CH}_2$ -Schwingungen:  $\text{CH}_2$  wagg.  $\sim 1220 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{CH}_2$  twist  $\sim 1170 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1100 \text{ cm}^{-1}$  usw.) nur eine geringe Intensivität aufweisen. Diese werden in der immobilisierten Form von den Banden der polymeren Matrix überlagert. Außerdem kann die für das Ausgangs-Polymer charakteristische Bande bei  $\sim 1260 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}$ -Gruppe), nicht zur Abschätzung des Immobilisierungsgrades verwendet werden, da in diesen Bereich wiederum Schwingungen der Heterozyklen auftreten.

Die aus der Elementaranalyse erhaltenen prozentualen Massenanteile und die damit berechneten Kenngrößen, sowie die Wassergehalte sind in Kapitel 12 aufgeführt.

**Tabelle 10: Ergebnisse der Elementaranalyse und berechnete Werte**

Harz	Methode	P <sub>Cl</sub> [%]	P <sub>S</sub> [%]	Q <sub>0s</sub> [mmol/g]	I <sub>s</sub> [%]	W [%]
<b>P<sub>m</sub>-Cl</b>	-	19,79	-	-	-	33
<b>P<sub>m</sub>-SD</b>	I	10,05	8,85	1,4	39	34
	II	1,92	22,45	3,5	94	31
<b>P<sub>m</sub>-ST</b>	I	6,15	10,35	1,1	32	36
	II	2,12	24,89	2,6	73	29
<b>P<sub>g</sub>-Cl</b>	-	14,89	-	-	-	38
<b>P<sub>g</sub>-ST</b>	I	0,25	21,14	2,2	74,75	16

P<sub>x</sub>: elementaranalytisch bestimmte Massenanteile (w/w) an Chlor und Schwefel [%]

Q<sub>0s</sub>: theoretische Kapazität an immobilisiertem Trithian/Dithian [mmol/g]

I<sub>s</sub>: Immobilisierungsgrad an Trithian-/Dithiangruppen [%]

W: Wassergehalt [%]

Wie aus der zu ersehen ist, konnte keine vollständige Umsetzung der Chlormethyl-Gruppen des Ausgangsharzes (**P<sub>m</sub>-Cl**) erreicht werden. Jedoch waren die Immobilisierungsgrade der Harze **P<sub>m</sub>-ST** und **P<sub>m</sub>-SD** groß genug, um eine Erstcharakterisierung der Sorptionseigenschaften durchführen zu können. Außerdem ist eine zweifach höhere theoretische Kapazität mit dem gelförmigen Harz **P<sub>g</sub>-ST** erreicht wurden als mit dem makroporösen **P<sub>m</sub>-ST**.

Auffällig ist jedoch der sehr geringe Wassergehalt des Gelharzes.

Erklärbar ist dieses Ergebnis durch den ausgeprägten hydrophoben Charakter des gelförmigen Harzes **P<sub>g</sub>-ST**, der durch die gebundenen Trithiangruppen vermittelt wird. Diese Hydrophobie zeigt sich auch in dem sehr niedrigen Wassergehalt (16 %). Infolge dieser Eigenschaft wird die Quellung des Harzes und somit die Diffusion von großen Anionen zu den funktionellen Gruppen eingeschränkt bzw. völlig verhindert [162 -165].

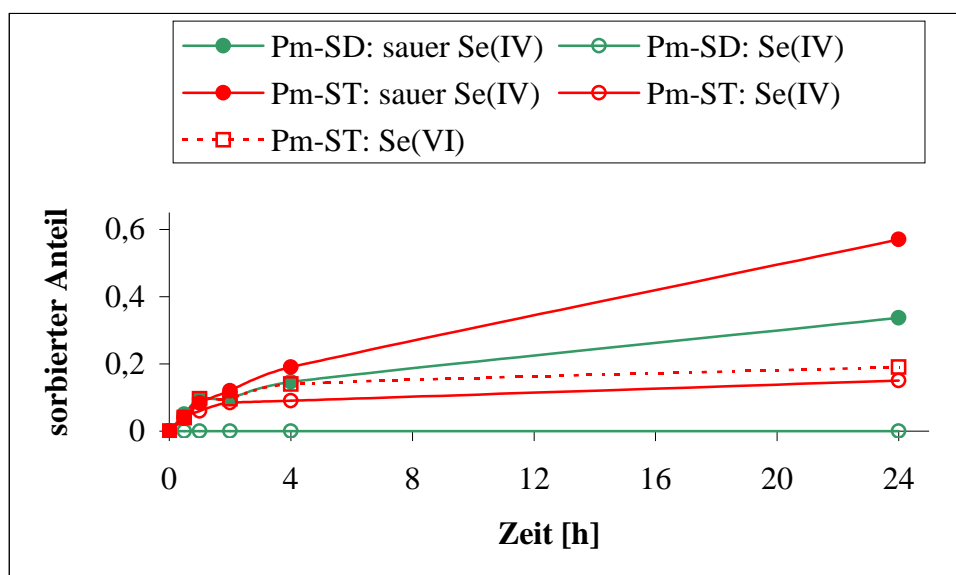
## 7.2 Sorptionseigenschaften unter Batchbedingungen

### As-Sorption

Orientierende Untersuchungen mit As(V) und As(III) zeigten, dass die Harze **P<sub>m</sub>-SD**, **P<sub>m</sub>-ST** und **P<sub>g</sub>-ST** nur eine geringe Affinität aufweisen (sorbierter Anteil < 0,05).

## Se-Sorption

Die Ergebnisse der zeitabhängigen Sorptionsuntersuchungen mit den Harzen **P<sub>m</sub>-ST**, **P<sub>m</sub>-SD** (Methode I) und den Se-Spezies werden in dem Diagramm 1 wiedergegeben. Die nach der Methode II dargestellten Harze und das Ausgangsharz **P<sub>m</sub>-Cl** zeigten nur eine geringe Se-Affinität (sorbierter Anteil um 0,05).



**Diagramm 1: Se(IV/VI)-Sorption der modifizierten Harze **P<sub>m</sub>-SD** und **P<sub>m</sub>-ST** in 0,1 mol/L HCl (Synthesemethode I)**

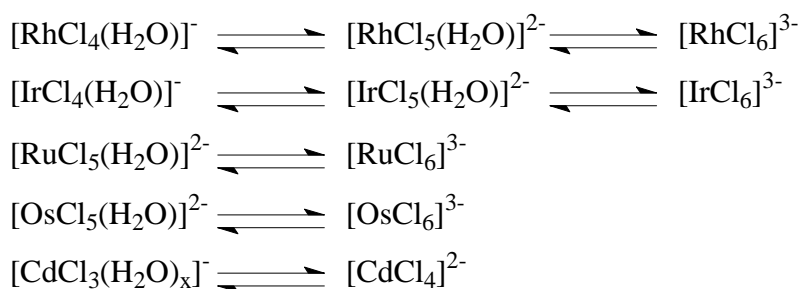
Aus dem Diagramm 1 ist zu erkennen, dass die Sorptionsgrade für die Se(IV)-Spezies bei dem Harz **P<sub>m</sub>-ST** im sauren wie auch im neutralen pH-Bereich größer sind als beim **P<sub>m</sub>-SD**. Dabei ist auffällig, dass generell saure Milieus zu höheren Sorptionsgraden führen als neutrale. So hat **P<sub>m</sub>-SD** in neutraler Lösung überhaupt keine Affinität zu Se(IV). Mit dem nur in geringer Menge zur Verfügung stehendem Harzmaterial konnte nur ein Sorptionsversuch mit Se(VI) durchgeführt werden, welches, wenn auch nur in geringem Ausmaße, ebenfalls in neutralem Medium von **P<sub>m</sub>-ST** sorbiert wird.

Auf dem jetzigen Stand der Erkenntnisse ist erkennbar, dass der vergleichsweise höhere Anteil von Schwefel in den funktionellen Gruppen im **P<sub>m</sub>-ST** zu einer Erhöhung der Affinität zum Se(IV) führt. Im sauren pH-Bereich ( $\text{pH} < 2$ ) ist das Protolysegleichgewicht zum nicht-ionischen  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  verschoben, während im Neutral-Bereich die ionische Form ( $\text{HSeO}_3^-$ ) dominiert (Abbildung 15). Das bedeutet, dass die Harze eine höhere Affinität zu der  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ -Form besitzen. Jedoch zeigt sich am Beispiel der Se(VI)-Spezies, dass auch zweifach negativ geladene Teilchen ( $\text{SeO}_4^{2-}$ ) sorbiert werden können.

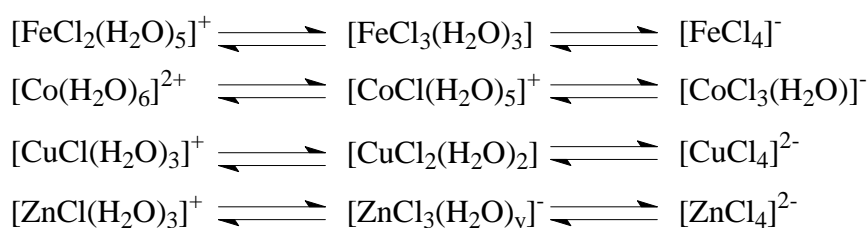
### Edel- und Unedelmetall-Sorption

Für die Sorptionsuntersuchungen mit den S-Heterozyklen-modifizierten Harzen ist die Kenntnis der vorliegenden Metallspezies entscheidend. Da im salzsauren, wässrigen Milieu aufgrund von Gleichgewichtsreaktionen nicht die reinen Metallkationen, sondern Chloro-, Aqua- sowie gemischte Chloroaquakomplexe vorliegen, wobei das Gleichgewicht zugunsten der Chlorokomplexe mit zunehmender Chlorid- bzw. Salzsäure verschoben wird. Aufgrund dieser unterschiedlichen Neigung der Metallionen zur Komplexbildung, werden diese in drei Gruppen eingeteilt [166].

1. Im salzsaurem, wässrigen Milieu bilden die Metallionen Au(III), Pd(II) und Pt(IV) die stabilen Chlorokomplexe  $[\text{AuCl}_4]^-$ ,  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  und  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ .
2. Die zu dieser Gruppe zugeordneten Metallionen stehen in salzsaurem, wässrigem Milieu mit anderen anionischen Chloroaquakomplexe im Gleichgewicht.

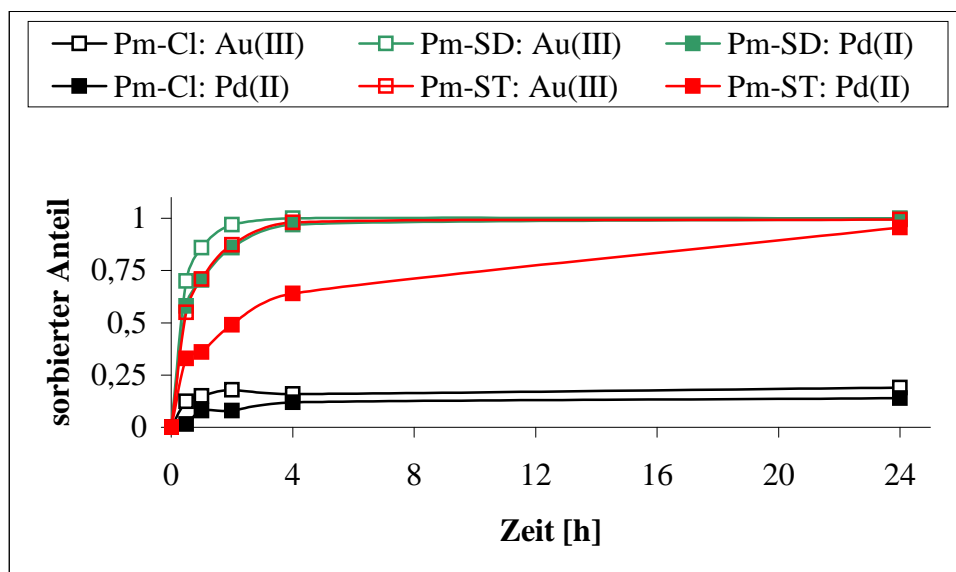


3. Zur letzten Gruppe gehören die Metallionen, die mit neutralen, kationischen und auch anionischen Komplexen im Gleichgewicht stehen.



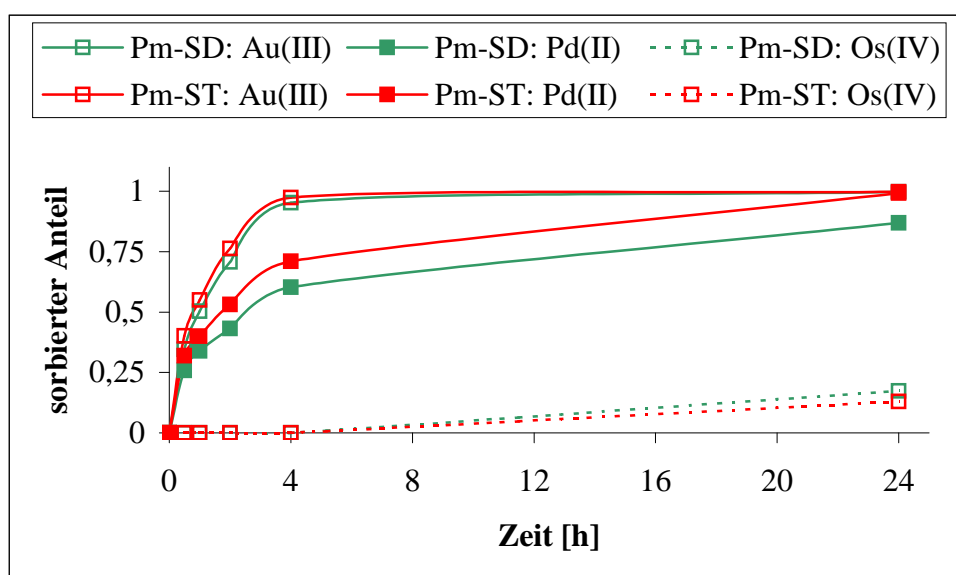
### Edelmetall-Sorption

Die Ergebnisse der simultanen, zeitabhängigen Sorptionsuntersuchungen mit den Harzen **P<sub>m</sub>-ST** und **P<sub>m</sub>-SD** (Methode I) werden im Diagramm 2 und die nach der Methode II dargestellten Harze in den Diagramm 3 und 4 wiedergegeben.

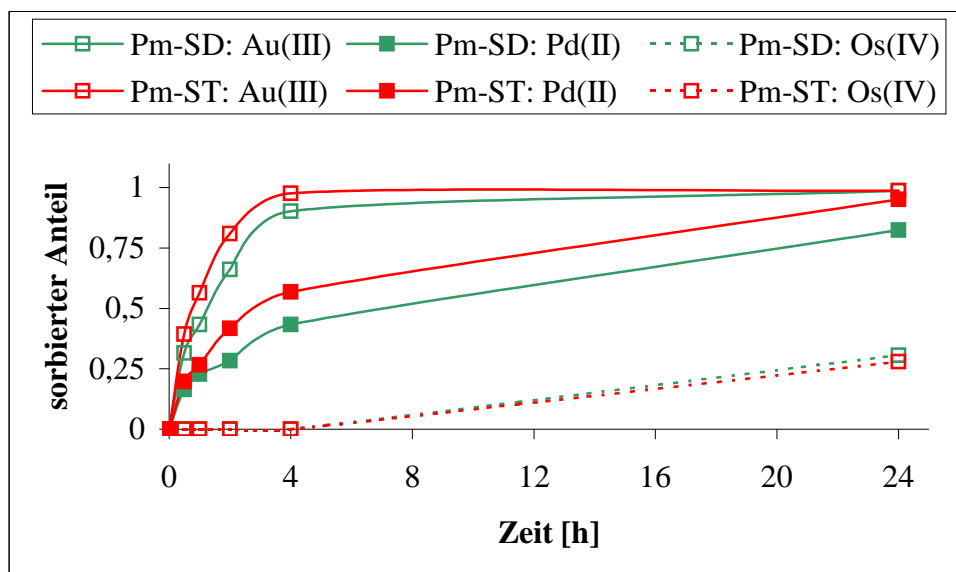


**Diagramm 2: Edelmetall-Sorption der Harze P<sub>m</sub>-Cl, P<sub>m</sub>-SD und P<sub>m</sub>-ST in 0,1 mol/L HCl (Synthesemethode I)**

Beide Harze sorbierten erwartungsgemäß nach dem HSAB-Konzept die angebotenen Edelmetalle Au(III) und Pd(II). Unterschiede traten jedoch in der Sorptionsgeschwindigkeit auf. So konnte z. B. eine vollständige Sorption der Au(III)-Ionen beim P<sub>m</sub>-SD schon nach 4 h erreicht werden. Dagegen zeigte P<sub>m</sub>-ST eine deutlich langsamere Sorptionsgeschwindigkeit, d. h. eine vollständige Sorption wurde erst nach 24 h erreicht. Beim Pd(II) wurde in Bezug auf die Sorptionsgeschwindigkeit der beiden Harze ein ähnliches Ergebnis erreicht. Jedoch verlief die Sorption allgemein langsamer ab, so dass eine vollständige Abreicherung des Pd(II) nur mit P<sub>m</sub>-SD erst nach 24 h möglich war (Diagramm 2)



**Diagramm 3: Edelmetall-Sorption der modifizierten Harze P<sub>m</sub>-SD und P<sub>m</sub>-ST in 0,1 mol/L HCl (Synthesemethode II)**



**Diagramm 4: Edelmetall-Sorption der modifizierten Harze  $P_m$ -SD und  $P_m$ -ST in 1 mol/L HCl (Synthesemethode II)**

Die nach der Methode II dargestellten Harze (Diagramm 3 und 4) zeigten im Vergleich deutlich langsamere Sorptionsgeschwindigkeiten, so dass z. B. die maximale Beladung der Harze mit Pd(II) selbst nach 24 h noch nicht erreicht wurde. Eine Ursache für diesen Effekt ist die größere Hydrophobie und der resultierende, geringere Wassergehalt dieser Harze (Tabelle 10). Außerdem wurde festgestellt, dass die erreichbaren Sorptionsgrade besonders bei Os(IV) mit zunehmender Salzsäurekonzentration zunehmen. Generell wird aber eine Abnahme Au(III) und Pd(II) beobachtet. Dieser Effekt lässt sich durch die steigende Konkurrenzsituation der Chloridionen gegenüber den Chlorometallkomplexen um die aktiven Gruppen des Harzes in höher konzentrierten salzsauren Lösungen erklären.

Die in den Diagrammen 2 bis 4 nicht aufgeführten Metallionen wurden von den Harzen  $P_m$ -Cl,  $P_m$ -SD und  $P_m$ -ST nur bis zu einem Anteil von 0,05 sorbiert.

### Unedelmetall-Sorption

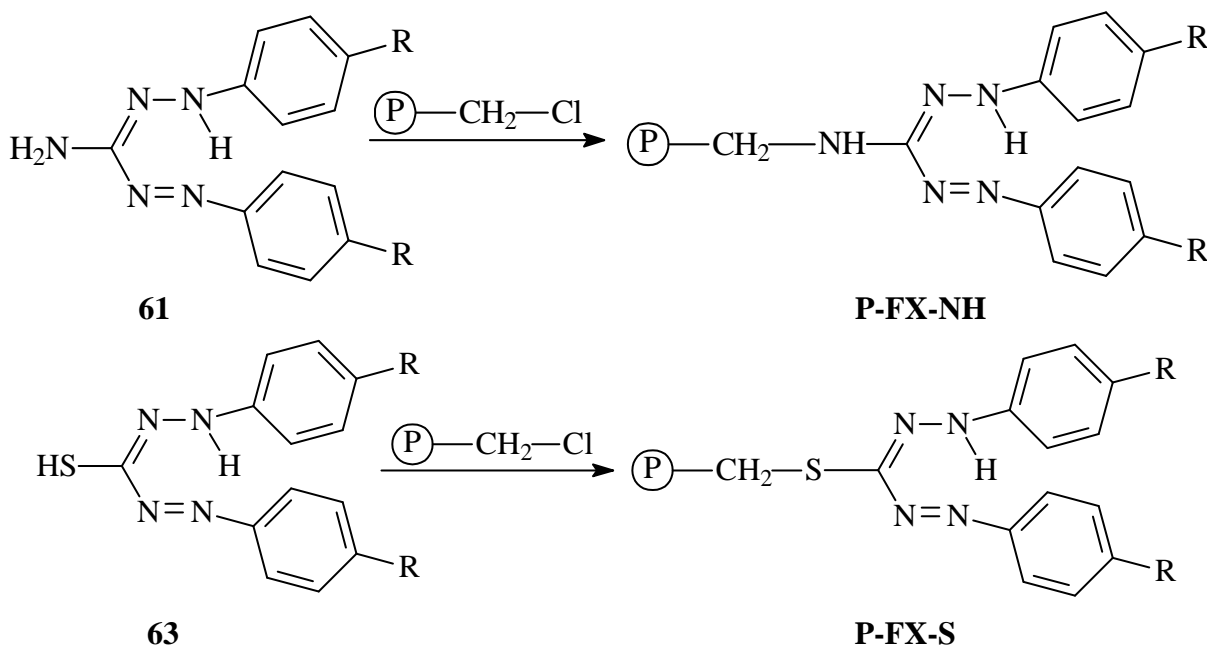
Die simultanen Unedelmetall Untersuchungen in 0,1 mol/L HCl oder 1 mol/L HCl zeigten, dass die Harze  $P_m$ -SD und  $P_m$ -ST nur eine geringe Affinität (sorbierten Anteil 0,03) zu den eingesetzten Metallionen besitzen, so dass die S-Heterozyklen Polymere eine markante Edelmetall-Selektivität aufweisen.

## 8 Immobilisierung der Formazane Reaktivharze

### 8.1 Immobilisierung der Amino- / Mercapto-Formazane an Chlormethyl-Harz

Durch die Immobilisierung der Amino-Formazane an das Chlormethyl-Harz wurde die gleiche Ankergruppe (sekundäre Aminfunktion) gebildet, wie bei der Umsetzung von Nitroformazan mit dem Aminomethyl-Harz (Schema 41). Die Immobilisierung der Mercaptoformazane an Chlormethyl-Harze führte dagegen zu Thioether-Ankergruppen. Dadurch bestand die Möglichkeit, den Einfluss der unterschiedlichen Ankergruppen (Thioether- und sek. Aminofunktion) und der Polymermatrix auf die As- und Se-Sorption zu vergleichen.

Als Lösungsmittel wurden bei den Anbindungsreaktionen Dimethylformamid und katalytische Mengen von Kaliumiodid (Finkelstein Methode) verwendet. Dadurch sollte eine optimale Quellung des Harzes und die Überführung des Chloratoms in eine bessere Abgangsgruppe Iod gewährleistet werden.



X/(R): **0** (unsubstituiert), **1** (Dithiolan), **2** (Dithian) usw.

**Schema 43: Immobilisierung der Amino- und Mercapto-Formazane**

Die erwartete Verfärbung der ursprünglich farblosen chlormetylierten Harze wurde bei den durchgeführten Anbindungsreaktionen beobachtet und konnte als erster Anhaltspunkt für eine erfolgreiche Immobilisierung gedeutet werden. Die Reaktionszeit durfte jedoch 10 Tage nicht überschreiten, da dünnschichtchromatographisch nach Ablauf dieser Zeit, im Unterschied zu



den Nitroformazanen (**19**, **45**, **60**), eine Zersetzung der reaktiveren Amino- (**61**) und Mercapto-Formazanderivate (**63**) detektiert wurde. Bis zur darauffolgenden Oxidation wurden die Harze unter bidest. Wasser aufbewahrt.

## 8.2 Untersuchung funktionalisierter Harze

Eine erste Charakterisierung der modifizierten Harze erfolgte durch Elementaranalyse und Wassergehaltsbestimmung. Die aufgenommenen IR-Spektren konnten nicht zur Bestätigung der Immobilisierungsreaktion eingesetzt werden. Der Grund liegt darin, dass die charakteristischen Banden der polymergebundenen Formazane um  $3250\text{ cm}^{-1}$ ,  $1521/1511\text{ cm}^{-1}$  und  $1360\text{ cm}^{-1}$  für die N-H-, C=N- und N=N-Valenzschwingung nur eine geringe Intensivität aufweisen. Diese werden in der immobilisierten Form von den Banden der polymeren Matrix überlagert. Außerdem kann die für das Ausgangs-Polymer charakteristische Bande um  $1260\text{ cm}^{-1}$  (CH<sub>2</sub>Cl-Gruppe) nicht zur Abschätzung des Immobilisierungsgrades verwendet werden, da in diesen Bereich wiederum Schwingungen der Formazan-Gruppen auftreten.

Die aus der Elementaranalyse erhaltenen prozentualen Massenanteile und die damit berechneten Kenngrößen sowie die Wassergehalte sind in Tabelle 11 aufgeführt.

**Tabelle 11: Ergebnisse der Elementaranalyse und berechnete Werte**

Harz	P <sub>Cl</sub> [%]	P <sub>N</sub> [%]	P <sub>S</sub> [%]	Q <sub>0FS</sub>	Q <sub>0FN</sub>	I <sub>S</sub> [%]	I <sub>N</sub> [%]	W [%]
<b>P<sub>m</sub>-Cl</b>		-	19,79	--				30
<b>P-F0-NH</b>	7,98	3,55		--	0,51		20	45
<b>P-FII-NH</b>	10,54	3,13	8,47	0,66	0,56	36	31	24
<b>P-F0-S</b>	7,37	9,22	5,64	1,76	1,65	70	66	25
<b>P-FII-S</b>	9,46	2,91	11,95	0,74	0,52	45	32	24

P<sub>X</sub>: elementaranalytische Massenanteile (w/w): Chlor, Stickstoff und Schwefel [%]

Q<sub>0FX</sub>: theoretische Kapazität an immobilisiertem Formazan [mmol/g] berechnet aus P<sub>S</sub>/ P<sub>N</sub>

I<sub>X</sub>: Immobilisierungsgrad an Formazangruppen [%] berechnet aus P<sub>S</sub> und P<sub>N</sub>

W: Wassergehalt [%]

Aus der Tabelle 11 ist zu entnehmen, dass der Wassergehalt bei **P-F0-NH** im Gegensatz zu den anderen Harzen zwar höher, aber der erreichte Immobilisierungsgrad am niedrigsten ist. Außerdem führen die Immobilisierungsreaktionen der Mercapto-Formazanen gegenüber den entsprechenden Amino-Formazanen zu einem höheren Immobilisierungsgrad. Die entsprechenden Wassergehalte zeigen jedoch, dass eine Steigerung des Immobilisierungsgrades mit einer Zunahme der Hydrophilie der Harze verbunden ist.

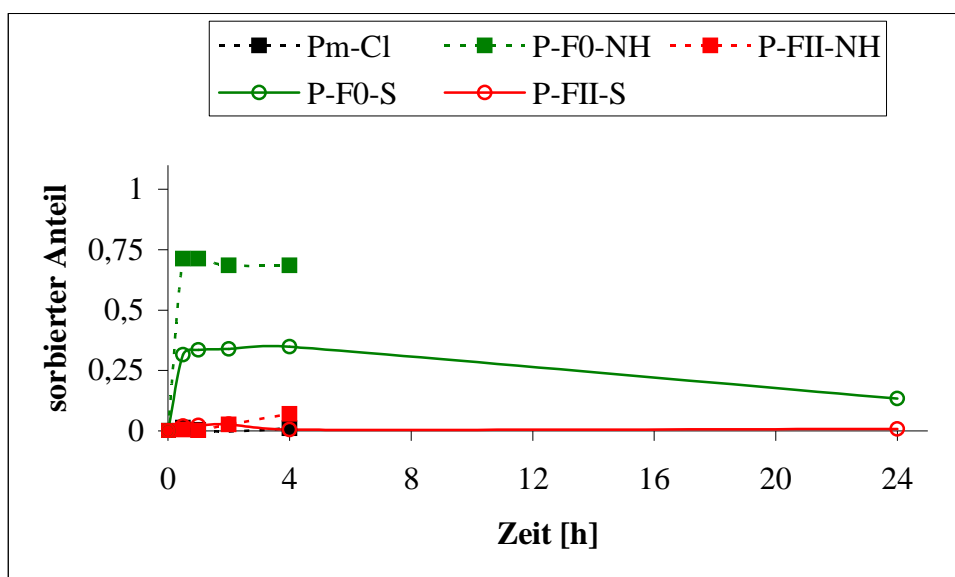
Bei dem Harz **P-FII-S** ist der Unterschied zwischen den aus Schwefel- und Stickstoffgehalten berechneten Immobilisierungsgraden hoch (Differenz: 13 %). Die Ursache hängt von der Schwerlöslichkeit bzw. Stabilität des betreffenden Mercapto-Formazans und den Bedingungen der Darstellung bzw. Reinigung ab. Dadurch wird die Abtrennung des bei der Reaktion freiwerdenden, ebenfalls schwerlöslichen elementaren Schwefels vom Produkt erschwert (s. Kap. 5.5) und bei der Immobilisierungsreaktion vom Harzgerüst aufgenommen. Aus diesem Grund sollte der aus dem Stickstoffgehalt berechnete Immobilisierungsgrad zur Beurteilung herangezogen werden.

### 8.3 Sorptionseigenschaften unter Batchbedingungen

#### As-Sorption

Die Zeitabhängigkeit der As(V)-Sorption durch die Harze **P-F0-NH**, **P-FII-NH**, **P-F0-S**, **P-FII-S** und dem Ausgangsharz **P<sub>m</sub>-Cl** wird in dem Diagramm 5 wiedergegeben.

Eine signifikante As(III)-Sorption durch die modifizierten Harze und das Ausgangsharz konnte nicht festgestellt werden.



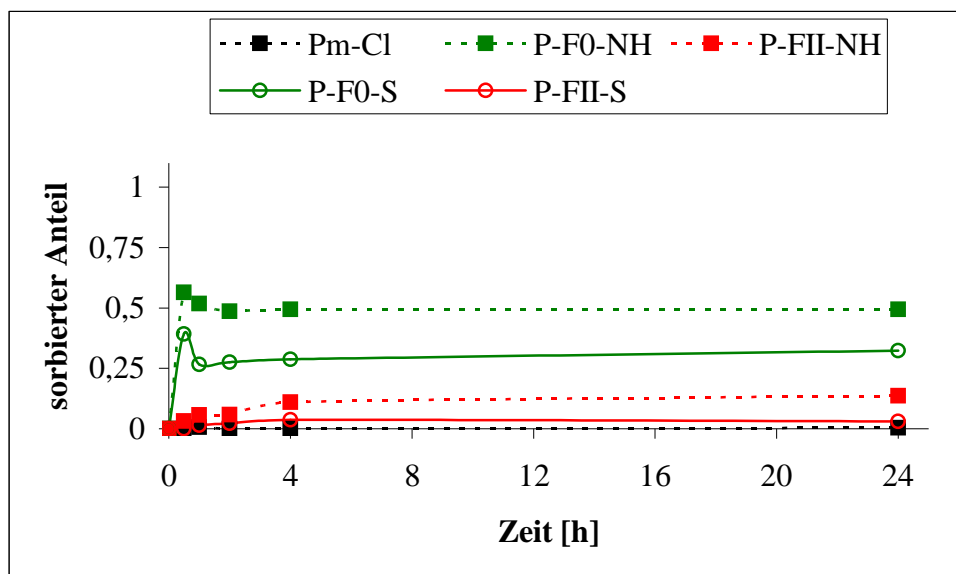
**Diagramm 5: As(V)-Sorption der Formazan-modifizierten Chlormethyl-Harze mit unterschiedlichen Ankergruppen und des Ausgangsharzes**

Aus dem Diagramm 5 ist zu erkennen, dass die mit S-Heterozyklen-substituierten Harze **P-FII-NH**, **P-FII-S** und das Ausgangsharz **P<sub>m</sub>-Cl** keine bzw. nur eine sehr geringe Affinität gegenüber As(V)-Spezies, im Unterschied zu den unsubst. Harzen **P-F0-NH** und **P-F0-S**, besitzen. Außerdem fällt auf, dass die Harze **P-F0-NH** und **P-FII-NH** mit sek. Amin-Ankergruppen (basisch) generell zu höheren Sorptionsgeschwindigkeiten führen. Dieser

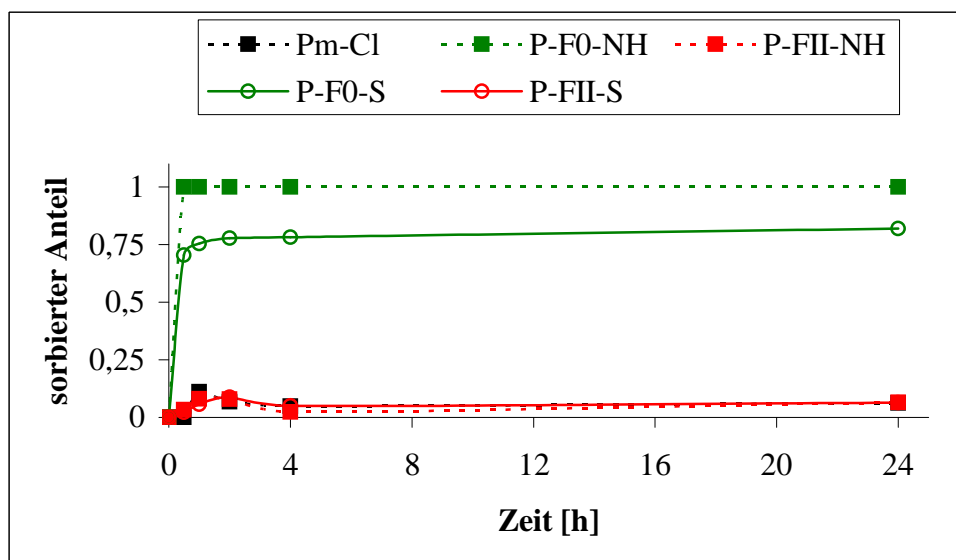
Effekt kann von der größeren Hydrophobie der Thioether-verbrückten Harze **P-F0-S** und **P-FII-S** verursacht werden. Zusätzlich wird bei **P-F0-NH** und **P-F0-S** eine Desorption der angebotenen As(V)-Spezies nach Erreichen des maximalen Sorptiongrades beobachtet.

### Se-Sorption

Die Zeitabhängigkeit der Sorption von Se(IV/VI) durch die synthetisierten Harze werden in den Diagramm 6 und Diagramm 7 wiedergegeben.



**Diagramm 6: Se(IV)-Sorption der Formazan-modifizierten Chlormethyl-Harze mit unterschiedlichen Ankergruppen und des Ausgangsharzes**



**Diagramm 7: Se(VI)-Sorption der Formazan-modifizierten Chlormethyl-Harze mit unterschiedlichen Ankergruppen und des Ausgangsharzes**

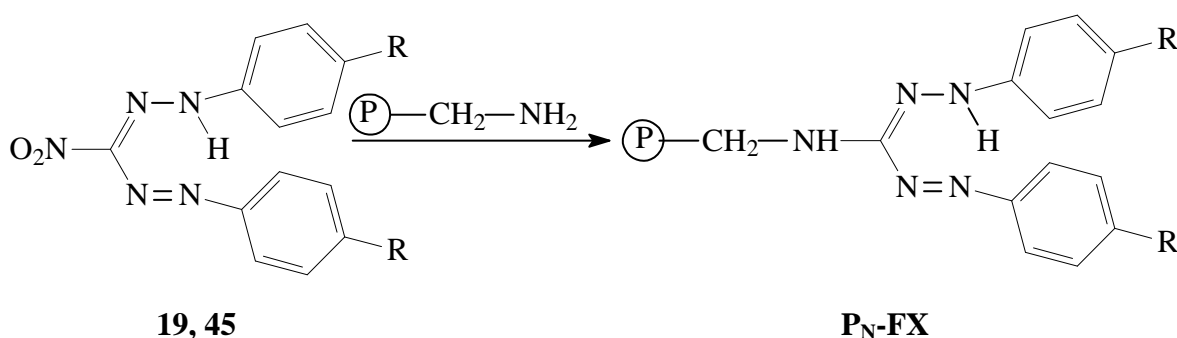
Bei der Se-Sorption zeigen die Polymere - mit und ohne S-Heterozyklus-substituierten Formazangruppen - einen generell ähnlichen Sorptionsverlauf. Die Polymeren **P-F0-NH** und **P-F0-S** desorbieren Se(IV) nach Erreichen des maximalen Sorptionsgrades, wobei der Effekt bei den Thioether verbrückten Harz stärker ausgeprägt ist. Im Gegensatz dazu wird bei Se(VI) kein Desorptionseffekt beobachtet. Außerdem wird die zuvor aufgestellte Aussage, dass die sek. Amino-Ankergruppen zu höheren Sorptionsgeschwindigkeiten führen, durch die erhaltenen Kurvenverläufe bestätigt. Die mit Dithiolan-substituierten Polymere **P-FII-NH** und **P-FII-S** sorbierten die angebotenen Se-Spezies nur in einem geringen Maße. Allgemein besitzen die Formazan-Harze eine höhere Affinität gegenüber Se(VI) als zu Se(IV) (Ausnahme: **P-FII-NH**).

#### 8.4 Immobilisierung der Nitroformazane an Aminomethyl-Harz

Bei der Synthese der harzgebundenen Tetrazoliumderivaten nach der „indirekten Methode“ (Schema 11) erfolgte zuerst die Anbindung der Nitroformazane (**19, 45**) an das aminomethylierte Harz in aprotischen Lösungsmitteln. Um die optimalen Bedingungen für die Immobilisierungsreaktion zu erhalten, wurden die nachfolgenden Versuchsansätze mit 3-Nitro-*bis*-1, 5-[4, 4'-(1, 3-dithian-2yl)-phenyl]-, 3-Nitro-*bis*-1, 5-[4, 4'-(1, 3-dithiolan-2yl)-phenyl]-formazan und dem Aminomethyl-Harz **P-NH<sub>2</sub>** unter Argon durchgeführt.

Bei der Reaktion wurde die leicht substituierbare Nitrogruppe der Formazanderivate (**19, 45**) durch die nucleophile Aminomethyl-Gruppe (Basizität: Aminomethylbenzol  $\approx$  aliphatischen Amin) des Harzes verdrängt. Dabei wurde das Formazan über eine sekundäre Aminofunktion (Ankergruppe) an das Harz gebunden (Schema 44).

Als aprotische Lösungsmittel wurden Dimethylformamid und Tetrahydrofuran, die eine ausreichende Quellung der polymeren Matrix gewährleisten und einen S<sub>N</sub>-2 Reaktionsverlauf begünstigen, eingesetzt. Zudem sollte überprüft werden, ob die labil gebundene Nitrogruppe am Formazan (**19, 45**) gegen die bessere Abgangsgruppe Iod ausgetauscht werden kann.



X/(R): **0** (unsubstituiert), **1** (Dithiolan), **2** (Dithian) usw. (siehe Seiten VII – XI)

**Schema 44: Immobilisierung an das Aminomethyl-Harz**

**Tabelle 12: Versuche zur Immobilisierung**

Lösungsmittel	Harze	Z	Salzzusatz	S-Gehalt [%]
abs. THF <sup>1</sup>	<b>P<sub>N</sub>-FII</b>	-	-	5,70
abs. THF <sup>1</sup>	<b>P<sub>N</sub>-FII</b>	-	KI	5,20
abs. DMF <sup>2</sup>	<b>P<sub>N</sub>-FII</b>	-	-	9,41
abs. DMF <sup>2</sup>	<b>P<sub>N</sub>-FII</b>	-	KI <sup>3</sup>	3,92
abs. DMF <sup>2</sup>	<b>P<sub>N</sub>-FI</b>	-CH <sub>2</sub> -	KI <sup>3</sup>	4,84

<sup>1</sup>Im Reaktionsansatz sind dünnschichtchromatographisch Zersetzungsprodukte des Formazans nachweisbar, Reaktionszeit 14 d

<sup>2</sup>deutlich weniger Zersetzungsprodukte als in abs. THF

<sup>3</sup>Finkelstein-Methode

Der Zusatz von KI führte entgegen der Erwartung zu geringere S-Gehalte der Harze bzw. Immobilisierungsgrade und Dimethylformamid als Lösungsmittel zu höheren Umsätzen. Die Anbindungsreaktion der aminomethylierten Matrix mit Nitroformazanderivaten ging mit einer Dunkelfärbung des zunächst gelblichen Polymeren einher.

Der erfolgreiche Verlauf der Reaktionen eröffnete nun die Möglichkeit, die S-Heterozyklen-substituierten-Nitroformazane (**19**, **45**) sowie das unsubstituierte-Nitroformazan (**60**) an aminomethylierte Polymere zu immobilisieren und Sorptionsuntersuchungen durchzuführen. Auf diese Weise sollte eine erste Einschätzung der zu erwartenden Wechselwirkungen der Formazan-Harze (komplexierende S-Atome) gegenüber den As- und Se-Spezies erhalten werden. Außerdem könnten die daraus resultierenden Ergebnisse mit denen der entsprechenden oxidierten Formen (Leitstruktur: immobilisierte S-haltige Tetrazolium-Derivate), die zusätzlich über eine Anionenaustauscherfunktion verfügen, verglichen werden und somit zur Optimierung der Leitstruktur (Abbildung 31) beitragen.

## 8.5 Untersuchung der funktionalisierten Aminomethyl-Harze

Eine erste Charakterisierung der modifizierten Harze **P-NH<sub>2</sub>**, **P<sub>N</sub>-F0** - **P<sub>N</sub>-FV** erfolgte durch Elementaranalyse und Wassergehaltsbestimmung. Die elementaranalytischen Ergebnisse der anderen Harze stehen noch aus. Die Möglichkeit, eine IR-spektroskopische Bestätigung der Anbindungsreaktion und der Oxidation zu den Tetrazoliumsalzen zu erhalten, ist nur sehr begrenzt möglich. Der Grund liegt darin, dass die charakteristischen Banden der polymergebundenen Formazane um 3250 cm<sup>-1</sup>, 1521 cm<sup>-1</sup> und 1511 cm<sup>-1</sup>, 1360 cm<sup>-1</sup> für die N-H-, C=N- und N=N-Valenzschwingung nur eine geringe Intensivität aufweisen. Diese werden in der immobilisierten Form von den Banden der polymeren Matrix überlagert.

Außerdem kann die für das Ausgangs-Polymer charakteristische Bande um  $3300\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2\text{NH}_2$ -Gruppe), nicht zur Abschätzung des Immobilisierungsgrades verwendet werden, da in diesen Bereich wiederum Schwingungen der Formazan-Gruppen auftreten.

Die aus der Elementaranalyse bisher erhaltenen prozentualen Massenanteile und die damit berechneten Kenngrößen sowie die Wassergehalte sind in Tabelle 13 aufgeführt.

**Tabelle 13: Ergebnisse der Elementaranalyse und berechnete Werte**

Harz	Methode	P <sub>N</sub> [%]	Q <sub>N</sub> [mmol/g]	P <sub>S</sub> [%]	Q <sub>0F</sub> [mmol/g]	I <sub>S</sub> [%]	W [%]
<b>P-NH<sub>2</sub></b>	-	10,21	7,3	-	-	-	54
<b>P<sub>N</sub>-F0</b>	DMF/KI	11,93		-	<sup>2</sup>		48
<b>P<sub>N</sub>-FI</b>	DMF/KI	8,89	-	3,92	0,31	18	35
<b>P<sub>N</sub>-FII</b>	DMF/KI	9,00	-	4,84	0,38	22	35
<b>P<sub>N</sub>-FIII</b>	DMF/KI	9,24		7,94	0,41	28	36
<b>P<sub>N</sub>-FIV</b>	DMF/KI	9,99		1,86	0,15	10	44
<b>P<sub>N</sub>-FV</b>	DMF/KI	9,42		2,76	0,22	13	43

P<sub>x</sub>: elementaranalytisch bestimmte Massenanteile (w/w) an Stickstoff und Schwefel [%]

Q<sub>N</sub>: Stickstoffgehalt der Harze [mmol/g]

Q<sub>0F</sub>: theoretische Kapazität an immobilisiertem Formazan [mmol/g]

I<sub>F</sub>: Immobilisierungsgrad an Formazangruppen [%]

W: Wassergehalt [%]

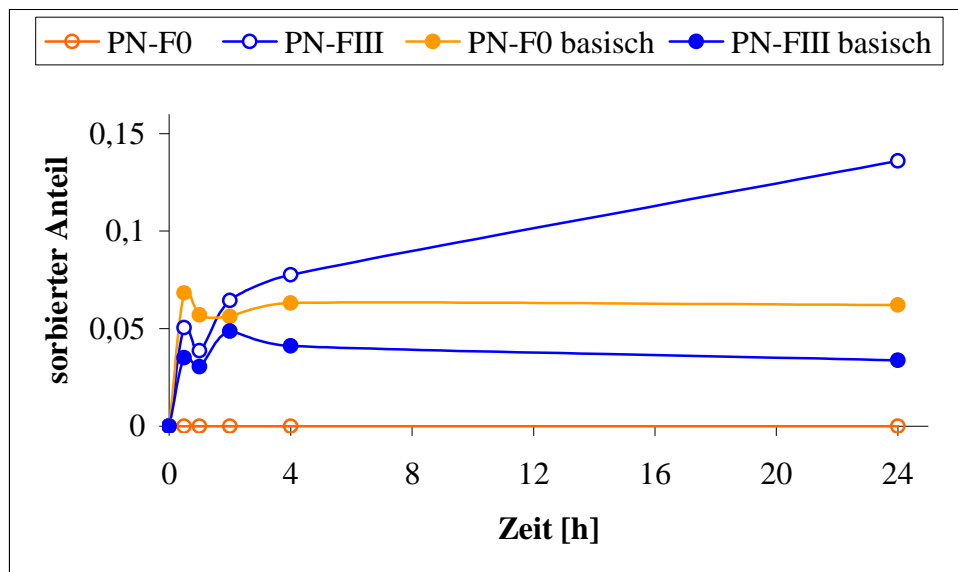
Für die nachfolgenden Sorptionsstudien werden die nach der Finkelstein-Methode dargestellten Harze **P<sub>N</sub>-FI** und **P<sub>N</sub>-FII** eingesetzt, da der Immobilisierungsgrad dieser Harze ähnlich ist und somit Vergleiche bzw. Erkenntnisse über den Einfluss des strukturellen Unterschiedes erlauben.

## 8.6 Sorptionseigenschaften unter Batchbedingungen

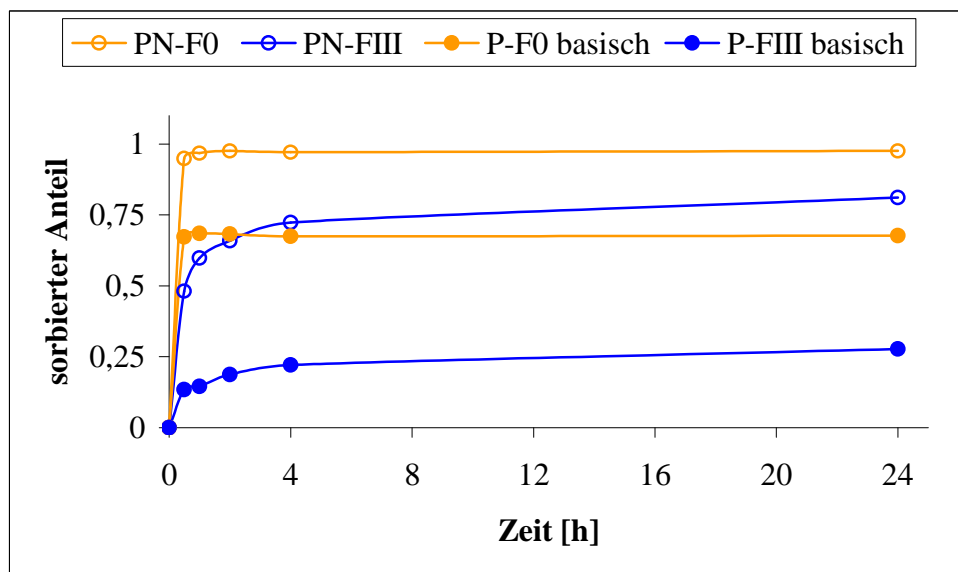
### As-Sorption neutrale und basische Bedingungen

Außerdem wird zusätzlich die pH-Abhängigkeit der As-Sorption unter Batch-Bedingungen untersucht, da im trinkwasserrelevanten pH-Bereich von 6,5-9,5 unterschiedliche Hydrolyse-Formen, speziell bei der Se(IV/VI)- und As(III/V)-Spezies, vorliegen (Abbildung 3 und 14).

Die Zeitabhängigkeit der Sorption der As-Spezies durch die synthetisierten Harze **P<sub>N</sub>-F0** und **P<sub>N</sub>-FIII** werden in den Diagrammen 8 und 9 wiedergegeben.



**Diagramm 8: As(III)-Sorption der Harze  $\text{P}_\text{N}\text{-F0}$  und  $\text{P}_\text{N}\text{-FIII}$  (basisch:  $10^{-3}$  mol/L  $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ , pH= 9,5; sonst neutral)**

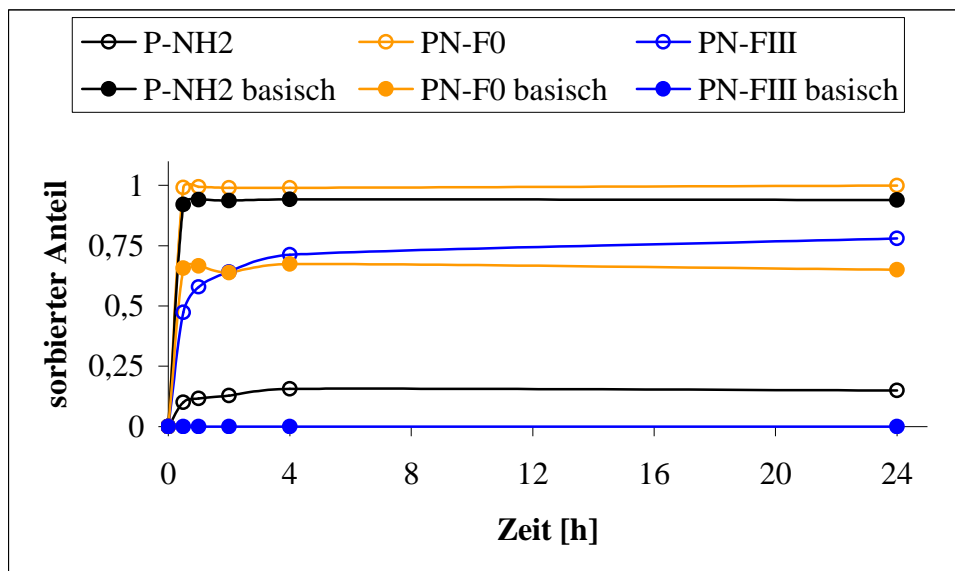


**Diagramm 9: As(V)-Sorption der Harze  $\text{P}_\text{N}\text{-F0}$  und  $\text{P}_\text{N}\text{-FIII}$  (basisch, neutral)**

Aus den Diagrammen 8 und 9 ist zu erkennen, dass die Sorptionsgrade für die As(III/V)-Spezies bei den Harzen  $\text{P}_\text{N}\text{-FIII}$  und  $\text{P}_\text{N}\text{-F0}$  im basischen pH-Bereich i. d. R. kleiner sind als im Neutral-Bereich. Dabei ist auffällig, dass die Kurvenverläufe generell bei dem Harz  $\text{P}_\text{N}\text{-F0}$  nach 4 h gering abfallen (Diagramm 9) während sie bei dem Harz  $\text{P}_\text{N}\text{-FIII}$  weiterhin steigen. Die langsamere Sorptionsgeschwindigkeit des Harzes  $\text{P}_\text{N}\text{-FIII}$  ist auf die größere Hydrophobie, die durch die S-haltigen Substituenten verursacht werden, zurückzuführen.

### Se-Sorption (basisch)

Die Ergebnisse der zeitabhängigen Se(VI)-Sorption im basischen und neutralen Bereich werden im Diagramm 10 wiedergegeben.



**Diagramm 10: Se(VI)-Sorption der Harze P-NH<sub>2</sub>, P<sub>N</sub>-F0 und -FIII (basisch, neutral)**

Bei dem Ausgangsharz **P-NH<sub>2</sub>** wird nach der basischen Behandlung eine enorme Steigerung der Se(IV)-Sorption erzielt. Im Gegensatz dazu wird bei den Harzen **P<sub>N</sub>-F0** und **P<sub>N</sub>-FIII** im basischen Bereich, verursacht durch die zusätzlichen Fremdionen, eine Verringerung der Affinität zu der angebotenen Se(VI)-Spezies erreicht. Sehr auffällig ist hierbei, dass das Harz **P<sub>N</sub>-FIII** z. B. im basischen Milieu Se(VI) nicht mehr sorbiert. Das unsubstituierte, polymergebundene Formazan-Harz **P<sub>N</sub>-F0** sorbiert innerhalb von 0,5 h nahezu vollständig Se(VI), während das **P<sub>N</sub>-FIII** im neutralen Bereich selbst nach 24 h sein Sorptionsgleichgewicht nicht erreicht hat.

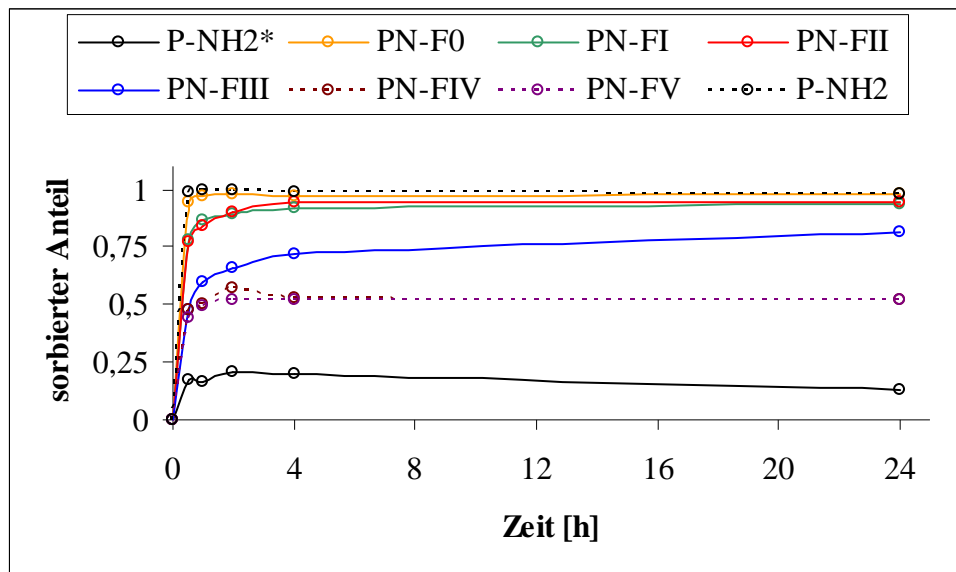
Außerdem zeigt das Ausgangsharz **P-NH<sub>2</sub>** im Unterschied zu den Formazan-Harzen eine deutliche Tendenz, nach Erreichen des maximalen Sorptionsgrades (ca. 2 h), Se(VI) wieder zu desorbieren.

### As-Sorption

Die Zeitabhängigkeit der Sorption von As(V) durch die synthetisierten Harze werden in den Diagramm 11 wiedergegeben.

Zu As(III) war überhaupt keine Affinität der modifizierten Harze und Ausgangsharze nachweisbar.





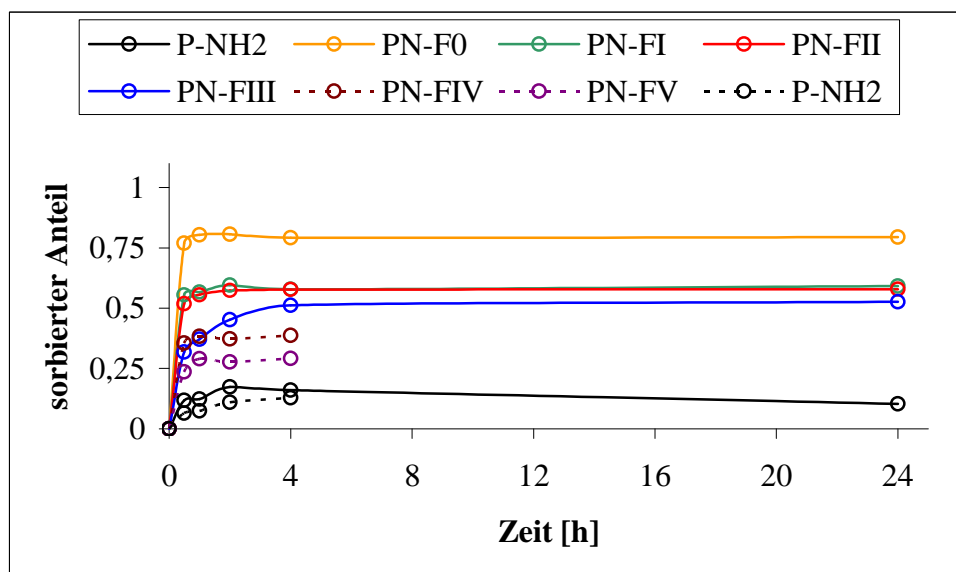
\*Vor dem Einsatz nicht regeneriert (waschen mit 4 %-iger Natronlauge)

**Diagramm 11: As(V)-Sorption  $[c_0-c/c_0]$  der Harze P-NH<sub>2</sub> und P<sub>N</sub>-F0 bis P<sub>N</sub>-FV**

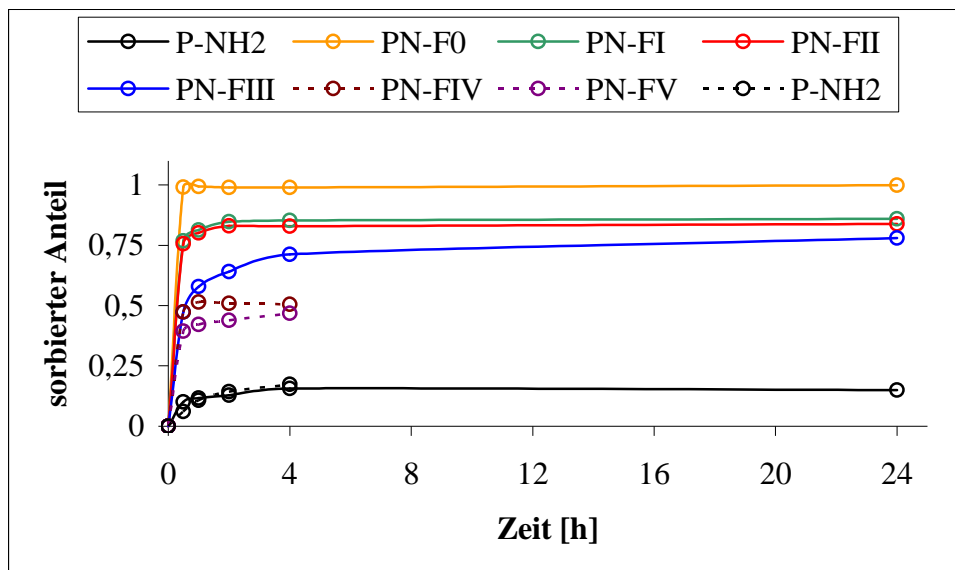
Wie das Diagramm 11 zeigt, ist die relative Abnahme der Arsenat-Konzentration und die Sorptionsgeschwindigkeit bei dem Harz P<sub>N</sub>-F0 größer als bei den Harzen P<sub>N</sub>-FI bis P<sub>N</sub>-FV. Dieser Effekt kann, wie bereits oben erwähnt, von der höheren Hydrophobie der S-haltigen Harze (P<sub>N</sub>-FI bis P<sub>N</sub>-FV) verursacht werden. Auch bei dieser Studie wird ein geringer Desorptionseffekt bei dem Ausgangsharz P-NH<sub>2</sub> erhalten.

### Se-Sorption

Die Zeitabhängigkeit der Sorption von Se(I/VIV) aus neutraler wässriger Lösung durch die synthetisierten Harze wird in den Diagrammen 12 und 13 wiedergegeben.



**Diagramm 12: Se(IV)-Sorption  $[c_0-c/c_0]$  der Harze P-NH<sub>2</sub> und P<sub>N</sub>-F0 bis P<sub>N</sub>-FV**



**Diagramm 13: Se(VI)-Sorption  $[c_0-c/c_0]$  der Harze  $P_N-F0$  bis  $P_N-FV$**

Auch bei der Se-Sorption zeigen alle Harze einen ähnlichen Sorptionsverlauf. Bei den Polymeren  $P_N-F0$  bis  $P_N-FII$  und  $P_N-FIV$  bis  $P_N-FV$  wird nach 4 h Reaktionszeit das Sorptions-Gleichgewicht erreicht. Eine verzögerte Se-Aufnahme wird bei  $P_N-FIII$  erkennbar. Allgemein besitzen die Formazan-Harze eine höhere Affinität gegenüber Se(VI) als zu Se(IV).

Das Ausgangsharz  $P-NH_2$  besitzt, wie bei der As(V)-Sorption, nur eine geringe Affinität zu den angebotenen Se-Spezies und zeigt nach 4 h wiederum einen Desorptionseffekt.

Dadurch wird die Annahme gestützt, dass die erreichbaren Sorptionsausbeuten bei den Harzen  $P_N-F0$  bis  $P_N-FV$  überwiegend auf die Wechselwirkungen der Se(IV/VI)- und As(V)-Spezies mit den funktionellen Formazan-Gruppen zurückzuführen sind.

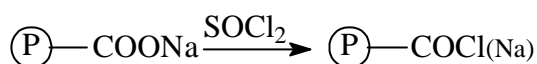
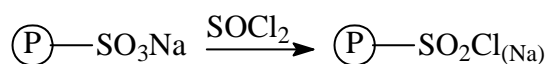
## 8.7 Immobilisierung an Carbon- und Sulfonsäure-Harze

Um den Einfluss der Mischfunktionalität auf die Sorption zu unterdrücken bzw. auszuschließen, werden die von Bayer zur Verfügung gestellten Carbonsäure- und Sulfonsäure-Harze CN-LF und SP112 (Tabelle 9) für die Immobilisierungsreaktion der Formazane eingesetzt. Die dadurch erhaltenen Anker-Gruppen (Schema 41) sind im Vergleich zu den Amino-Gruppen geringer basisch, so dass die Bildung von Hydrochloriden eingeschränkt wird.

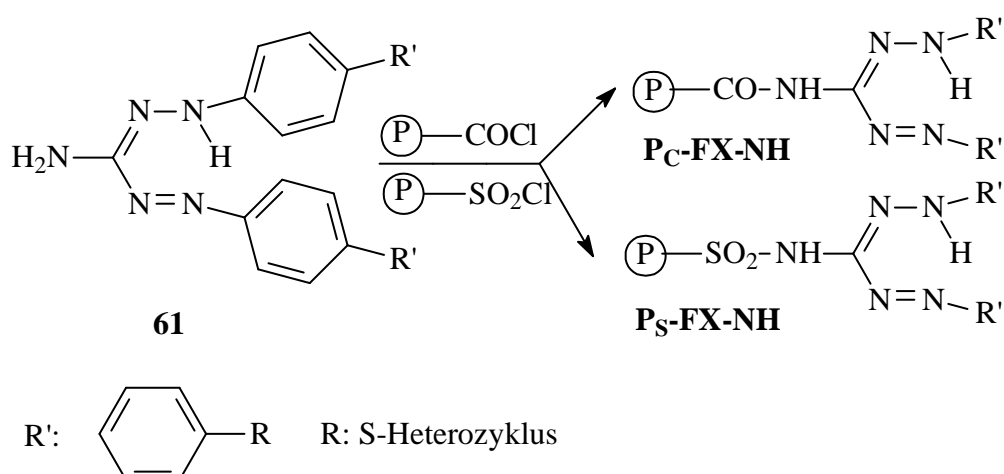
Es wurden die von Bayer zur Verfügung gestellten Carbonsäure- und Sulfonsäure-Harze CNP-LF und SP112 für die Immobilisierung eingesetzt. Um die Reaktivität der Ausgangsharze CNP-LF und SP112 zu erhöhen, wurden sie vor der Umsetzung mit den

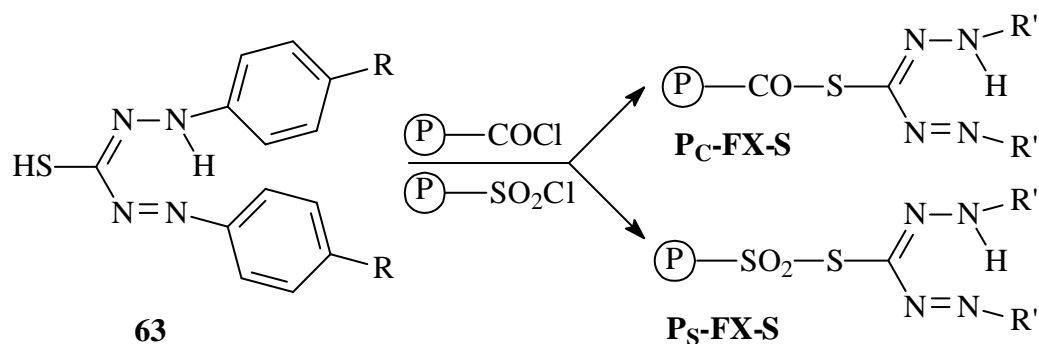
Amino- (**61**) und Mercapto-Formazanen (**63**) in die entsprechenden Säurechloride überführt [167 – 173].

Die Chlorierung der Harze CNP-LF und SP112 erfolgte mit Thionylchlorid in DMF/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> unter Argon (25 - 28 d) und wurde an der Na- und Säure-Form der Harze erprobt [132]. Im Unterschied zum umgesetzten Sulfonsäure-Harz (Na-/Säure-Form) verfärbte sich das Carbonsäure-Harz (Na-/Säure-Form) unter diesen Reaktionsbedingungen. Die hygroskopischen Säurechlorid-Harze mussten bis zu ihrer weiteren Verwendung unter Licht- und Luftausschluss gelagert werden.

**CNP-LF****SP112****Schema 45: Reaktionsweg zu den Säurechlorid Harzen**

Die Immobilisierung an den Harzen wurde mit den Mercaptoformazanen (**63**) *Bis*-1,5-phenylthiocarbazon, *Bis*-1, 5-[4, 4'-(1, 3-dithiolan-2yl)-phenyl]-thiocarbazon und ihren korrespondierenden Amino-Formazanderivaten (**61**) durchgeführt (Schema 46). Die Triebkraft dieser Anbindungsreaktionen beruhte auf die Bildung des Halogenwasserstoffs, in diesen Fällen Salzsäure. Aufgrund der elektronenziehenden Wirkung der Carbonyl- oder Sulfonylgruppen in den gebildeten Säureamid-Ankergruppen sind die sek. Amino-Gruppen nicht basisch, sondern schwach sauer [174].

**Schema 46: Immobilisierung der Amino-Formazane an P-COCl und P-SO<sub>2</sub>Cl**



**Schema 47: Immobilisierung der Mercapto-Formazane an P-COCl und P-SO<sub>2</sub>Cl**

Um die optimalen Bedingungen für die Anbindungsreaktion zu erhalten, wurden die folgenden Methoden erprobt.

**Tabelle 14: Durchgeführte Immobilisierungsansätze<sup>1</sup> mit P-SO<sub>2</sub>Cl und P-COCl**

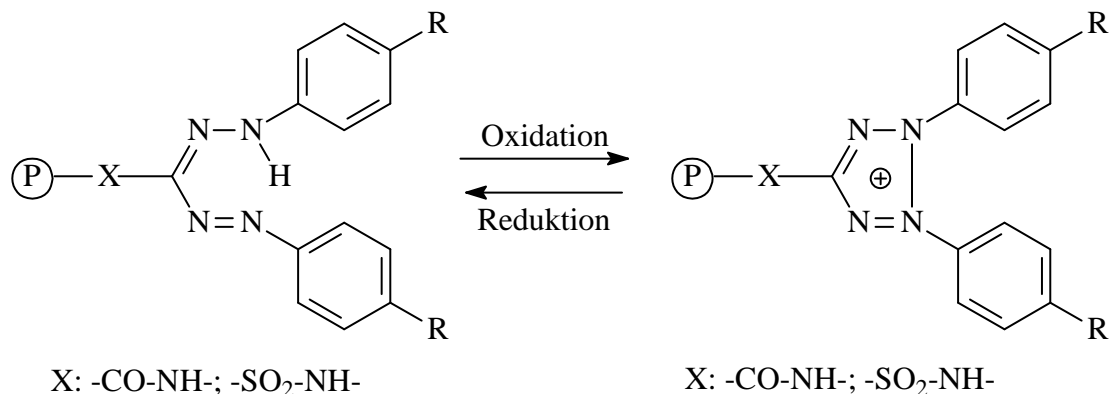
Säurechlorid-Harz	abs. Lösungsmittel	Reaktionszeit [d]
<b>P-SO<sub>2</sub>Cl<sup>2</sup> und P-COCl<sup>2</sup></b>	DMF	7
<b>P-SO<sub>2</sub>Cl<sup>2</sup> und P-COCl</b>	DMF	10
<b>P-SO<sub>2</sub>Cl und P-COCl</b>	DMF	10
<b>P-SO<sub>2</sub>Cl und P-COCl</b>	DMF/KI	9/10
<b>P-SO<sub>2</sub>Cl und P-COCl</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	9
<b>P-SO<sub>2</sub>Cl<sup>2</sup> und P-COCl<sup>2</sup></b>	DMF	9

<sup>1</sup>Es wurden jeweils die unsubst. und Dithiolan subst. Formazan-Derivate eingesetzt.

<sup>2</sup>über Natrium- bzw Salz-Form der Säure-Harze

Bei den durchgeführten Ansätzen war nur eine geringe Verfärbung der eingesetzten Ausgangsharze zu beobachten. Da die bisher erfolgreichen Immobilisierungen der Formazane an Reaktivharze zu einer deutlichen Verfärbung (dunkelrot, schwarz) der Polymere führten und keine IR-spektroskopische Bestätigung erhalten wurde, konnte davon ausgegangen werden, dass die Immobilisierungsreaktionen nur in geringem Maße stattgefunden hatten. Auch durch zusätzliche Variationen der Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Reaktionszeit und Zusatz von KI) konnte keine Steigerung des Umsatzes erreicht werden. Daher wurde auf eine Sorptionsstudie mit diesen Harzen verzichtet.

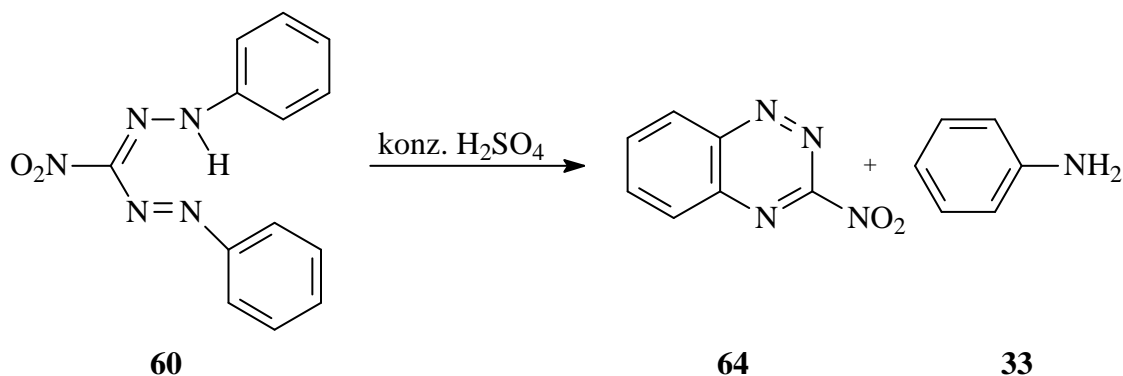
Um einen Beweis für die im Prinzip erfolgreiche, wenn auch nur mit geringer Ausbeute stattgefundenene, Immobilisierung zu erhalten, wurden die Harze durch Einwirkung von *in situ* hergestellter salpetriger Säure (NaNO<sub>2</sub>/HCl) oxidiert (Schema 48). Dabei konnte die erwartete Farbänderung der polymergebundenen Formazane nach orange-gelb, die die Bildung der angestrebten Tetrazoliumgruppen anzeigt, beobachtet werden.



**Schema 48: Oxidation der polymergebundenen Formazane und Reduktion der Tetrazoliumionen**

Die anschließend durchgeführte Tüpfelprobe mit Ascorbinsäure (pH= 4 - 5) war bei den Harzen positiv, d. h. die Rückreduktion zum Formazan unter Dunkelfärbung erfolgte. Diese Probe indiziert das Vorhandensein des reversiblen Formazan-Tetrazolium-Redoxsystems und bestätigt somit den angenommenen Reaktionsverlauf.

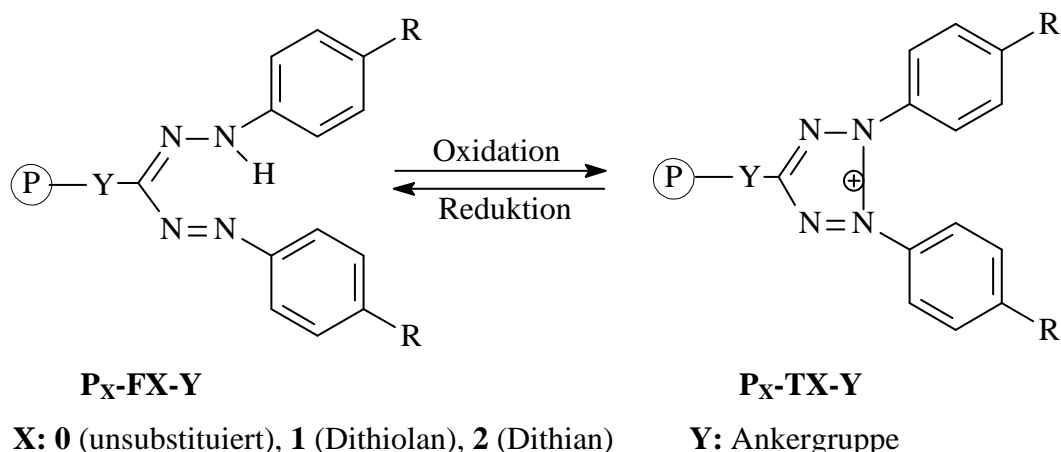
Zusätzlich wurden die immobilisierten Formazan-Harze mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt (Schema 49), dadurch wurde durch die Zersetzung des immobilisierten Formazan-gerüsts (**60**) in ein Benzo-1, 2, 4-triazin-Derivat (**64**) und Anilin (**33**) die charakteristische Violettfärbung des Polymers, bei Anwesenheit eines Formazanderivates, nachgewiesen.



**Schema 49: Zersetzung der Formazane mit konz. Schwefelsäure [112 - 114]**

## 8.8 Oxidation zur Tetrazolium-Leitstruktur

Die Oxidation (Schema 50) der immobilisierten Formazane erfolgte durch salpetrige Säure, die *in situ* aus NaNO<sub>2</sub> und HCl gebildet wird.



### Schema 50: Oxidation von polymergebundenem Formazan zum Tetrazoliumsalz

Eine Oxidation der Thioether-Brücke von den Formazanderivaten (**19**, **45**, **60**, **61**, **63**) modifizierten Chlormethyl-Harzen zu einer Sulfoxid- bzw. Sulfonfunktion war in Analogie zu Beobachtungen von Damkröger [116] nicht zu erwarten und wurde auch nicht beobachtet. Zusätzlich konnte auch keine Oxidation der Schwefelatome im S-Heterozyklus der Formazansubstituenten modifizierten Aminomethyl- und Chlormethyl-Harz sowie der mit Dithian- und Trithian modifizierten Chlormethyl-Harze nachgewiesen werden.

Die Oxidation der Formazanharze führte zu einer deutlichen Aufhellung der ursprünglichen dunkelrot bis schwarzen Farbe, z. B. nahmen **P<sub>N</sub>-T0** und **P-T0-NH** eine gelbe Färbung an, während sich alle anderen Tetrazolium orange/rot verfärbten.

Zur Reaktionskontrolle wurden die mit Tetrazoliumderivaten immobilisierten Polymere mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Die Tetrazoliumsalze verfärbten sich bei Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure nicht violett, was bedeutet, dass keine Formazangruppen mehr nachweisbar waren.

Zusätzlich wurden die immobilisierten Tetrazoliumsalze mit alkalischer Ascorbinsäure zu Formazanen reduziert [175]

Dieses zeigte sich in einer deutlichen Farbvertiefung der modifizierten Polymere, die bis hin zur Bildung der ursprünglich roten bis schwarzen Färbung der Formazanderivaten verläuft. Durch die Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure zu diesen Derivaten wurde die erwartende Violettfärbung, welche die gebildeten Formazane anzeigte, beobachtet.

## 8.9 Untersuchung der oxidierten Harze mit sek. Amino- und Thioether-Ankergruppen

Die Charakterisierung der oxidierten Harze erfolgte durch IR-Spektroskopie und Wassergehaltsbestimmung. Eine IR-spektroskopische Bestätigung für die Oxidation zu den Tetrazoliumsalzen ist, wie im Kapitel 8.2 bereits erwähnt, durch die Überlagerung und Intensitätsschwäche der charakteristischen Banden von Formazan/Tetrazolium mit denen des Ausgangsharz nur eingeschränkt möglich. Aus diesem Grund konnte z.B. das Fehlen der C=N-Valenzschwingung bei  $1580 - 1510 \text{ cm}^{-1}$ , die den erfolgreichen Verlauf der Oxidation wiedergibt, nicht zur Abschätzung des Umsetzungsgrades verwendet werden, da in diesen Bereich wiederum Schwingungen des Ausgangsharzes und der Formazan-Gruppe auftreten. Die ermittelten Wassergehalte sind in Tabelle 15 aufgeführt.

**Tabelle 15: Ergebnisse der Wassergehaltsbestimmung**

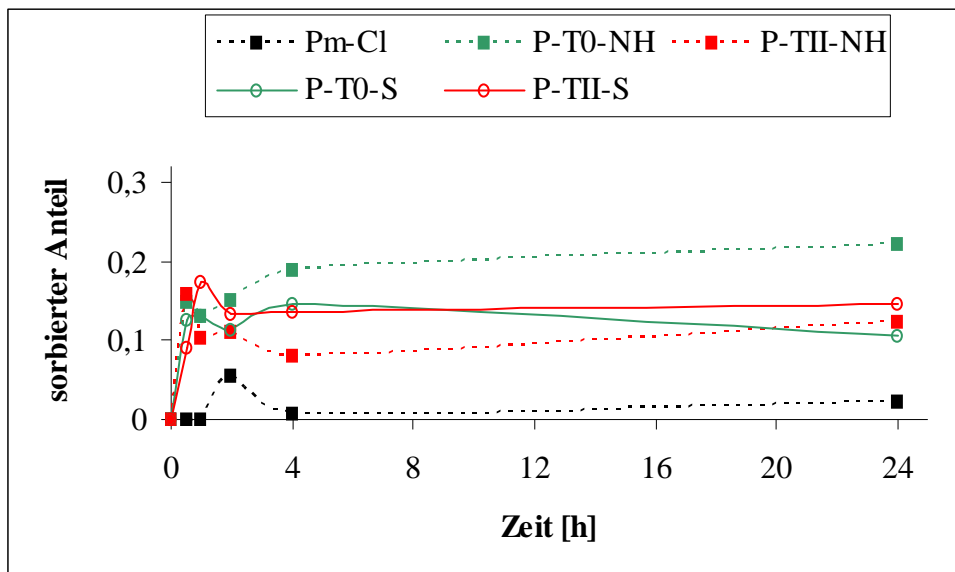
Harz	Wassergehalt [%]
<b>P<sub>m</sub>-Cl</b>	28
<b>P-T0-NH</b>	44
<b>P-TII-NH</b>	30
<b>P-T0-S</b>	31
<b>P-TII-S</b>	25

Anstelle der erwarteten Zunahme des Wassergehaltes (vergl. Tabelle 11) nach der Oxidation zum Tetrazolium-Harz wurde jedoch nur eine Abnahme bzw. keine Änderung des Wertes erhalten. Auf diese Weise dominiert weiterhin die starke Hydrophobie der Ausgangsharze, die durch den ionischen Charakter der Leitstruktur, mit Ausnahme von **P-T0-S**, nicht nennenswert beeinflusst wird.

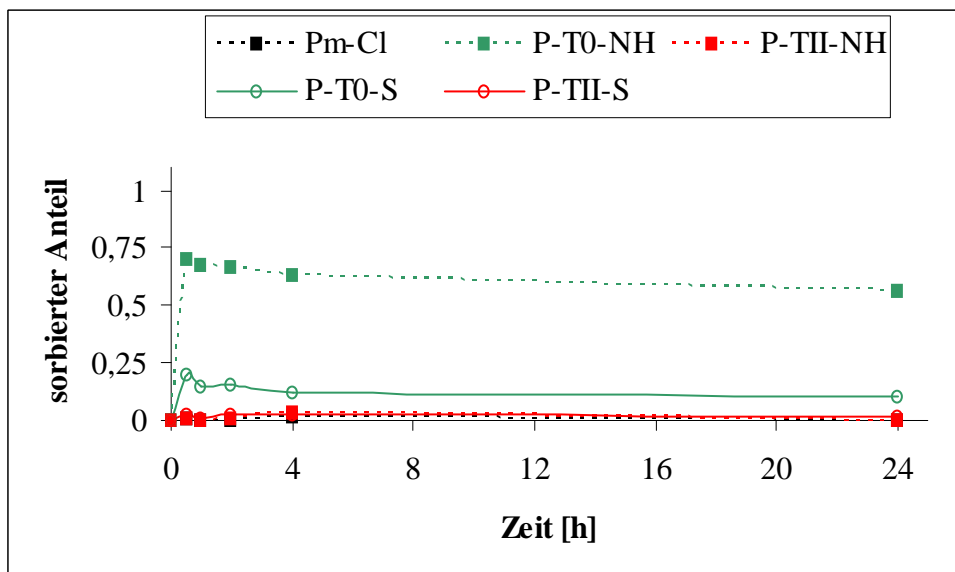
## 8.10 Sorptionseigenschaften unter Batchbedingungen

### As-Sorption

Die Zeitabhängigkeit der As(III/V)-Sorption durch die synthetisierten Harze, mit sekundären Amino- und Thioetherankergruppe, wird in den Diagramm 14 und 15 wiedergegeben.



**Diagramm 14: As(III)-Sorption der Tetrazolium-modifizierten Chlormethyl-Harze mit unterschiedlichen Ankergruppen und des Ausgangsharzes**



**Diagramm 15: As(V)-Sorption der Tetrazolium-modifizierten Chlormethyl-Harze mit unterschiedlichen Ankergruppen und des Ausgangsharzes P<sub>m</sub>-Cl**

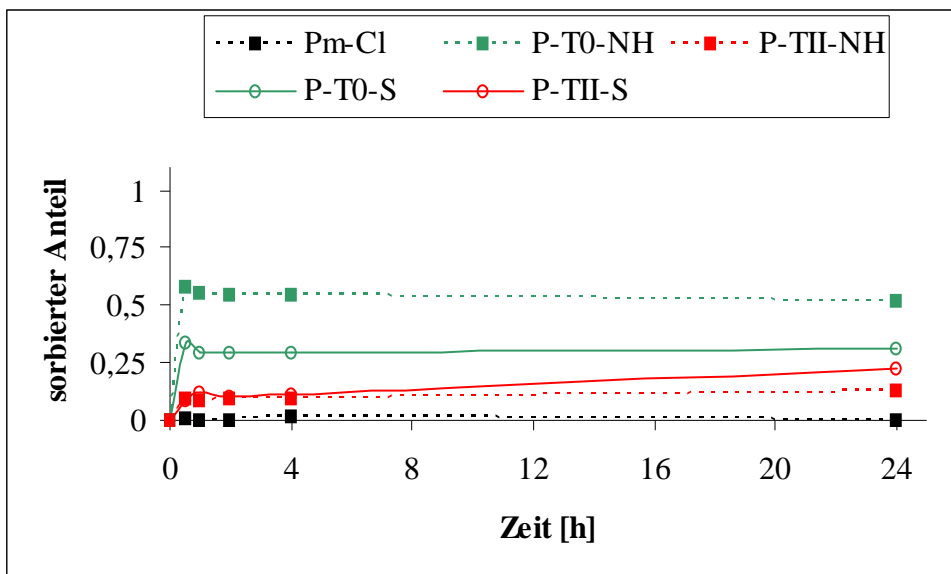
Wie aus dem Diagramm 14 zu erkennen ist, besitzen die Tetrazolium-Leitstruktur-Harze im Gegensatz zu den entsprechenden Formazan-Harzen und dem Ausgangsharz **P<sub>m</sub>-Cl** eine nachweisbare Affinität gegenüber As(III). Auffallend jedoch ist, dass die oxidierten Harze im Vergleich zu ihren analogen Formazan-Harzen niedrigere Sorptionsgrade bei ansonsten ähnlichen Sorptionsverläufen besitzen (Vergleich: Diagramm 15 mit 5). Außerdem wird ebenfalls eine geringe Affinität der S-Heterozyklen-substituierten Harze gegenüber As(V) beobachtet.



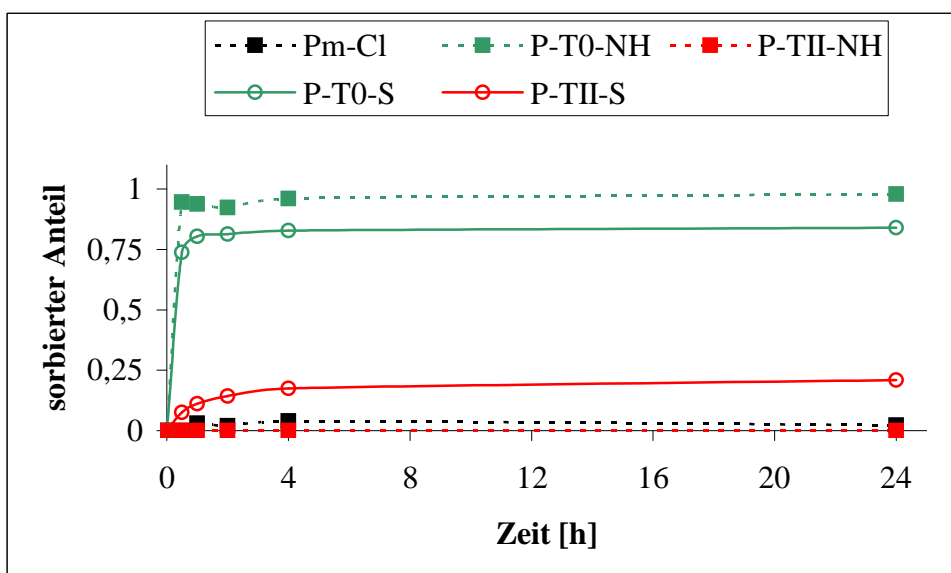
Die Kurvenverläufe für die Harze **P-T0-NH** und **P-T0-S** zeigen nach 1 h bzw. nach dem Erreichen des max. Sorptionsgrades eine deutliche Tendenz zur As(V)-Desorption.

### Se-Sorption

Die Zeitabhängigkeiten der Sorption von Se(IV/VI) durch die synthetisierten Harze werden in den Diagrammen 16 und 17 wiedergegeben.



**Diagramm 16: Se(IV)-Sorption der Tetrazolium-modifizierten Chlormethyl-Harze mit unterschiedlichen Ankergruppen und des Ausgangsharzes P<sub>m</sub>-Cl**



**Diagramm 17: Se (VI)-Sorption der Tetrazolium-modifizierten Chlormethyl-Harze mit unterschiedlichen Ankergruppen und des Ausgangsharzes P<sub>m</sub>-Cl**

Wie durch einen Vergleich der Diagramme 16 und 17 mit 6 und 7 zu erkennen ist, besitzen die Tetrazolium- und die Formazan-Harze ähnliche Sorptionseigenschaften. Die Tetrazolium-modifizierten Harze führen im Unterschied zu ihren Formazan-Analoga zu einem geringeren max. Sorptionsgrad. Das Thioether-verbrückte und Dithiolan-substituierte **P-TII-S** bildet dabei die Ausnahme. Dieses Harz hat eine höhere Se-Affinität als das entsprechende Formazan-Harz und erreicht höhere Sorptionsausbeuten als das sek. Amino-verbrückte und Dithiolan-substituierte Harz **P-TII-NH**.

Allgemein verfügen diese Polymere, mit Ausnahme von **P-TII-NH**, über eine höhere Affinität zu Se(VI) als zu Se(IV).

### 8.11 Untersuchung der oxidierten Harze mit sek. Amino-Ankergruppe

Eine erste Charakterisierung der oxidierten Harze **P<sub>N</sub>-TI** und **P<sub>N</sub>-TV** erfolgte durch IR-Spektroskopie und Wassergehaltsbestimmung. Die Möglichkeit, eine IR-spektroskopische Bestätigung der Oxidation zu den Tetrazoliumsalzen zu erhalten, ist wie im Kapitel 8.9 beschrieben, wegen der Überlagerung der charakteristischen Banden von Formazan und Tetrazoliumsalz mit dem Ausgangsharz und der Intensitätsschwäche nur begrenzt möglich. Daher konnte z. B. das Fehlen der C=N-Valenzschwingung ( $1580\text{ cm}^{-1}$  -  $1520\text{ cm}^{-1}$ ), die den erfolgreichen Verlauf der Oxidation wiedergibt, nicht zur Abschätzung des Umsetzungsgrades verwendet werden, da in diesen Bereich wiederum Schwingungen des Ausgangsharzes und der Formazan-Gruppen auftreten.

Die ermittelten Wassergehalte (Formel s. Anhang) sind in Tabelle 16 aufgeführt.

**Tabelle 16: Ergebnisse der Wassergehaltsbestimmung**

Harz	Wassergehalt [%]
<b>P-NH<sub>2</sub></b>	54
<b>P<sub>N</sub>-T0</b>	51
<b>P<sub>N</sub>-TI</b>	46
<b>P<sub>N</sub>-TII</b>	46
<b>P<sub>N</sub>-TIII</b>	45
<b>P<sub>N</sub>-TIV</b>	47
<b>P<sub>N</sub>-TV</b>	48

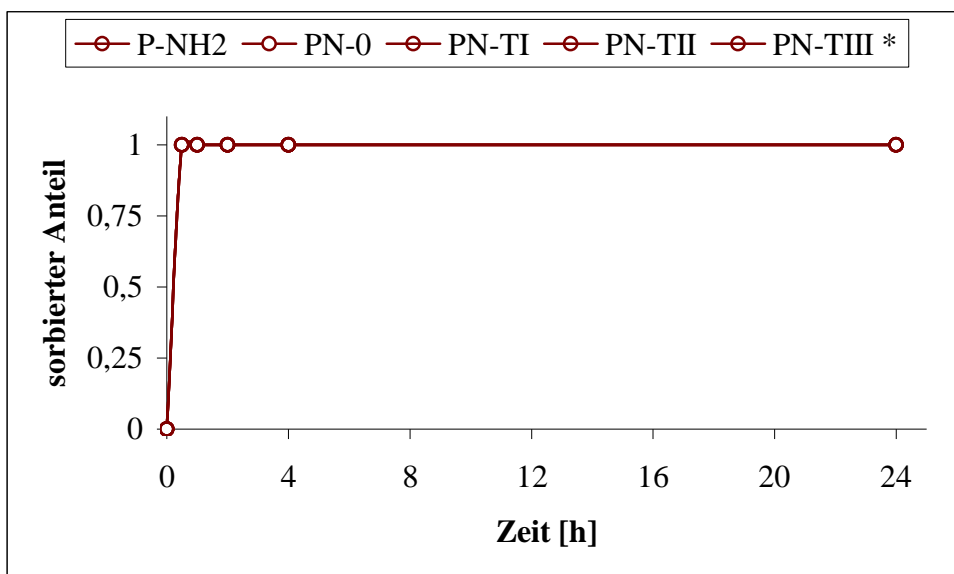
Für die nachfolgenden Sorptionsstudien wurden die oxidierten Harze **P<sub>N</sub>-TI** - **P<sub>N</sub>-TIII** eingesetzt, da der Immobilisierungsgrad ihrer entsprechenden Formazan-Harze ähnlich war (Tabelle 13) und somit Vergleiche bzw. Erkenntnisse über den Einfluss des strukturellen

Unterschiedes erlauben. Außerdem zeigt sich (vergl. Tabelle 13 und 14), dass der geringe Wassergehalt der Formazan-Harze (35%) nach der Oxidation wie erwartet wieder zunimmt (46%).

## 8.12 Sorptionseigenschaften unter Batchbedingungen

### As-Sorption

Die Zeitabhängigkeit der As-Sorption durch die Harze **P-NH<sub>2</sub>**, **P<sub>N</sub>-TI** und **P<sub>N</sub>-TII** wird in den Diagramm 18 und 19 wiedergegeben.



\*Symbolik einheitlich, da einheitliches Sorptionsverhalten

Diagramm 18: As(III)-Sorption der Harze **P-NH<sub>2</sub>**, **P<sub>N</sub>-TI** und **P<sub>N</sub>-TII**

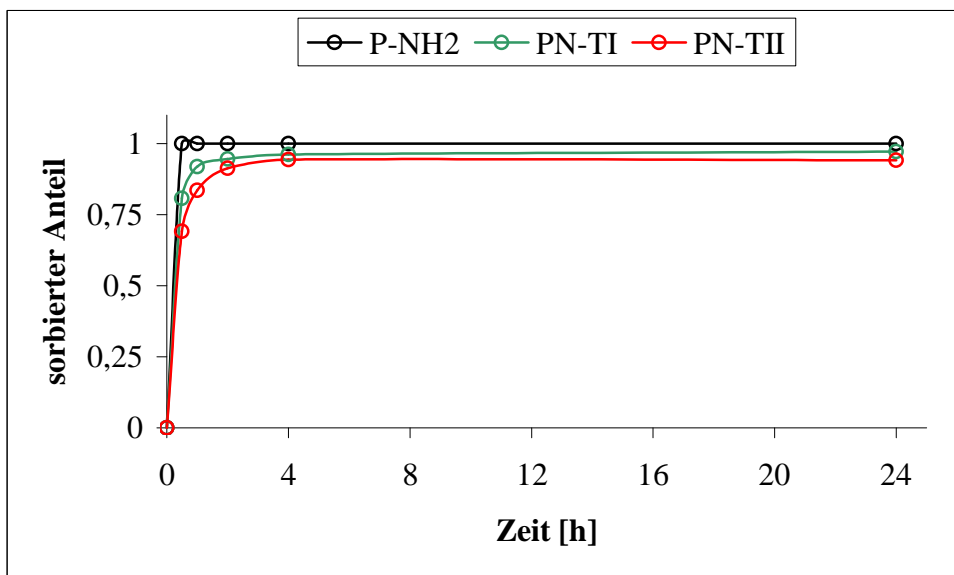


Diagramm 19: As(V)-Sorption der Harze **P-NH<sub>2</sub>**, **P<sub>N</sub>-TI** und **P<sub>N</sub>-TII**

Die Harze sorbierten die angebotenen As(III)-Spezies nach 0,5 h vollständig (Diagramm 18). Die im Diagramm 19 wiedergegebenen Ergebnisse As(V)-Sorption zeigen, dass auch das Ausgangsharz nach der Konditionierung in 0,1 mol/L HCl eine hohe Sorptionsausbeute erreicht.

### Se-Sorption

Die Zeitabhängigkeit der Se-Sorption durch die Harze **P-NH<sub>2</sub>**, **P<sub>N</sub>-TI**, **P<sub>N</sub>-TII** und (teilweise) **P<sub>N</sub>-TIII** ist in den Diagramm 20 und 21 dargestellt.

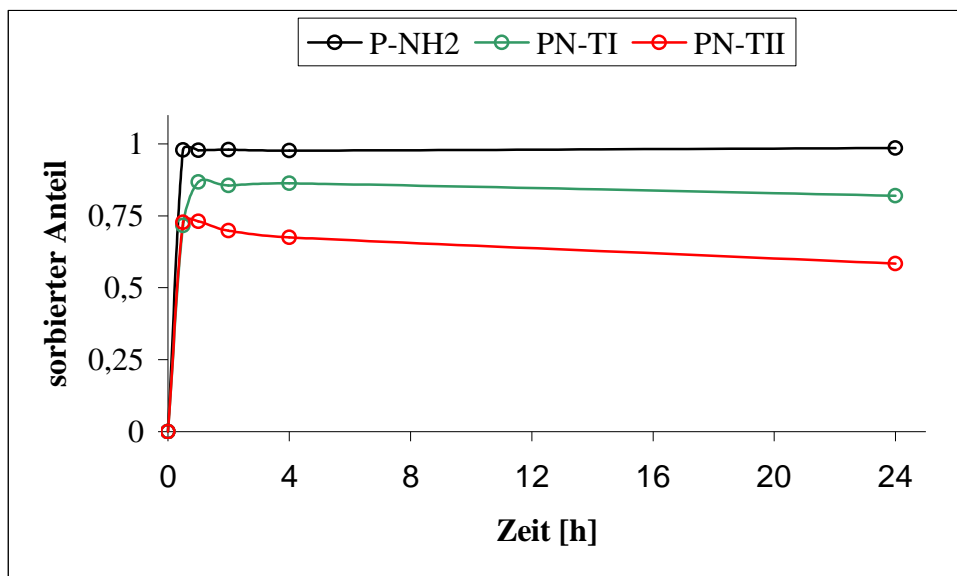
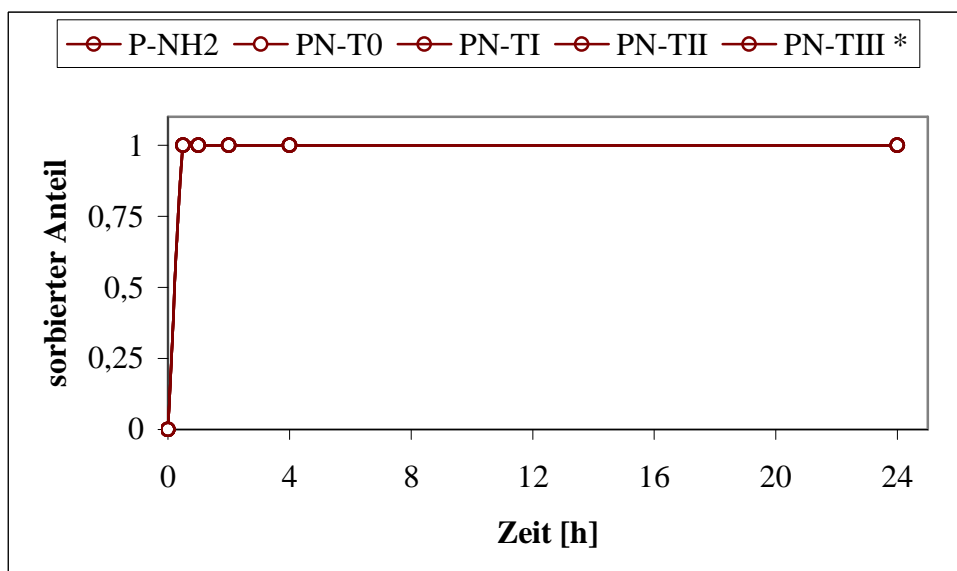


Diagramm 20: Se(IV)-Sorption der Harze **P-NH<sub>2</sub>**, **P<sub>N</sub>-TI** und **P<sub>N</sub>-TII**



\*Symbolik einheitlich, da einheitliches Sorptionsverhalten

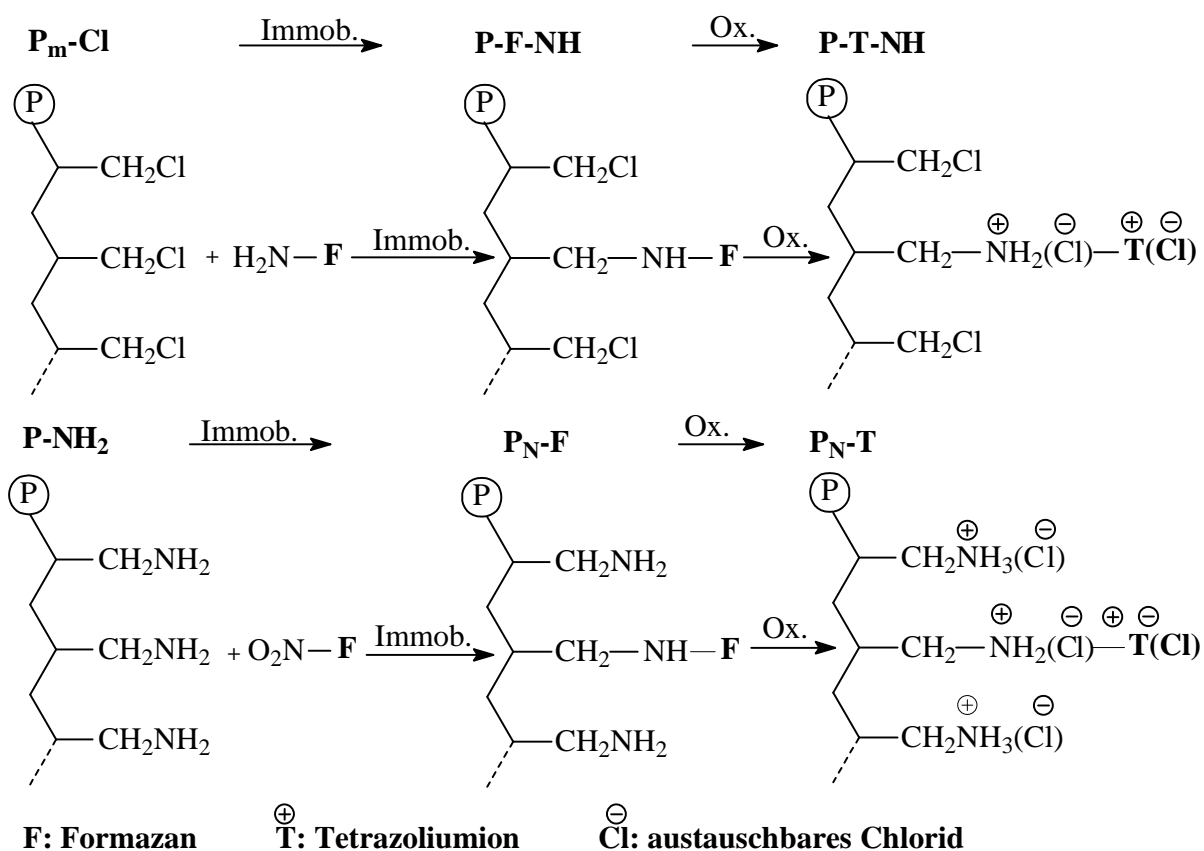
Diagramm 21: Se(VI)-Sorption der Harze **P-NH<sub>2</sub>**, **P<sub>N</sub>-TI** und **P<sub>N</sub>-TIII**

Die Sorptionsverläufe bei den Se-Sorptionsstudien zeigten den gleichen Effekt wie bei der As-Sorption, d. h., die angebotenen Se(VI)-Spezies sind nach 0,5 h vollständig extrahiert (vergl. Diagramme 11 und 14). Dieser Effekt ist auf die austauschaktiven, primären Amino-Gruppen des Harzes **P-NH<sub>2</sub>** zurückzuführen, die im salzsauren Bereich als Hydrochloride vorliegen und dementsprechend über Anionenaustausch zur Sorption befähigt sind. Anscheinend führt diese Eigenschaft des Ausgangsharzes zu Nivellierungseffekten bei den modifizierten Tetrazolium-Harzen, die durch einen Vergleich mit den entsprechenden Eigenschaften der Formazan-Harzen erkennbar werden (vergl. Diagramm 8 und 18, 11 / 19, 12 / 20, 13 / 21). Denn die deutlichen Unterschiede im Sorptionsverhalten zwischen dem Aminomethyl-Harz und den Formazan-funktionalisierten Sorbentien sind nach der Oxidation zum Tetrazoliumsalz und entsprechender Konditionierung fast völlig aufgehoben.

Offensichtlich führt die Mischfunktionalität der Tetrazolium-Harze, die aus nicht-umgesetzten Aminomethyl-Gruppen, sekundären Amino-Ankergruppen und den kationischen Strukturen resultiert, zu derartigen Effekten. Ionenchromatographische Untersuchungen belegen klassische Ionenaustauschmechanismen, da in der wässrigen Phase Chlorid-Gegenionen nachweisbar waren.

## 9 Vergleich der Sorptionseigenschaften zwischen Harzen mit sek. Amino-Ankergruppen

Die Immobilisierung der entsprechenden Vorstufe (Nitro-Formazan) erfolgte ausschließlich an ein aminomethyliertes, makroporöses Harz, welches sich bei den nachfolgenden Sorptionsstudien der Tetrazolium-Harze als Problem darstellte, da die daraus entstehende Mischfunktionalität aus nicht-umgesetzten Aminomethyl-Gruppen, sekundären Amino-Ankergruppen und den kationischen Strukturen bei den Sorptionsstudien der Tetrazolium-Harze zu einem Nivellierungseffekt führte. Bei der Oxidation der Harze zum Tetrazoliumion werden, bedingt durch die eingesetzte Methode bzw. Reagenzien ( $\text{NaNO}_2/\text{HCl}$ ), austauschaktive Hydrochloride gebildet (Schema 51), wodurch die modifizierten Polymere sowie das Ausgangspolymer die angebotenen As- und Se-Spezies vollständig extrahieren. Dadurch bleiben strukturelle Unterschiede der funktionellen Gruppen ohne erkennbaren Einfluss auf die Sorption. Daher sollte durch den Einsatz von Chlormethyl-Harz der beobachtete Nivellierungseffekt unterdrückt bzw. aufgehoben werden.



**Schema 51: Ursachen des Nivellierungseffektes: Mischfunktionalitäten durch basische Amino-Gruppen**

Die folgenden Versuche mit den modifizierten Harzen und den Ausgangsharzen dienen u. a. zur Abschätzung des Einflusses der Ankergruppen auf die Sorptionseigenschaften der funktionalisierten Polymere.

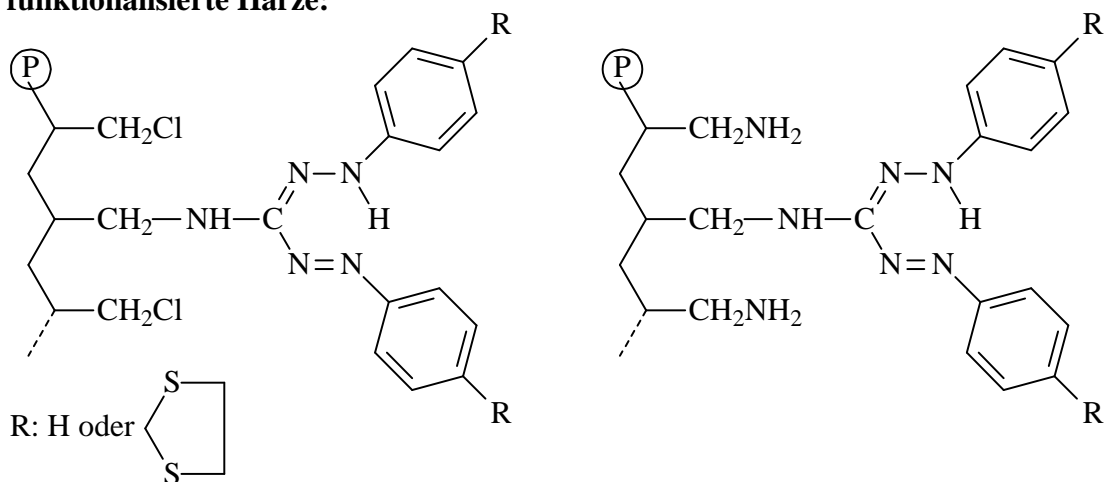
## 9.1 Formazan-Harze

In der Abbildung 35 sind die zum Einsatz kommenden Ausgangsharze und die funktionalisierten Harze nochmals graphisch dargestellt.

**Ausgangsharze:  $P_m\text{-Cl}$**

**$P\text{-NH}_2$**

**funktionalisierte Harze:**



**Abbildung 35: Funktionalisierte Chlormethyl- und Aminomethyl-Harze mit sekundären Amino-Ankergruppe auf der Formazanstufe**

In der Tabelle 17 sind die einzelnen Werte der entsprechenden funktionalisierten Chlormethyl- und Aminomethyl-Harze aufgeführt. Die dazugehörigen elementaranalytisch bestimmten Massenanteile sowie die theoretischen berechneten Kapazitäten können aus der Tabelle 11 und 13 entnommen werden.

**Tabelle 17: Ergebnisse der Elementaranalyse und berechnete Werte**

Harz	$I_S$ [%]	$I_N$ [%]	W [%]	Harz	$I_S$ [%]	$I_N$ [%]	W [%]
$P_m\text{-Cl}$			30	$P\text{-NH}_2$			54
$P\text{-F0-NH}$	<sup>1</sup>	20	45	$P_N\text{-F0}$		<sup>1</sup>	48
$P\text{-FII-NH}$	36	31	24	$P_N\text{-FII}$	22	<sup>1</sup>	35

$I_X$ : Immobilisierungsgrad an Formazangruppen [%] berechnet aus  $P_S$  und  $P_N$

W: Wassergehalt [%]

<sup>1</sup>: Berechnung nicht möglich

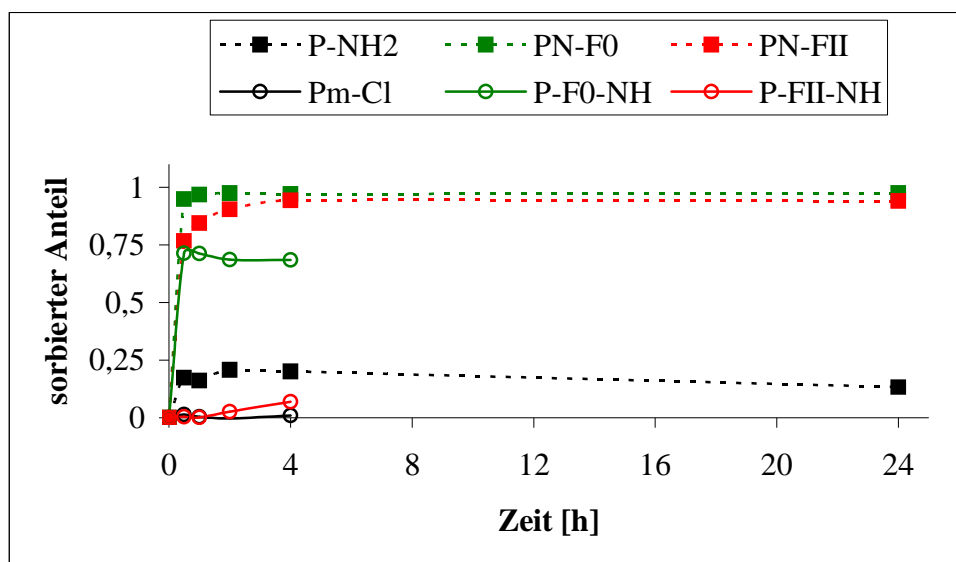
Wie der Tabelle 17 zu entnehmen ist, sind die Wassergehalte des Aminomethyl-Ausgangsharzes sowie die daraus abgeleiteten funktionalisierten Harze erwartungsgemäß höher, als die der entsprechend funktionalisierten Chlormethyl-Harze und des Ausgangsharz **P<sub>m</sub>-Cl**.

Die Berechnung der Immobilisierungsgrade ist nur begrenzt bzw. nicht möglich, da der Stickstoffgehalt in den Harzen **P<sub>N</sub>-F0**, **P<sub>N</sub>-FII** bzw. durch die fehlenden S-Heterozyklen der Schwefelgehalt von **P-F0-NH**, **P<sub>N</sub>-F0** nicht als Grundlage benutzt werden kann.

## 9.2 Sorptionseigenschaften unter Batchbedingungen

### As-Sorption

Die Zeitabhängigkeit der As(V)-Sorption durch die synthetisierten Harze werden in dem Diagramm 22 wiedergegeben.



**Diagramm 22: As(V)-Sorption der Formazan-modifizierten Harze mit sek. Amino-Ankergruppen und der Ausgangsharze**

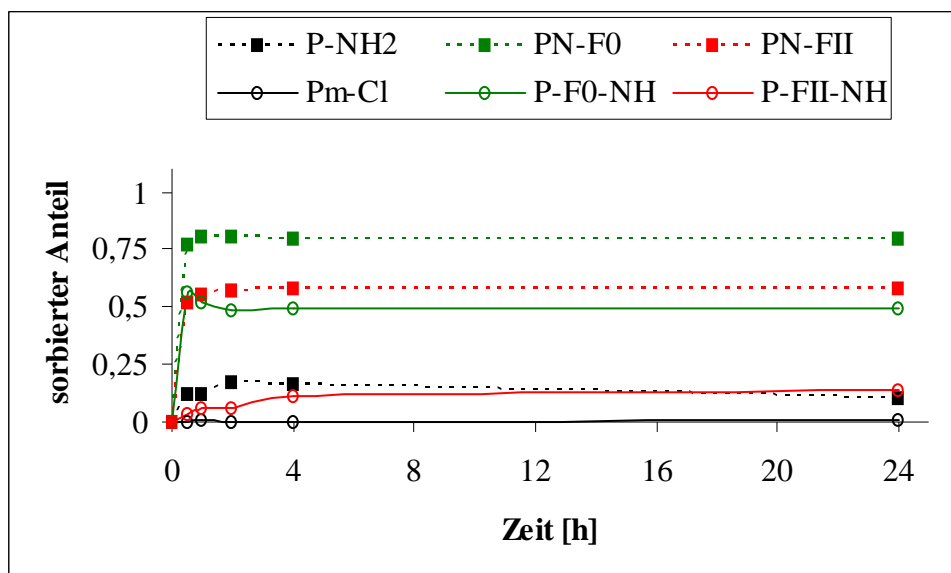
Die modifizierten Aminomethyl-Harze zeigen im Unterschied zu ihren analog modifizierten Chlormethyl-Harzen eine schnellere Sorptionsgeschwindigkeit, höhere Sorptionsausbeuten und Wassergehalte. Die Hydrophobie des Ausgangsharzes, verstärkt durch die hydrophoben S-Heterozyklen, ist der Grund für die erhaltene geringe As(V)-Sorption des **P-FII-NH**. Zusätzlich ist die auftretende As(V)-Desorption der unsubstituierten Harze **P<sub>N</sub>-F0** und **P-F0-NH** bei den auf der Basis von Chlormethyl-Harz synthetisierten Harzen stärker ausgeprägt.

Zu As(III) war überhaupt keine Affinität der modifizierten Harze und Ausgangsharze nachweisbar.

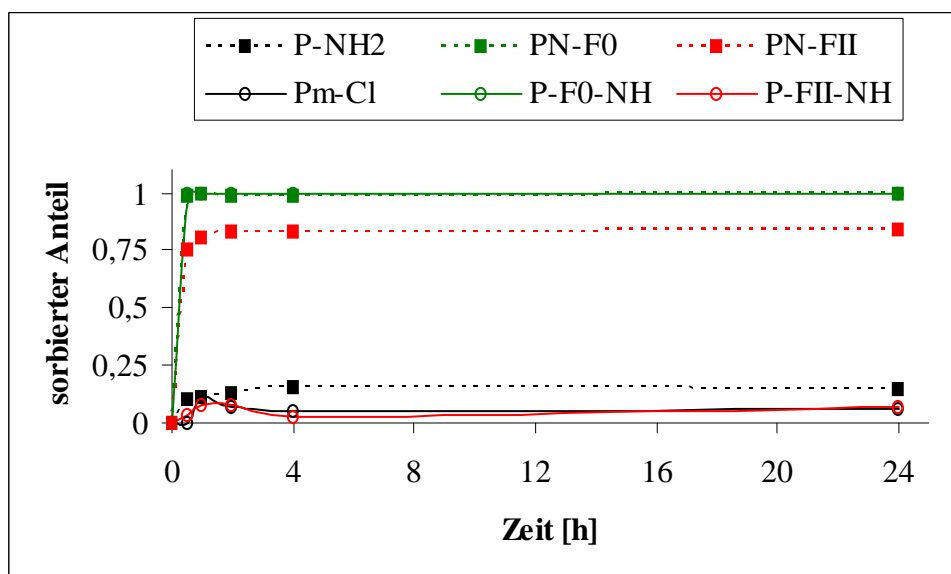


## Se-Sorption

Die Zeitabhängigkeit der Sorption von Se(IV/VI) durch die synthetisierten Harze werden in Diagramm 23 und Diagramm 24 wiedergegeben.



**Diagramm 23: Se(IV)-Sorption der Formazan-modifizierten Harze mit sek. Amino-Ankergruppen und der Ausgangsharze**



**Diagramm 24: Se(VI)-Sorption der Formazan-modifizierten Harze mit sek. Amino-Ankergruppen und der Ausgangsharze**

Aus Diagramm 23 ist zu erkennen, dass die modifizierten Aminomethyl-Harze, wie bei der As(V)-Sorption, höhere Sorptionsgeschwindigkeiten und höhere Sorptionsausbeuten besitzen als die modifizierten Chlormethyl-Harze. Bei der Se(IV)-Sorption ist der auftretende Desorptionseffekt bei **P-F0-NH** am deutlichsten ausgeprägt. Die Se(VI)-Sorptionsverläufe der

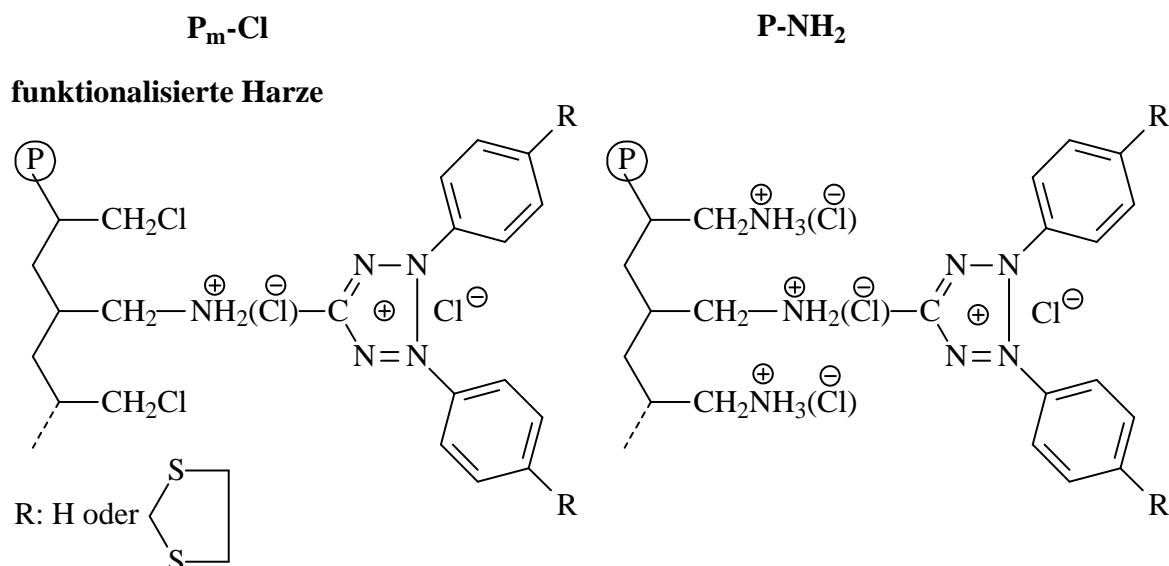
Harze **P<sub>N</sub>-F0** und **P-F0-NH** sind generell identisch, wobei die angebotenen Spezies bereits nach 0,5 h nahezu vollständig extrahiert sind. **P-FII-NH** hingegen besitzt im Unterschied zu den anderen Harzen eine geringfügig höhere Affinität zu Se(IV), aber keine nachweisbare für Se(VI).

Das eingesetzte Ausgangspolymer **P<sub>m</sub>-Cl** verfügt erwartungsgemäß im Gegensatz zu **P-NH<sub>2</sub>** nur über eine vernachlässigbare geringe Affinität zu Arsen und Selen.

### 9.3 Tetrazolium-Harze

Die sich ergebende Komplikation (Nivellierung) nach der Oxidation der eingesetzten Harze ist in Abbildung 36 graphisch dargestellt.

**Ausgangsharze:**



**Abbildung 36: Bildung der austauscherfähigen Hydrochloriden nach der Oxidation**

In der nachfolgenden Tabelle 18 sind die Wassergehalte der Formazan- und Tetrazolium-Harze gegenübergestellt.

**Tabelle 18: Wassergehalte der Formazan- und Tetrazolium-Harze**

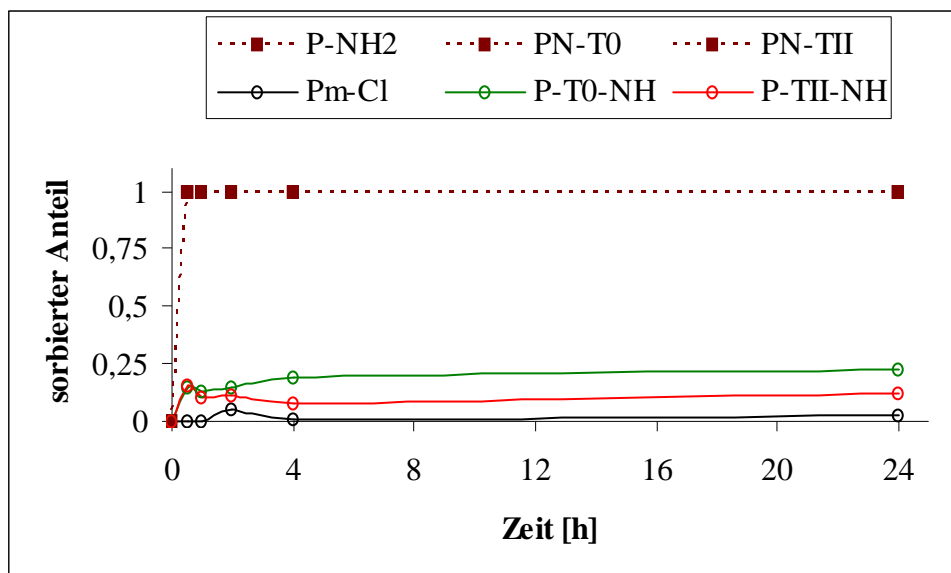
Harz	W [%]	Harz	W [%]	Harz	W [%]	Harz	W [%]
<b>P<sub>m</sub>-Cl</b>	30	<b>P<sub>m</sub>-Cl</b>	29	<b>P-NH<sub>2</sub></b>	54	<b>P-NH<sub>2</sub></b>	54
<b>P-F0-NH</b>	45	<b>P-T0-NH</b>	44	<b>P<sub>N</sub>-F0</b>	48	<b>P<sub>N</sub>-T0</b>	51
<b>P-FII-NH</b>	24	<b>P-TII-NH</b>	30	<b>P<sub>N</sub>-FII</b>	35	<b>P<sub>N</sub>-TII</b>	46

W: Wassergehalt

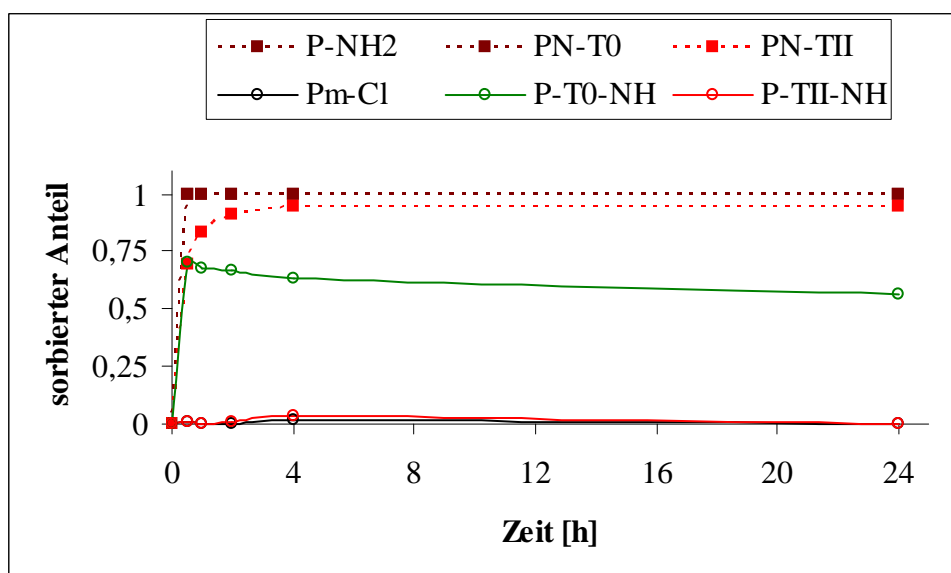
## 9.4 Sorptionseigenschaften unter Batchbedingungen

### As-Sorption

Die Zeitabhängigkeit der As-Sorption durch die synthetisierten Tetrazolium-Harze sind in dem Diagramm 25 und Diagramm 26 dargestellt.



**Diagramm 25: As(III)-Sorption der Tetrazolium-modifizierten Harze mit sek. Amino-Ankergruppen und der Ausgangsharze**



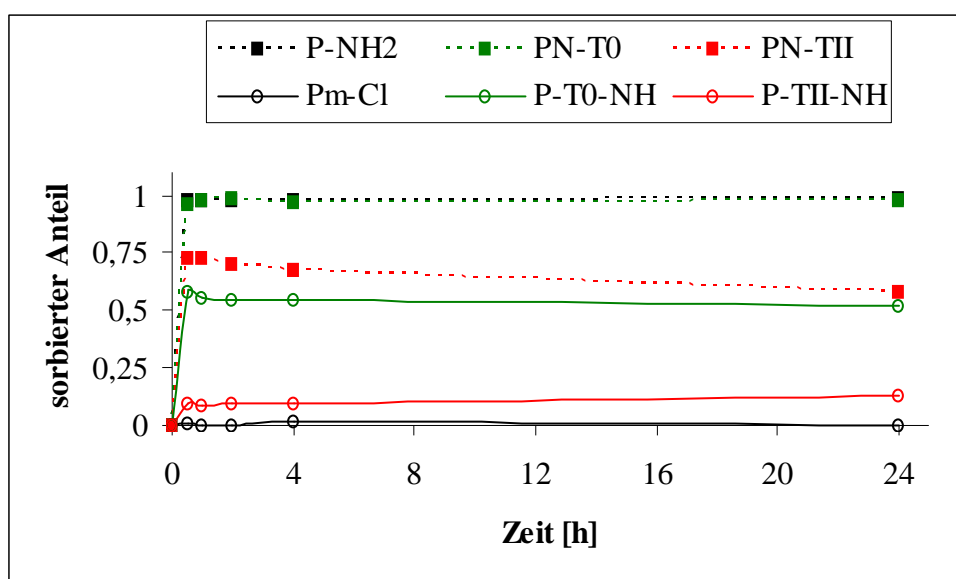
**Diagramm 26: As(V)-Sorption der Tetrazolium-modifizierten Harze mit sek. Amino-Ankergruppen und der Ausgangsharze**

Sowohl die modifizierten Aminomethyl-Polymere als auch das Ausgangsharz sorbieren die angebotenen As(III)- und As(V)-Spezies nach 0,5 h vollständig. Eine Ausnahme stellt das **P<sub>N</sub>-TII**, bei As(V) dar. Im Unterschied dazu ergibt die Tetrazolium-Form der modifizierten

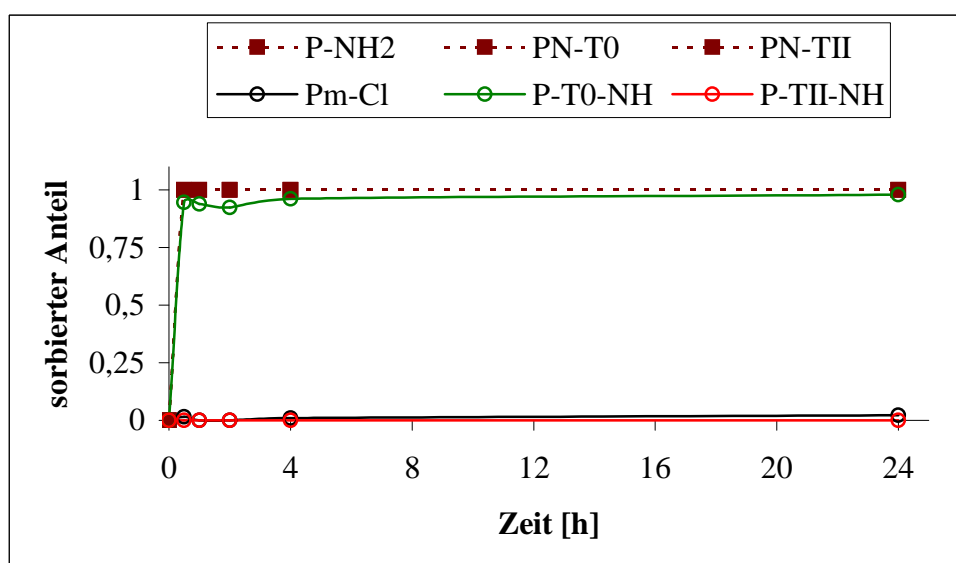
Chlormethyl-Harze generell die gleichen Kurvenverläufe wie die modifizierten Formazan-Analoga, so dass die erreichten max. Sorptionsausbeuten nahezu identisch sind (vergl. Diagramm 26 mit 22). Zusätzlich kann der bereits mehrfach beschriebene As(V)-Desorptionseffekt ebenfalls beim **P-T0-NH** beobachtet werden.

### Se-Sorption

Die Zeitabhängigkeit der Sorption von Se(IV/VI) durch die synthetisierten Harze werden in dem Diagramm 27 und Diagramm 28 wiedergegeben.



**Diagramm 27: Se(IV)-Sorption der Tetrazolium-modifizierten Harze mit sek. Amino-Ankergruppen und der Ausgangsharze**



**Diagramm 28: Se(VI)-Sorption der Tetrazolium-modifizierten Harze mit sek. Amino-Ankergruppen und den Ausgangsharzen**

Die Sorptionsverläufe bei den Se-Sorptionsstudien zeigen den gleichen Effekt wie bei As, d. h. die angebotenen Se(VI)-Spezies sind nach 0,5 h mit den modifizierten Aminomethyl-Harzen und dem Ausgangsharz **P-NH<sub>2</sub>** vollständig extrahiert (vergl. Diagramm 28 und 21). Dieser durch die Bildung von austauschaktiven Hydrochloriden erklärbare Effekt ist auch bei der Se(IV)-Sorption zu beobachten. Im Gegensatz dazu sind bei den modifizierten Chlormethyl-Harzen die erreichten Sorptionsausbeuten und Kinetik nahezu mit denen der analogen Formazan-Harze identisch, d. h. die geringe Affinität des Harz **P-TII-NH** zum Selen bleibt weiterhin bestehen.

**Tabelle 19: Einfluss der Ankergruppen auf Sorptionsgrade<sup>1</sup> für As und Se**

Harz	As(III) [%]	As(V) [%]	Se(IV) [%]	Se(VI) [%]
<b>P-F0-NH</b>	4	71 - 69	56 - 50	100
<b>P-T0-NH</b>	22	74 - 59	55 - 50	98
<b>P<sub>N</sub>-F0</b>	~0	98	80	100
<b>P<sub>N</sub>-T0</b>	100	100	98	100
<b>P-FII-NH</b>	~0	7	14	7
<b>P-TII-NH</b>	12	5	10 - 13	~0
<b>P<sub>N</sub>-FII</b>	~0	94	52 - 58	84
<b>P<sub>N</sub>-TII</b>	100	94	73 - 58	100
<b>P-F0-S</b>	2	32 - 13	39 - 32	70 - 82
<b>P-T0-S</b>	11	20 - 10	34 - 31	74 - 84
<b>P-FII-S</b>	2	1	3	6
<b>P-TII-S</b>	18 - 15	1	9 - 22	8 - 21

<sup>1</sup>sorbierter Anteil  $[c_0 - c_t / c_0] \times 100 = [\%]$

Wie das Schema 51 zeigt, können nur die Amino-Ankergruppen der modifizierten Chlormethyl-Harze sekundäre Hydrochloride ausbilden, während die Thioether-Ankergruppen der analogen Harze dazu nicht befähigt sind. Außerdem besitzt das Ausgangsharz **P<sub>m</sub>-Cl** keine Affinität zu den As- und Se-Spezies. Im Gegensatz dazu verfügen die modifizierten Aminomethyl-Harze neben der sek. Amino-Ankergruppe zusätzlich über nicht-umgesetzte Amino-Gruppen, wodurch der Einfluss der Hydrochloride auf die Sorption dominiert. Dass die nicht-umgesetzten Aminomethyl-Endgruppen der Harze überwiegend für den Nivellierungseffekt verantwortlich sind, wird durch die erhaltenen Ergebnisse der Untersuchungen mit dem Harz **P-NH<sub>2</sub>** bestätigt.

## 10 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, inwieweit sich mit schwefelhaltigen funktionellen Gruppen Ionenaustauscher für eine Anreicherung und Abtrennung von As- und Se-Spezies in Wässern eignen. Aufgrund der hohen Toxizität der Arsen- und Selenverbindungen in der aquatischen Umwelt, ist es notwendig, die As/Se-Konzentration im Trinkwasser möglichst gering zu halten. Konventionelle stark und schwach basische Anionenaustauscher weisen eine hohe Affinität gegenüber den Begleitionen Chlorid, Sulfat, Nitrat usw. auf, wodurch ihre Effektivität und Kapazität zu As- und Se-Spezies erniedrigt wird. Außerdem reagieren Thiolgruppen-haltige Ionenaustauscher- und Chelatharze mit As/Se-haltigen Wässern über Redoxreaktionen. Aus diesem Grund sind die Regenerierung der Harze und die Elution der As/Se-Spezies nur eingeschränkt möglich.

Unter Berücksichtigung der in Wässern zu erwartenden anorganischen As- und Se-Spezies und des HSAB-Konzeptes sollten anionenaustauschaktive funktionelle Gruppen, die zusätzlich mit „weichen“ S-Donatoratomen verknüpft sind, zur Sorption von As und Se besonders geeignet sein. Aus diesen Überlegungen heraus wurde eine Leitstruktur konzipiert (Abbildung 31) und daraus die präparative Zielsetzung, nämlich die Darstellung polymergebundener, S-Heterozyklus-substituierter Tetrazoliumsalze.

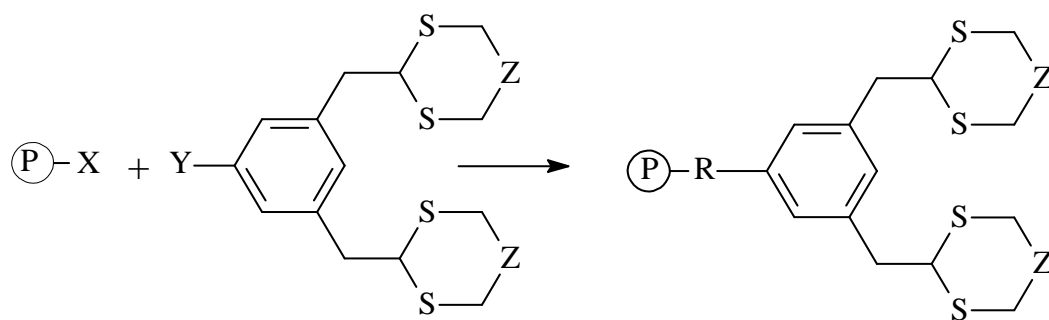
Der erfolgreiche Verlauf der Reaktion zum 2-Benzyl-trithian/-dithian (**27**) (Schema 17) eröffnet zunächst die Möglichkeit, die S-haltigen Zyklen an chlormethylierte Polymere zu immobilisieren, und orientierende Sorptionsuntersuchungen durchzuführen. Auf diese Weise wurde eine erste Einschätzung der zu erwartenden Wechselwirkungen dieser immobilisierten Heterozyklen gegenüber Metall-Spezies erhalten werden, die Substituenten der geplanten Zielstrukturen waren.

Die dabei erhaltenen Sorptionsergebnisse zeigen, dass die mit S-Heterozyklen modifizierten makroporösen Polymere **P<sub>m</sub>-ST** (Trithian-modifiziert) und **P<sub>m</sub>-SD** (Dithian-modifiziert) Au(III)- und Pd(II)-Ionen sorbierten, während die Affinität zu Os(IV) gering war. Im Vergleich zu **P<sub>m</sub>-ST** erfolgte die Edelmetallaufnahme durch das Dithian-Harz erheblich schneller. Zusätzlich wies Trithian, die schwefelreichere funktionelle Gruppe, eine deutlich höhere Affinität zu Se(IV) auf als das immobilisierte Dithian. Es war dabei auffällig, dass die Sorptionsgeschwindigkeit deutlich niedriger war als bei den anionischen Edelmetall-Komplexen. Mit beiden Harzen war jedoch As(V) aus schwach salzsaurer und neutraler wässriger Lösung nicht extrahierbar. Die Harze, die nach einer verbesserten Methode mit höheren theoretischen Kapazitäten synthetisiert wurden, sorbierten die Edelmetalle aber mit

vergleichsweise niedrigeren Sorptionsraten. Eine nur geringe Extrahierbarkeit zeigte sich bei Selen und Arsen.

Die Ergebnisse stützten somit das grundlegende Strukturkonzept dieses Projektes. Denn die angestrebte Zielstruktur (**10**) (Abbildung 31) sollte HSAB-konform die zu erwartenden Affinitäten der S-Heterozyklen gegenüber Se (und evtl. As) mit der bekannten Anionen-Selektivität der Tetrazoliumgruppen verknüpfen.

Wie bereits im Kap. 4.3 dargelegt, werden bei bifunktionalen Strukturen durch die Nähe der schwefelhaltigen Substituenten die Anzahl der zu Koordination befähigten Schwefelatome verdoppelt. Auf diese Weise sollte sich, in Analogie zu makrozyklischen Systemen, das Koordinationsverhalten drastisch ändern, wodurch hohe Selektivitäten erreichbar sein können. Daher wurde aufgrund der erhaltenen Sorptionsergebnisse, mit den eingesetzten Harzen **P<sub>m</sub>-ST** und **P<sub>m</sub>-SD**, eine alternative sandwichartige Struktur der Variante S-Heterozyklen-modifizierter Harze angestrebt.



#### Schema 52: Immobilisierung der Sandwich-Strukturen

Es zeigte sich jedoch, dass bei der Synthese dieser Verbindungsart unerwartete Probleme auftraten, die nicht, bzw. nur unvollständig, gelöst wurden, sodass sich dieses Konzept nicht in die Leitstruktur integrieren ließ.

Nach zahlreichen zeitaufwendigen Syntheseversuchen unter ständiger Modifizierung der Synthesestrategien wurde schließlich durch Einführung der S-Heterozyklen über einen nicht-zyklischen Precursor die Leitstruktur nach der Syntheseroute C (Kapitel 5.3) erreicht, wobei der apparative und synthetische Aufwand durch Optimierungsversuche minimiert werden konnte. Es ergaben sich zusätzliche Varianten der Leitstruktur in Bezug auf die:

- Modifikation der S-Heterozyklen unter Einbeziehung von Thio-Kronenethern,
- Immobilisierbarkeit an unterschiedlichen Reaktivharzen (Aminomethyl-, Carbonsäure- und Sulfonsäure- sowie Chlormethyl-Polymere),
- Einführung eines C1-Spacers.

Die Immobilisierung der dargestellten Nitro-Formazan erfolgte ausschließlich an ein aminomethyliertes, makroporöses Harz, welches sich bei den nachfolgenden Sorptionsstudien der Tetrazolium-Harze als Problem darstellte, da die daraus entstehende Mischfunktionalität aus nicht-umgesetzten Aminomethyl-Gruppen, sekundären Amino-Ankergruppen und den kationischen Strukturen bei den Sorptionsstudien der Tetrazolium-Harze zu einem Nivellierungseffekt führte. Bei der Oxidation der Harze zum Tetrazoliumion wurden, bedingt durch die eingesetzte Methode bzw. Reagenzien ( $\text{NaNO}_2/\text{HCl}$ ), austauschaktive Hydrochloride gebildet, wodurch die modifizierten Polymere sowie das Ausgangspolymer die angebotenen As- und Se-Spezies vollständig extrahierten. Dadurch blieben strukturelle Unterschiede der funktionellen Gruppen ohne erkennbaren Einfluss auf die Sorption.

Die Formazan-modifizierten Harze **P<sub>N</sub>-F0** bis **P<sub>N</sub>-FV** sorbierten As(V)-, Se(IV) und Se(VI)-Spezies in hohem Maße, während die Affinität zu As(III)-Spezies nur sehr gering war. Die Arsen- und Selenaufnahme erfolgte bei **P<sub>N</sub>-F0** (ohne S-Heterozyklen) vergleichsweise schneller. **P<sub>N</sub>-FIII**, das Thio-Kronenether-Formazan, wies eine deutlich höhere Affinität zu As(III) auf als die immobilisierten Thio-Ketal-Formazane **P<sub>N</sub>-FI** und **P<sub>N</sub>-FII** und das unsubstituierte **P<sub>N</sub>-F0**.

Die Sorptionsstudien mit den Tetrazolium-Harzen **P<sub>N</sub>-TI** und **P<sub>N</sub>-TII** zeigten, dass nach Konditionierung in 0,1 mol/L HCl nicht-umgesetzte Amino-Gruppen, des Ausgangsharzes, zusätzlich sorptiv wirkten.

Die Problematik der Mischfunktionalität („Nivellierungseffekte“), die zwangsläufig aus der Modifizierung des Aminomethyl-Harzes **P-NH<sub>2</sub>** entstand, sollte durch Einsatz alternativer, reaktiver Ausgangsharze aufgehoben werden. Aus diesem Grund wurden neben dem Aminomethyl-Harz auch Carbonsäure-, Sulfonsäure- und Chlormethyl-Harze, die zu geringer basischen Anker-Gruppen führen, modifiziert werden.

Mit Carbonsäure- und Sulfonsäure-funktionalisierten Harzen erfolgte die Umsetzung mit Amino- und Mercapto-Formazanen nur unbefriedigend. Dieses Ergebnis ließ sich auch durch die Überführung der Säure- in die reaktivere Säurechlorid-Form nicht verbessern. Deshalb wurde auf eine weitere Untersuchung dieser Formazan-modifizierten Harze verzichtet.

Die Immobilisierung der Amino- und Mercapto-Formazane an Chlormethyl-Harz ergab weitaus bessere Umsetzungen, wobei das unsubstituierte Mercapto-Formazan zu einem deutlich höheren Immobilisierungsgrad führte.

Der systematische Vergleich von Formazan- und Tetrazoliumsalz-modifizierten Aminomethyl-Polymeren mit den analog modifizierten Chlormethyl-Harzen ergab deutliche Zusammenhänge zwischen Sorptionseigenschaften, Struktur der Ankergruppen und funktionellen



Gruppen. Die modifizierten Chlormethyl-Harze mit Thioether- und sek. AminoAnkergruppen wiesen erwartungsgemäß ein erheblich geringeres Sorptionsvermögen für As- und Se-Spezies auf als die entsprechenden Aminomethyl-Analoga. Bei diesen dominierten die nicht-umgesetzten Amino-Gruppen des Ausgangsharzes das Sorptionsverhalten.

Selbst die sek. Amino-Ankergruppen, die durch Immobilisierung der Formazane an das Chlormethyl-Polymer gebildet wurden, nivellieren die Affinitätsbeiträge der Formazan- und Tetrazolium-Gruppen, mit Ausnahme von As(III).

Die Einführung von S-Heterozyklen in die funktionellen Formazan- und Tetrazoliumgruppen erhöhte drastisch die Hydrophobie der Polymere. Dadurch sank die Sorptionseffektivität (Kapazität, Kinetik), unabhängig von der Art der Ankergruppen.

Zusätzlich wurde bei den sek. Amino-verbrückten Formazanen und Tetrazoliumsalzen die beobachtete Affinitätsreihenfolge:

$\text{Se(VI)} > \text{As(V)} > \text{Se(IV)} \gg \text{As(III)}$  verändert, d. h. für die Dithiolan-substituierten Formazan-Polymere galt:

$\text{Se(IV)} > \text{As(III)}, \text{Se(VI)} \gg \text{As(V)}$ .

Erst die Oxidation der neutralen Formazan- zu Tetrazolium-Gruppen, unabhängig von der Art der Ankergruppe, ermöglicht eine Sorption von As(III).

Bei den Sorptionsstudien mit Arsen und Selen wurden Hinweise auf eine sorptive Mitbeteiligung der Thioether-Ankergruppen erhalten, was bereits bei ähnlich immobilisierten Systemen mit Pd(II) beobachtet wurde. Daher werden bei den Thioether-verbrückten und Dithiolan-substituierten Polymeren deutlich höhere Sorptionsausbeuten als bei den sek. Amino-verbrückten Polymer-Analoga erklärbar.

Zur Deutung der Desorptionseffekte einiger Harze (s. **P-F0-NH**) die von rein ionischen und koordinativen Wechselwirkungen, sowie von Redoxreaktionen verursacht sein könnten, bedarf es weiterer Untersuchungen. Insbesondere ist der Einfluss der Zusammensetzung der wässrigen Feed-Phase (grundwassertypische Begleitkomponenten, pH-Wert) auf das Verhalten der dargestellten Austauscher unter Batchbedingungen sowie im praxisnahen Säulenbetrieb noch unbekannt.

Die Sorptionseigenschaften der synthetisierten Polymere bestätigen damit abschließend die Plausibilität des in dieser Arbeit verfolgten und realisierten Leitstruktur-Konzeptes für die funktionellen Gruppen. Es wurde aber erkannt, dass die unterschiedlichen Ankergruppen einen erheblichen Einfluss auf die Harzeigenschaften (Hydrophilie, Selektivität) ausüben, die wiederum vom Sorptionsmilieu abhängig sind. Diese Besonderheiten der multifunktionellen Ionenaustauscher sind bei einer praktischen Anwendung zu berücksichtigen.

## 11 Präparativer Teil

### 11.1 Geräte

#### Dünn-/Dickschichtchromatographie

Zur Überprüfung der Reinheit von Substanzen und zur Verfolgung von Reaktionsabläufen wurden Dünnschichtchromatogramme angefertigt. Dazu kamen Kieselgelfolien mit Fluoreszenzindikator der Firma zur Anwendung. Die Identifikation erfolgte visuell bzw. durch Fluoreszenzlöschung des Lichtpigmentes (UV-Licht, 254 nm).

Die eingesetzten Laufmittelgemische sind in den entsprechenden Vorschriften aufgeführt.

#### Säulenchromatographie

Für die präparative Säulenchromatographie diente Kieselgel 60 der Firma Merck (Korngröße: 0,040 – 0,063 mm) als stationäre Phase.

#### NMR-Spektroskopie

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Kernresonanzspektren der gelösten Proben wurden mit einem Bruker AMX 300 NMR-Spektrometer aufgenommen ( $^1\text{H}$ -NMR: 300 MHz,  $^{13}\text{C}$ -NMR: 75,46 MHz). Die Angabe der chemischen Verschiebung erfolgt in [ppm] relativ zu TMS. Der Substitutionsgrad der Kohlenstoffatome wurde den zugehörigen DEPT 135-Spektren entnommen.

s	Singulett
d	Duplett
dd	Doppelduplett
q	Quartett
m	Multiplett
$\delta$	chemische Verschiebung

#### Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Laboratorium Beller in Göttingen als auch vom Mikroanalytischen Laboratorium Beetz in Kronach durchgeführt.

#### UV/VIS-Spektroskopie

Zur Aufnahme von UV/VIS-Spektren wurde das 2-Strahl-Spektrometer JASCO V-550 der Firma JASCO verwendet. Zur Steuerung und Auswertung diente die Software Spectra Manager V-500.

### Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunkte wurden in einer Gallenkamp Melting Point Apparatur MFB 595 mit offenen Kapillaren bestimmt.

### FTIR-Spektroskopie

Die FTIR-Spektren der untersuchten Substanzen wurden mit dem FTIR-Spektrometer 5DX der Firma Nicolet aufgenommen. Die Bearbeitung der Spektren erfolgte mit Hilfe der DXFTIR-Software unter dem Betriebssystem NICOS und des Programms OMNIC, Version 1.2 derselben Firma. Es wurden ausschließlich KBr-Preßlinge vermessen. Die Absorptionsbanden sind den folgenden Schwingungsarten und Intensivitäten zugeordnet, die Angabe ihrer Lage erfolgt in Wellenzahlen [ $\text{cm}^{-1}$ ].

$\nu$	Valenzschwingung	vs	sehr stark (very strong)
$\sigma$	Deformationsschwingung	s	stark (strong)
$\omega$	Nickschwingung (wagging vibration)	m	mittel (medium)
$\tau$	Torsionsschwingung (twisting vibration)	w	schwach (weak)

## 11.2 Chemikalien

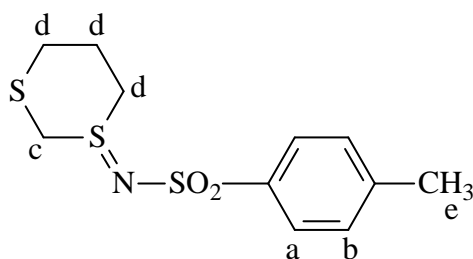
Die für die Synthese verwendeten Chemikalien waren, soweit nicht anders aufgeführt, von p.a. Qualität. Lösungsmittel wurden durch Destillation gereinigt und über Molsieb 3 bzw. 4 $\text{\AA}$  getrocknet. Das eingesetzte Trocknungsmittel wurde von der Firma Fluka bezogen und durch 2-tägiges Erhitzen im Hochvakuum bei 140°C aktiviert. Die als absolut gekennzeichneten Lösungsmittel wurden nach literaturbekannten Methoden absolutiert. Ansonsten wurden die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Chemikalien, wenn nicht anders beschrieben, aus dem Chemikalienhandel bezogen und ohne Vorbehandlung in die Reaktion eingesetzt.

## 11.3 Präparative Vorschriften

### 11.3.1 Verbindungen: Syntheseroute A

#### Tosylimino-S-Heterozyklen

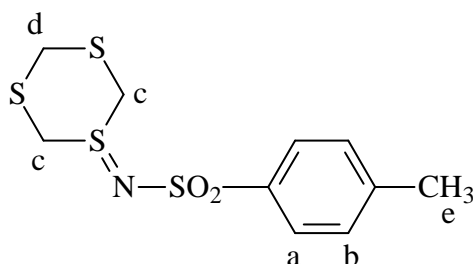
Eine Suspension aus dem S-Heterozyklus (0,1 mol) und ChloraminT (0,12 mol) in Dimethylformamid (300 mL) wird 1 h bei Raumtemperatur solange gerührt, bis eine klare Lösung entsteht (ca. 1 h). Anschließend wird der Reaktionsansatz in ein Eisbad gegeben. Das dabei ausfallende Rohprodukt wird über eine Fritte abgesaugt und mit kaltem bidest. Wasser gewaschen. Zur weiteren Reinigung wird der Rückstand mit Acetonitril umkristallisiert und man erhält die Tosylimino-S-Heterozyklus-Verbindung in Form eines gelblichen Feststoffes.

**Dargestellte Verbindungen*****N*-[1, 3]Dithian-2-yliden-4-methyl-benzensulfonamid****Spektroskopische Daten****NMR (CDCl<sub>3</sub>)**

<sup>1</sup>H: δ 7,95 (m, 2 H-a), 7,12 (m, 2H-b), 4,12 (s, 2 H-c), 2,52 – 3,41 (m, 6 H-d), 2,48 (s, 3 H-e)

**Physikalische Daten**

Schmelzpunkt: 163°C

***N*-[1, 3, 5]Trithian-2-yliden-4-methyl-benzensulfonamid****NMR (DMSO-d<sub>6</sub>)**

<sup>1</sup>H: δ 7,57 (m, 2 H-a) - 7,03 (d, 2 H-b), 4,82 – 4,49 (q, 4 H-c), 4,42 - 3,81 (q, 2 H-d), 2,28 (s, 3 H-e)

**Physikalische Daten**

Schmelzpunkt: 198°C

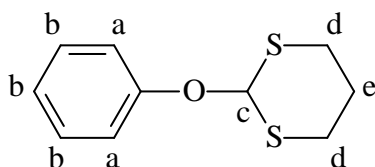
**Phenoxy-S-Heterozyklen**

Eine Suspension aus der *N*-Tosylimino-Verbindung (0,03 mol) und Kaliumhydroxid (0,36 mol) wird in dem zur Umsetzung benötigten Alkohol (200 mL) solange gerührt bis eine klare Lösung entsteht (ca. 8 h). Anschließend wird der Reaktionsansatz in ein eisgekühltes Wasserbad gegeben, wobei das Rohprodukt ausfällt und mit Ether extrahiert wird. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumcarbonat getrocknet. Danach wird der Reaktionsansatz unter vermindertem Druck bis zur Trockne eingeengt. Das dadurch erhaltene

Rohprodukt wird mit Dichlormethan/Pentan (2:1) umkristallisiert und als gelblicher Feststoff isoliert.

### Dargestellte Verbindungen

#### 2-Phenoxy-[1, 3]dithian

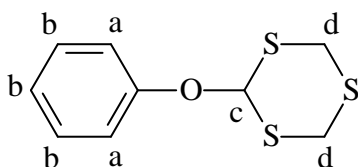


#### Spektroskopische Daten

##### NMR (CDCl<sub>3</sub>)

<sup>1</sup>H: δ 7,33 (m, 2 H-a), 7,1 (m, 3 H-b), 6,31 (s, 1 H-c), 5,02 (m, 4 H-d), 3,35 (m, 1 H-e), 3,19 (m, 1 H-e)

#### 2-Phenoxy-[1, 3, 5]trithian



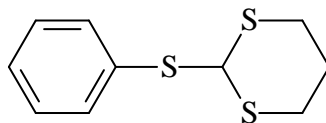
#### Spektroskopische Daten

##### NMR (CDCl<sub>3</sub>)

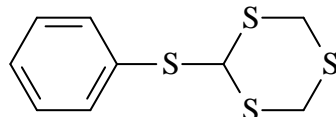
<sup>1</sup>H: δ 7,35 (m, 2 H-a), 7,06 (m, 3 H-b), 6,26 (s, 1 H-c), 5,02 (d, 2 H-d), 3,66 (d, 2 H-d)

### **Phenylsulfanyl- S-Heterozyklen**

Eine Suspension aus der *N*-Tosylimino Verbindung (0,03 mol), Thiol (0,2 mol) und Kaliumhydroxid (0,36 mol) wird in Methanol (200 mL) solange gerührt, bis eine klare Lösung entsteht (ca. 8 h). Danach wird der Reaktionsansatz in Eiswasser überführt und mit Ether extrahiert. Anschließend werden die vereinigten organischen Phasen über Natriumcarbonat getrocknet, das Lösungsmittel abrotiert und der verbleibende Rückstand mit Dichlormethan/Pentan (1:1) umkristallisiert. Man erhält das Produkt in Form eines gelblichen Feststoffes.

**Dargestellte Verbindungen****2-Phenylsulfanyl-[1, 3]dithian****Spektroskopische Daten****NMR (CDCl<sub>3</sub>)**

<sup>1</sup>H: δ 7,55 (m, 2 H-a), 7,21 (m, 3 H-b), 6,38 (s, 1 H-c), 5,12 (m, 4 H-d), 3,39 (m, 1 H-e), 3,17 (m, 1 H-e)

**2-Phenylsulfanyl-[1, 3, 5]trithian****Spektroskopische Daten****NMR (CDCl<sub>3</sub>)**

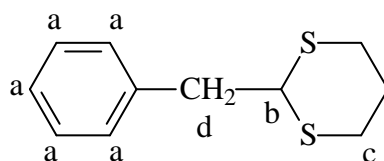
<sup>1</sup>H: δ 7,6 (m, 2 H-a), 7,11 (m, 3 H-b), 6,21 (s, 1 H-c), 4,99 (d, 4 H-d)

**Physikalische Daten**

Schmelzpunkt: 126°C

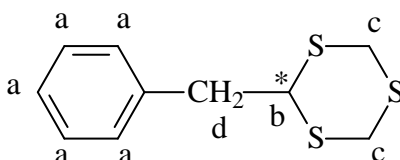
**Alkyl-S-Heterozyklen**

Eine Suspension aus dem betreffenden S-Heterozyklus (0,02 mol) in abs. Tetrahydrofuran (100 mL) wird auf -80°C gekühlt. Danach wird bei Einhaltung der Temperatur tropfenweise *n*-Butyllithium (12 mL, 1,6 mol/L) zugegeben und bis zum Erreichen der Raumtemperatur gerührt. Nach einer weiteren Stunde wird die Lösung auf -80°C abgekühlt und innerhalb von 1 h tropfenweise mit Benzylbromid (0,02 mol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend ohne Kühlung 24 h gerührt, mit Wasser (50 mL) versetzt und 3-mal gegen Dichlormethan (100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt (Rotationsverdampfer). Der verbleibende Rückstand wird durch Umkristallisation aus Dichlormethan/Pentan (1:1) gereinigt und man erhält das Produkt in Form eines weißen Feststoffes.

**Dargestellte Verbindungen****2-Phenyl-[1, 3]dithian****Spektroskopische Daten****NMR (CDCl<sub>3</sub>)**

<sup>1</sup>H-: δ 7,40 (m, 5 H-a), 4,52 (t, 1 H-b), 4,23 (m, 4 H-c), 3,03 (d, 2 H-d), 2,24 (m, 1 H-e), 2,14 (m 1 H-e)

<sup>13</sup>C: δ 136,5 (1 C-ar.-CH<sub>2</sub>-Trithian), 130,5 (2-C-ar.), 129,3 (2-C-ar.) 127,1 (1-C-ar.), 52,6 (1-C-\*), 42,6 (1 C-aliph.-CH<sub>2</sub>), 31,4 (2 C-aliph.), 25,5 (1 C-aliph.)

**2-Phenyl-[1, 3, 5]trithian****Spektroskopische Daten****NMR (CDCl<sub>3</sub>)**

<sup>1</sup>H: δ 7,34 (m, 5 H-a), 4,48 (t, 1 H-b), 4,19 (m, 4 H-c), 3,13 (d, 2 H-d)

<sup>13</sup>C: δ 136,2 (1 C-ar.-CH<sub>2</sub>-Trithian), 129,5 (2-C-ar.), 128,6 (2-C-ar.) 127,3 (1-C-ar.), 52,6 (1 C-\*), 42,3 (1 C-aliph.-CH<sub>2</sub>), 36,4 (1 C-aliph.), 35,5 (1 C-aliph.)

**Physikalische Daten**

Schmelzpunkt: 100°C

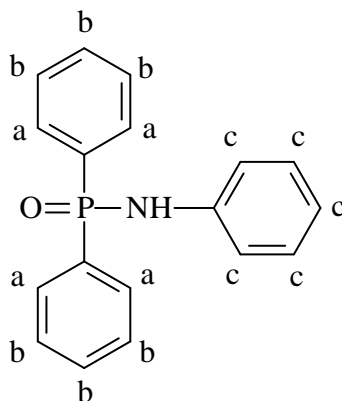
**Eingesetzte Schutzgruppen**

Zu einer kräftig durchgerührte Lösung aus dem aromatischen Amin (0,1 mol) in abs. Dichlormethan (500 mL) wird bei 0°C und unter Argon *N*-Methylmorpholin (0,2 mol) langsam zugegeben. Anschließend wird das Gemisch mit einer Lösung aus Diphenylphosphinsäurechlorid (0,2 mol) in Dichlormethan (100 mL) bei 0°C versetzt, wodurch sich ein weißer Niederschlag bildet. Nach beendeter Zugabe wird der Reaktionsansatz 3 h (ohne Kühlung) gerührt, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingeeengt und der verbleibende Rückstand in Ethylacetat (200 mL) und bidest. Wasser (100 mL) gelöst. Dieses Gemisch wird zweimal gegen ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung, 5 %-ige Zitronensäure, bidest. Wasser und ges.

Natriumchlorid-Lösung ausgeschüttelt. Danach wird die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel entfernt und das anfallende Rohprodukt durch Umkristallisation aus Dichlormethan/Petroleumether (1:1) gereinigt. Man erhält das entsprechende, geschützte aromatische Amin in Form eines weißen Feststoffes.

### Dargestellte Verbindungen

#### ***N*-Phenyl-*N*-diphenylphosphoryl-amin**

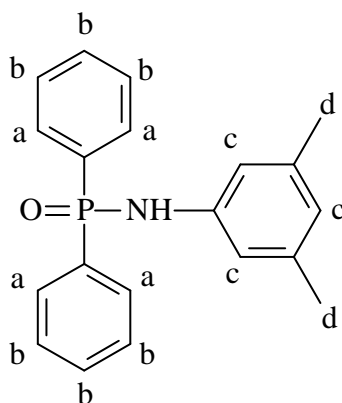


#### Spektroskopische Daten

##### NMR (d-CDCl<sub>3</sub>):

<sup>1</sup>H: δ 7,90 (m, 4 H-a), 7,49 (m, 6 H-b), 7,11 – 6,88 (m, 5 H-c), 5,29 (d, 1 H, NH)

#### ***N*-(3, 5-Dimetyl)-phenyl-*N*-diphenylphosphoryl-amin**



#### Spektroskopische Daten

##### NMR (d-CDCl<sub>3</sub>):

<sup>1</sup>H: δ 7,89 (m, 4 H-a), 7,45 (m, 6 H-b), 6,60 (s, 2 H-c), 6,55 (s, 1 H-c), 2,14 (s, 6 H-d)

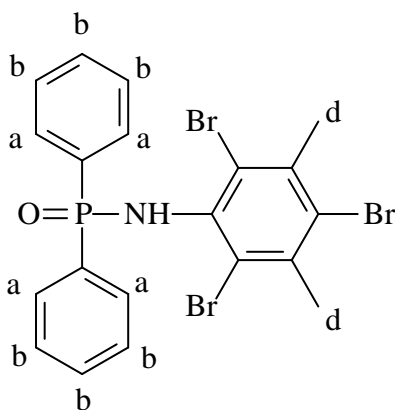


### Bromierung

Eine Lösung aus dem geschützten aromatischen Amin (0,1 mol) in abs. Tetrachlormethan (400 mL) wird mit *N*-Bromsuccinimid (0,22 mol) und Azo-*bis-iso*-butyronitril (Spatelspitze) versetzt und 5 h unter Rückfluss und Argon gekocht. Danach wird der Reaktionsansatz ein weiteres Mal mit *N*-Bromsuccinimid (0,1 mol) und Azo-*bis-iso*-butyronitril (Spatelspitze) versetzt und bei Raumtemperatur im Ölbad, unter Argon über Nacht gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter verminderten Druck bei Raumtemperatur entfernt, der verbleibende Rückstand in heißem Aceton/Ethanol (1:1) aufgenommen und filtriert. Nach kurzer Zeit (ca. 10 min.) kristallisiert aus dem Filtrat das Produkt in Form eines weißen Feststoffes aus.

### Dargestellte Verbindungen

#### *N*-(2, 3, 6-Tribrom-3, 5-dimethyl)-phenyl-*N*-diphenylphosphoryl-amin



### Spektroskopische Daten

#### NMR (d-CDCl<sub>3</sub>)

<sup>1</sup>H: δ 7,91 (m, 4 H-a), 7,46 (m, 6 H-b), 5,30 (d, 1 H, NH), 2,60 (s, 6 H-d)

### Chromtricarbonyl-Komplexe

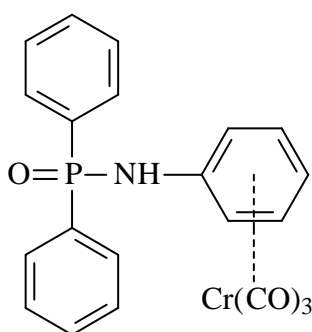
Ein Gemisch aus dem geschützten Amin (0,04 mol) in abs. Tetrahydrofuran (10 mL) und abs. Dibutylether (150 mL) wird bis zur Sättigung mit getrocknetem Argon gespült. Danach wird der Gasstrom abgeschaltet, das Gemisch mit Chromhexacarbonyl (0,02 mol) versetzt und 19 h unter Rückfluss gekocht (Argonballon), wobei die Farbe der Suspension von farblos nach gelb umschlägt.

Ein weiterer Farbumschlag nach grün ist mit einer Verringerung der Ausbeute verbunden, da dann das Chrom zum dreiwertigen Chrom oxidiert. In dieser Zeit sollte aber trotzdem auf die Einleitung von getrocknetem Argon verzichtet werden, da das giftige Chromhexacarbonyl

(sublimiert) aus dem Reaktionsansatz heraus getragen wird und nicht mehr zur Bildung des Chromtricarbonyl-Komplex zur Verfügung steht. Anschließend wird das Reaktionsgemisch langsam abgekühlt und über eine geringe Kieselgelmenge (30 g) filtriert. Das Filtrat wird unter verminderten Druck bei  $<60^{\circ}\text{C}$  bis zur Trockne eingeeengt und der dabei anfallende ölige Rückstand durch Umkristallisation aus Petroleumether oder Hexan gereinigt. Ein besonders reines Produkt wird durch zusätzliche Umkristallisation aus Benzol oder Diethylether erhalten.

### Dargestellte Verbindungen:

#### **Chromtricarbonyl-Komplex von *N*-Phenyl-*N*-diphenylphosphoryl-amin**

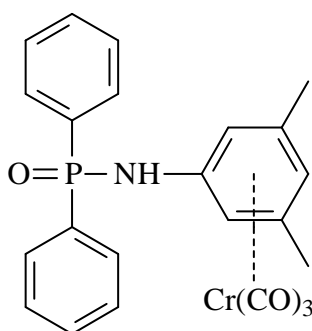


#### Spektroskopische Daten

##### NMR (d-CDCl<sub>3</sub>)

$^1\text{H}$ :  $\delta$  7,92 (m, 4 H-a), 7,43 (m, 6 H-b), 4,12 (t, 2 H-c), 3,95 (m, 2 H-c), 3,43 (s, 1 H-c), 2,78 (breit, 1 H, NH)

#### **Chromtricarbonyl-Komplex von *N*-(3, 5-Dimethyl)-phenyl-*N*-diphenylphosphoryl-amin**



#### Spektroskopische Daten

##### NMR (d-CDCl<sub>3</sub>)

$^1\text{H}$ :  $\delta$  7,92 (m, 4 H-a), 7,43 (m, 6 H-b), 4,97 (s, 2 H-c), 4,65 (s, 1 H-c), 2,11 (s, 6 H-d)

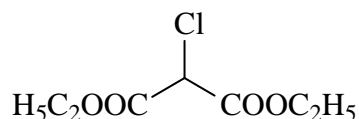
### 11.3.2 Verbindungen: Syntheseroute B

#### Chlormalonsäure-diethylester

Ein Gemisch aus Malonsäure-diethylester (0,3 mol) und Sulfurylchlorid (0,38 mol) wird 1,5 h unter Rückfluss erhitzt. Danach wird das Produkt Chlormalonsäure-diethylester mittels fraktionierter Destillation im Hochvakuum vom Reaktionsgemisch abgetrennt.

#### Dargestellte Verbindung:

##### Chlormalonsäure-diethylester



#### Physikalische Daten

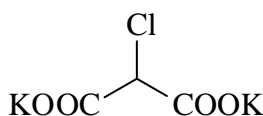
Schiedepunkt:  $K_{p10\text{Torr}}$ : 113°C.

#### Kaliumchlormalonat

Zu einer eisgekühlten Mischung aus Chlormalonsäure-diethylester (0,13 mol) in Ethanol (30 mL) wird eine Lösung aus Kaliumhydroxid (0,3 mol) in Ethanol (70 mL) vorsichtig hinzugegeben. Das gebildete Kaliumsalz der Chlormalonsäure wird abfiltriert und mit Ethanol gewaschen. Anschließend erfolgt die Trocknung im Hochvakuum bei Raumtemperatur, wobei das Ethanol aus dem Produkt vollständig entfernt werden muss, da sonst bei der nachfolgenden Kupplung die Ausbeute durch die Bildung von teerigen Nebenprodukten sinkt.

#### Dargestellte Verbindung

##### Kaliumchlormalonat



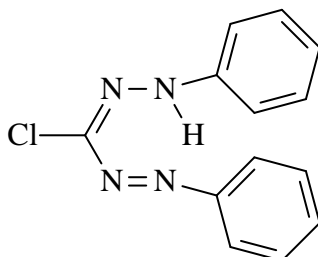
#### Formazane ohne S-Heterozyklen

Zu einer auf -3°C gekühlten Lösung aus Amin (0,2 mol) in verdünnter Salzsäure (25 %, 0,5 mol, 400 mL bidest. Wasser) wird eine Mischung aus Natriumnitrit (0,2 mol) in bidest. Wasser (100 mL) langsam zugegeben und 1 h bei 0°C gerührt. Anschließend wird zu der Diazoniumlösung eine Lösung aus Kalium-chlormalonat (0,1 mol) und Natriumacetat (0,7 mol) in bidest. Wasser (120 mL) unter gutem Rühren zugetropft und über Nacht stehen gelassen. Der gebildete Niederschlag wird abgesaugt und mit Wasser und kaltem Ethanol

gewaschen. Durch Umkristallisation aus Ethanol erhält man das Chlorformazan in Form eines roten bis dunkelroten Feststoffes.

### Dargestellte Verbindungen:

#### **Chlor-*bis*-1, 5-phenyl-formazan**



#### Spektroskopische Daten

##### NMR (d-CDCl<sub>3</sub>)

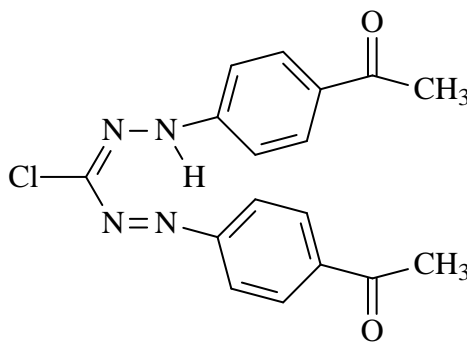
<sup>1</sup>H: δ 15,08 (s, 1 H, -NH), 7,98 (m, 4 H-ar.), 7,70 (m, 6 H-ar.)

<sup>13</sup>C: δ 147,6 (1 C-Formazan-N=N-), 140,3 (1 C-Formazan-N-NH-), 129,0 (2 C-ar.-), 128,7 (4 C-ar.), 123,4 (3 C-ar.)

#### Physikalische Daten

Schmelzpunkt: 151°C

#### **Chlor-*bis*-1, 5-[4, 4'-(acetyl)-phenyl]-formazan**



#### Spektroskopische Daten

##### NMR (d-CDCl<sub>3</sub>)

<sup>1</sup>H: δ 15,15 (s, 1 H, -NH), 8,07 (m, 8 H-ar.), 2,62 (s, 6 H-c)

<sup>13</sup>C: δ 148,0 (1 C-Formazan-N=N-), 139,8 (1 C-Formazan-N-NH-), 138,7 (2 C-ar.-), 129,2 (4 C-ar.), 123,9 (4 C-ar.), 26,6 (2 C-aliph.-CH<sub>3</sub>)

#### Physikalische Daten

Schmelzpunkt: Zersetzung oberhalb 100°C

## Nitroformazane

### Methode A:

Zu einer gerührten Lösung aus Bismuttrichlorid, Bismutsulfat oder Bismutbromid (10 mol%) in abs. Acetonitril (100 mL) werden nacheinander Nitroformazan (0,05 mol) und Dithiol (0,05 mol) bei Raumtemperatur hinzugegeben und 12 h gerührt (DC-Kontrolle). Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck bis zur Trockne eingeeengt und der verbleibende Rückstand durch Umkristallisation aus Ethanol gereinigt.

### Methode B:

Eine Lösung/Suspension aus Nitro- oder Chlorformazan (0,05 mol) in Dichlormethan (300 mL) wird mit Bortrifluorid-Etherat (0,10 mol) tropfenweise, bei  $-5^{\circ}\text{C}$ , versetzt und 1 h bei  $-2 - 0^{\circ}\text{C}$  gerührt. Anschließend wird das Dithiol (0,05 mol) zu der gekühlten Reaktionslösung langsam zugeben, wobei die Temperatur von  $0^{\circ}\text{C}$  nicht überschritten werden sollte. Danach wird der Ansatz über Nacht gerührt, mit 7 %-ige Kalilauge (3-mal), bidest. Wasser (1-mal) und gesättigte Natriumchlorid-Lösung (1-mal) extrahiert und die gesammelten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingeeengt und der verbleibende Rückstand durch Umkristallisation aus Ethanol gereinigt.

### Methode C:

Eine Mischung aus Nitro- bzw. Chlorformazan (0,05 mol), Dithiol (0,05 mol) und *p*-Toluolsulfonsäure (ca. 0,1 g) in abs. Chloroform (220 mL) wird 1 h bei  $70^{\circ}\text{C}$  mit einer Molsieb (3A) gefüllter Soxleth-Anlage unter Rückfluss und Argon erhitzt. Anschließend wird das Reaktionswasser aus dem Gemisch abgetrennt, die organische Phase über eine kleine Aluminiumoxidmenge ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  90, Aktivität: 2 – 3, ca. 30 g) filtriert und mit Dichlormethan gespült. Danach wird das Filtrat bis zur Trockne am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck eingeeengt und das anfallende Rohprodukt durch Umkristallisation aus Ethanol gereinigt.

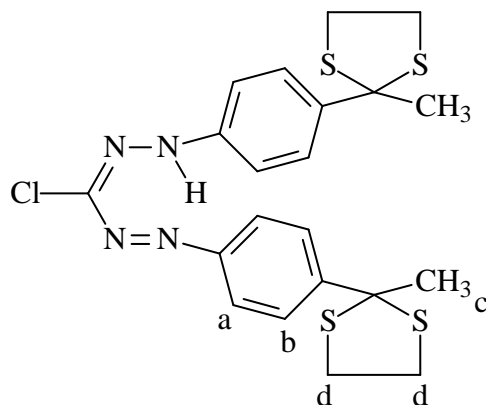
### Reinigung

Um ein besonders reines Produkt zu erhalten, werden die nach diesen Methoden dargestellten S-Heterozyklen substituierten Formazane dickschichtchromatographisch auf Kieselgelplatten mit Dichlormethan als Laufmittel gereinigt. Bei diesem Reinigungsschritt sollte jedoch die Substanz nicht länger als 15 min. mit der stationären Phase in Kontakt sein, da es ansonsten zu einer Zersetzung des Produktes, bzw. dieses nicht mehr vom Kieselgel entfernt werden

kann. Aus diesem Grund muss auf die Benutzung einer präparativen Säule verzichtet werden, da bei dieser Reinigungsmethode eine exotherme Reaktion mit dem Kieselgel stattfand.

### Dargestellte Verbindungen:

#### **Chlor-bis-1, 5-[4, 4'-(2-methyl-[1, 3]-dithiolan-2-yl)-phenyl]-formazan**



### Spektroskopische Daten

#### NMR (d-CDCl<sub>3</sub>)

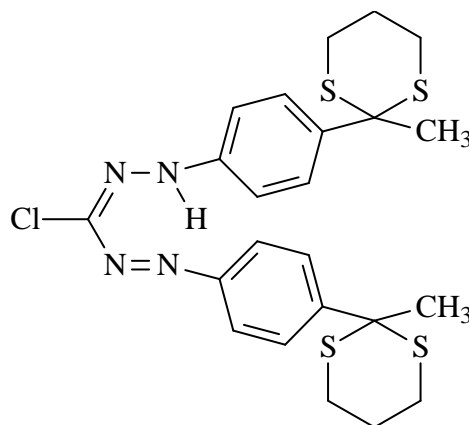
<sup>1</sup>H: δ 7,98 (d, 4 H-ar.), 7,73 (d, 4 H-ar.), 3,3 (m, 8 H,-e), 1,88 (s, 6 H-c)

<sup>13</sup>C: δ 154,4 (1 C-Formazan-N=N-), 144,3 (1 C-Formazan-N-NH-), 129,7 (4 C-ar.), 124,1 (4 C-ar.), 55,3 (2 C-\*), 40,9 (4 C-aliph.)

### Physikalische Daten

Schmelzpunkt: Zersetzung oberhalb 80°C

#### **Chlor-bis-1, 5-[4, 4'-(2-methyl-[1, 3]-dithian-2-yl)-phenyl]-formazan**



### Spektroskopische Daten

#### NMR (d-CDCl<sub>3</sub>)

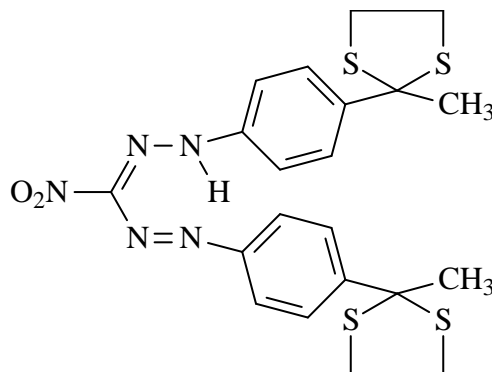
<sup>1</sup>H: δ 8,18 (d, 4 H-ar.), 7,88 (d, 4 H-ar.), 2,75 (m, 8 H,-e), 1,94 (m, 4 H-f.), 1,81 (s, 6 H-c)

<sup>13</sup>C: δ 154,0 (1 C-Formazan-N=N-), 144,8 (1 C-Formazan-N-NH-), 138,7 (2 C-ar.-), 130,2 (4 C-ar.), 123,4 (4 C-ar.), 54,3 (2 C-\*), 32,5 (4 C-aliph.), 27,9 (2 C-aliph.-CH<sub>3</sub>), 24,4 (2 C-aliph.)

Physikalische Daten

Schmelzpunkt: Zersetzung oberhalb 80°C

**Nitro-bis-1, 5-[4, 4'-(2-methyl-[1,3]-dithiolan-2-yl)-phenyl]-formazan**

Spektroskopische DatenNMR (d-CDCl<sub>3</sub>)

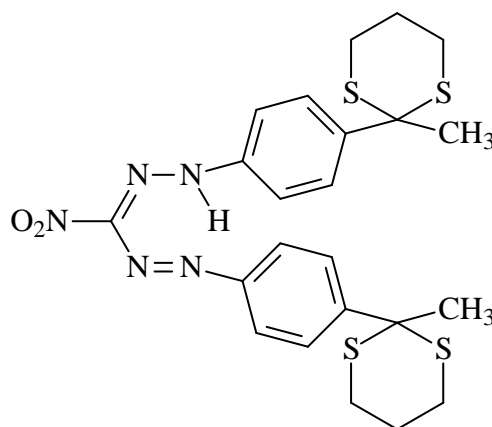
<sup>1</sup>H: δ 8,08 (d, 4 H-ar.), 7,81 (d, 4 H-ar.), 3,39 (m, 8 H,-e), 1,83 (s, 6 H-c)

<sup>13</sup>C: δ 144,5 (1 C-Formazan-N-NH-), 129,8 (4 C-ar.), 123,8 (4 C-ar.), 54,9 (2 C-\*), 41,4 (4 C-aliph.)

Physikalische Daten

Schmelzpunkt: Zersetzung oberhalb 80°C

**Nitro-bis-1, 5-[4, 4'-(2-methyl-[1, 3]-dithian-2-yl)-phenyl]-formazan**

Spektroskopische DatenNMR (d-CDCl<sub>3</sub>)

<sup>1</sup>H: δ 8,08 (d, 4 H-ar.), 7,8 (d, 4 H-ar.), 2,69 (m, 8 H,-e), 1,99 (m, 4 H-f.), 1,86 (s, 6 H-c)

<sup>13</sup>C: δ 151,9 (1 C-Formazan-N=N-), 147,6 (1 C-Formazan-N-NH-), 129,5 (4 C-ar.-), 123,9 (4 C-ar.), 53,4 (2 C-\*), 32,5 (4 C-aliph.), 27,7 (2 C-aliph.-CH<sub>3</sub>), 24,4 (2 C-aliph.)

Physikalische Daten

Schmelzpunkt: Zersetzung oberhalb 80°C

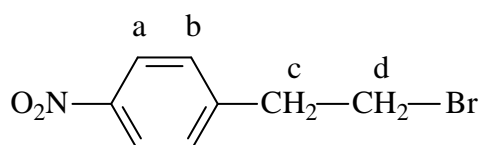
### 11.3.3 Verbindungen: Syntheseroute C

#### ***p*-Nitrophenylethylbromid**

Eine Mischung aus Essigsäureanhydrid (2 mol) und Essigsäure (2 mol) wird 1 h bei 0°C gerührt. Anschließend wird zu der Lösung rauchende Salpetersäure (2 mol) tropfenweise hinzugegeben, auf -5°C abgekühlt und innerhalb von 3 h mit Phenylethylbromid (1 mol) zugesetzt. Nach beendeter Zugabe wird der Reaktionsansatz 3 h gerührt und auf 0°C abgekühlt. Das ausfallende Rohprodukt, welches hauptsächlich aus dem *p*-Isomeren besteht, wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und durch Umkristallisation mit Petrolether/Benzol (5:1) gereinigt. Das Filtrat wird in eine wässrige, eisgekühlten Natriumcarbonat-Lösung (2,5 mol, 2 L Eiswasser) vorsichtig überführt, mit Benzol versetzt, gerührt und die organische Phase abgetrennt. Diese wird mit bidest. Wasser, ges. Natriumcarbonat-Lösung ausgeschüttelt, die organische Phase abgetrennt und über Natriumcarbonat getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen und der verbleibende Rückstand durch Destillation unter vermindertem Druck (HV) fraktioniert. Durch Umkristallisation der einzelnen Fraktionen aus Pentan/Benzol (5:1) werden die Isomere als gelbliche Feststoffe erhalten.

#### **Dargestellte Verbindungen**

##### **1-(2-Brom-ethyl)-4-nitro-benzol**



#### **Spektroskopische Daten**

IR: 3020 CH-v (s), 1610 cm<sup>-1</sup> Ringschwingung (m), 1500 cm<sup>-1</sup> NO<sub>2</sub>-v (s), 1550 cm<sup>-1</sup> Ringschwingung (m), 1380 cm<sup>-1</sup> NO<sub>2</sub>-v (s)

#### **NMR (d-CDCl<sub>3</sub>)**

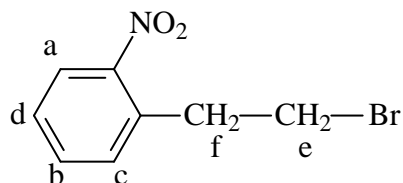
<sup>1</sup>H: δ 8,02 (d, 2 H-a), 7,32 (d, 2 H-b), 3,47 (t, H-c), 2,98 (t, 2 H-d)

<sup>13</sup>C: δ 147,2 (1 C-arom-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br), 144,9 (1 C-ar.-NO<sub>2</sub>), 126,7 (2 C-ar.) 122,1 (2 C-ar.), 34,2 (1 C-aliph.), 32,9 (1 C-aliph.)

#### **Physikalische Daten**

Schmelzpunkt: 68 – 70°C



**1-(2-Brom-ethyl)-2-nitro-benzol**Spektroskopische Daten

IR: 3040 CH-v (s), 1625 cm<sup>-1</sup> Ringschwingung (m), 1550 cm<sup>-1</sup> Ringschwingung (m), 1520 cm<sup>-1</sup> NO<sub>2</sub>-v (s), 1390 cm<sup>-1</sup> NO<sub>2</sub>-v (s)

NMR (d-CDCl<sub>3</sub>)

<sup>1</sup>H: δ 8,04 (d, 1 H-a), 7,62 (dd, 1 H-b), 7,31 (d, 1 H-c), 7,24 (dd, 1 H-d), 3,53 (t, 2 H-e), 2,98 (t, 2 H-f)

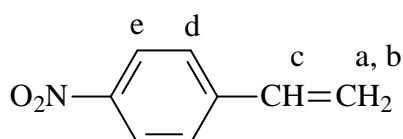
<sup>13</sup>C: δ 146,7 (1 C-ar.-NO<sub>2</sub>), 134,8 (1 C-ar.-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br), 133,9 (1 C-ar.), 127,4 (1 C-ar.), 125,8 (1 C-ar.), 124,3 (1 C-ar.), 33,4 (1 C-aliph.), 32,1 (1 C-aliph.)

Physikalische Daten

Schmelzpunkt: 63 – 65°C

***p*-Nitrostyrol**

Ein Gemisch aus *p*-Nitrophenylethylbromid (0,22 mol), Triethanolamin (300 mL) und Wasser (150 mL) wird in einem Dreihalskolben mit Wasserabscheider unter Rückfluss gekocht. Das gebildete Rohprodukt (gelbes Öl) wird im Wasserabscheider vom Reaktionsansatz isoliert und sinkt aufgrund seiner höheren Dichte zu Boden. Dieser Vorgang sollte so schnell wie möglich ablaufen, da ansonsten die Polymerisation des Produktes in den Vordergrund tritt (zusätzliche Benutzung einer Wasserdampfdestillation). Nach ca. 2 h wird weiteres *p*-Nitrophenylethylbromid (0,22 mol) zum Reaktionsansatz gegeben, dieser Vorgang wird solange wiederholt, bis eine Gesamtmenge an *p*-Nitrophenylethylbromid von ca. 0,9 mol erreicht ist. Das Rohprodukt wird in Methanol aufgenommen und bei –40°C ausgefällt. Man erhält das *p*-Nitrostyrol in Form eines gelben Öls.

Dargestellte Verbindung:**1-Nitro-4-vinyl-benzol**Spektroskopische Daten

IR: 3100 cm<sup>-1</sup> CH-v (s), 1600 cm<sup>-1</sup> Ringschwingung (m), 1520 cm<sup>-1</sup> NO<sub>2</sub>-v (s), 1500 cm<sup>-1</sup> Ringschwingung (m), 1345 cm<sup>-1</sup> NO<sub>2</sub>-v (s)

NMR (d-CDCl<sub>3</sub>)

<sup>1</sup>H: δ 8,11 (d, 2 H-e), 7,43 (d, 2 H-d), 6,77 (dd, 1 H-c), 5,82 (d, 1 H-b), 5,40 (d, 1 H-a)

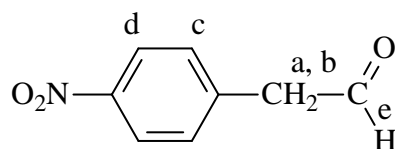
<sup>13</sup>C: δ 150 (1 C-ar.-NO<sub>2</sub>), 139,1 (1 C-ar.-Ethen), 134,9 (1-C-aliph.-Ethen), 128,6 (2-C-ar.), 124,5 (2 C-ar.), 111,8 (1 C-aliph.-Ethen)

Physikalische Daten

Schmelzpunkt: 22°C

**4-(Nitro-phenyl)-acetaldehyd**

Eine Lösung aus den *p*-Nitrostyren (0,1 mol) in abs. Dichlormethan (200 mL) wird langsam (1 h) zu einer gut gerührten Suspension aus Bleitetraacetat in Trifluoressigsäure (100 mL) bei Raumtemperatur hinzugegeben. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 3 h gerührt, gegen bidest. Wasser ausgeschüttelt und die organische Phase abgetrennt. Diese wird danach mit ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und bidest. Wasser extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Petroleumether, wodurch das Aldehyd als gelblicher Feststoff erhalten wird.

Dargestellte Verbindung**4-(Nitro-phenyl)-acetaldehyd**Spektroskopische Daten

IR: 3080 cm<sup>-1</sup> CH-v (s), 1710 cm<sup>-1</sup> C=O-v (s), 1605 cm<sup>-1</sup> Ringschwingung (m), 1530 cm<sup>-1</sup> NO<sub>2</sub>-v (s), 1490 cm<sup>-1</sup> Ringschwingung (m), 1330 cm<sup>-1</sup> NO<sub>2</sub>-v (s)

NMR

<sup>1</sup>H: δ 9,70 (dd, 1 H-e), 8,03 (d, 2 H-d), 7,38 (d, 2 H-c), 3,66 (d, 1 H-b), 3,56 (d, 1 H-a)

<sup>13</sup>C: δ 200,8 (1 C-aliph.-CHO), 149,1 (1 C-ar.-NO<sub>2</sub>), 140,7 (1 C-ar.-CH<sub>2</sub>CHO), 129,8 (2 C-ar.), 123,3 (2 C-ar.), 48,2 (1 C-aliph.-CH<sub>2</sub>)

Physikalische Daten

Schmelzpunkt: 86°C

**Thioketale****Methode A:**

Eine Lösung aus *p*-Nitrobenzaldehyd (0,23 mol) oder *p*-Nitrophenylacetaldehyd in Dichlormethan (300 mL) wird mit Bortrifluorid-Etherat (0,30 mol) tropfenweise, bei -5°C,

versetzt und 1 h bei  $-2 - 0^{\circ}\text{C}$  gerührt. Anschließend wird das Dithiol (0,25 mol) zu der gekühlten Reaktionslösung langsam zugeben, wobei die Temperatur von  $0^{\circ}\text{C}$  nicht überschritten werden sollte. Danach wird der Ansatz bis zum Erreichen der Raumtemperatur gerührt und mit 7 %-iger Kalilauge, bidest. Wasser und gesättigter Natriumchlorid-Lösung extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Die Reinigung des Produktes erfolgt durch Umkristallisation des gelblichen Rohproduktes in Dichlormethan/Pentan (2:1) und man erhält das entsprechende Produkt in Form eines blassgelben Feststoffes.

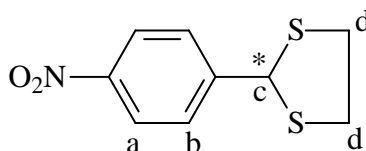
### **Methode B:**

Eine Mischung aus *p*-Nitrobenzaldehyd (0,01 mol), *Bis*-(mercaptoethyl)-sulfid (0,01 mol) und *p*-Toluolsulfonsäure in abs. Chloroform (220 mL) wird 1 h bei  $70^{\circ}\text{C}$  mit einer Molsieb (3A) gefüllter Soxleth-Anlage unter Rückfluss und Argon erhitzt. Anschließend wird das Reaktionswasser aus dem Gemisch abgetrennt, die organische Phase über eine kleine Aluminiumoxidmenge ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  90, Aktivität: 2-3, 20 g) filtriert und mit Dichlormethan gespült. Danach wird das Filtrat bis zur Trockne am Rotationsverdampfer (unter verminderten Druck) eingeeengt und das anfallende Rohprodukt säulenchromatographisch ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  90, Aktivität: 2-3) mit Toluol als Laufmittel gereinigt. Dabei wird das bei der Reaktion gebildete Dimer vom Monomeren isoliert. Das polymere Nebenprodukt wird säulenchromatographisch mit Dichlormethan als Laufmittel erhalten. Die Feststoffe können anschließend durch Umkristallisation aus Dichlormethan und Chloroform zusätzlich gereinigt werden, wobei das Dimer durch Lösen in eine kleine Menge Dichlormethan, zu dem abs. heißer Ethanol gegeben wird, als weißer Feststoff auskristallisiert.

Die nach Kellog [153] durchgeführte Umsetzung in Benzol unter Rückfluss (bei gleichen Maßstab) sollte durch die Verwendung der angegebenen hohen Lösungsmittelmenge und der niedrigen Temperatur die intermolekulare Reaktion, die zu der Bildung des Dimeren und des Polymeren führen, unterdrücken. Die durchgeführten Ansätze nach dieser Methode zeigten jedoch, dass die literaturbeschriebene Ausbeute von 91 % für das Monomer nicht erreicht werden kann.

### **Dargestellte Verbindungen:**

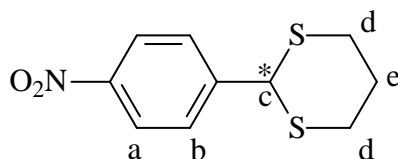
#### **2-(4-Nitro-phenyl)-[1, 3]dithiolan**



Spektroskopische DatenNMR (d-CDCl<sub>3</sub>)

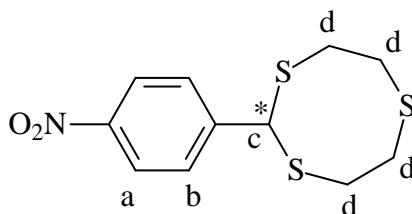
<sup>1</sup>H: δ 8,27 (d, 2 H-a), 7,69 (d, 2 H-b), 5,25 (s, 1 H-c), 3,48 (m, 2 H-d), 3,30 (m, 2 H-d)

<sup>13</sup>C: δ 146,1 (1 C-ar.-NO<sub>2</sub>), 128,6 (2 C-ar.), 124,2 (2 C-ar.), 122,3 (1 C-ar.-Dithiolan), 55,9 (1 C-\*), 39,8 (2 C-aliph.):

**2-(4-Nitro-phenyl)-[1, 3]dithian**Spektroskopische DatenNMR (d-CDCl<sub>3</sub>)

<sup>1</sup>H: δ 8,21 (d, 2 H-a), 7,66 (d, 2 H-b), 5,23 (s, 1 H-c), 3,02 (m, 4 H-d), 2,21 (m, 1 H-e), 1,99 (m, 1 H-e)

<sup>13</sup>C: δ 147,9 (1 C-ar.-NO<sub>2</sub>), 128,7 (2 C-ar.), 123,8 (2 C-ar.), 145,9 (1 C-ar.-Dithian), 50,2 (1 C-\*), 31,6 (2 C-aliph.), 24,6 (1 C-aliph.)

**2-(4-Nitro-phenyl)-[1, 3, 6]trithiooctan**Spektroskopische Daten

IR: 3080 cm<sup>-1</sup> (m), 2920 cm<sup>-1</sup> (s), 2880 cm<sup>-1</sup> (m), 2350 cm<sup>-1</sup> (s), 1680 cm<sup>-1</sup> (m), 1580 cm<sup>-1</sup> (m), 1490 cm<sup>-1</sup> (s), 1390 cm<sup>-1</sup> (s), 1320 cm<sup>-1</sup> (s), 1180 cm<sup>-1</sup> (s), 1110 cm<sup>-1</sup> (s), 830 cm<sup>-1</sup> (s), 720 cm<sup>-1</sup> (m), 700 cm<sup>-1</sup> (s)

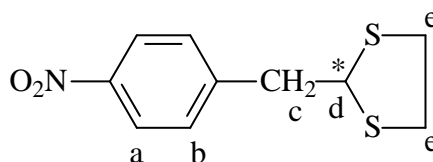
Spektroskopische DatenNMR (d-CDCl<sub>3</sub>)

<sup>1</sup>H: δ 8,12 (d, 2 H-a), 7,48 (d, 2 H-b), 5,75 (s, 1 H-c), 2,95 (m, 8 H-d)

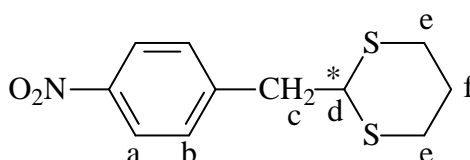
<sup>13</sup>C: δ 147,3 (1 C-ar.-NO<sub>2</sub>), 126,9 (2 C-ar.), 122,3 (2 C-ar.), 121,9 (1 C-ar.-Trithiooctan), 55,3 (1 C-\*), 33,5 (2 C-aliph.), 31,3 (2 C-aliph.)

Physikalische Daten

Schmelzpunkt: 161°C

**2-(4-Nitro-benzyl)-[1, 3]dithiolan**Spektroskopische DatenNMR (d-CDCl<sub>3</sub>)

- <sup>1</sup>H: δ 8,17 (d, 2 H-a), 7,59 (d, 2 H-b), 4,43 (t, 1 H-d), 4,09 (d, 2 H-c), 3,45 (m, 2 H-e), 3,25 (m, 2 H-e)
- <sup>13</sup>C: δ 148,3 (1 C-ar.-Dithiolan), 145,8 (1 C-ar.-NO<sub>2</sub>), 128,3 (2 C-ar.), 123,9 (2 C-ar.), 54,8 (1 C-\*), 40,8 (1 C-benz.), 40,01 (2 C-aliph.)

**2-(4-Nitro-benzyl)-[1, 3]dithiolan**Spektroskopische DatenNMR (d-CDCl<sub>3</sub>)

- <sup>1</sup>H: δ 8,08 (d, 2 H-a), 7,42 (d, 2 H-b), 4,53 (t, 1 H-d), 3,89 (d, 2 H-c), 2,93 (m, 4 H-e), 2,14 (m, 1 H-f), 2,02 (m, 1 H-f)
- <sup>13</sup>C: δ 147,9 (1 C-ar.-NO<sub>2</sub>), 145,9 (1 C-ar.-Dithian), 128,7 (2 C-ar.), 123,8 (2 C-ar.), 49,4 (1 C-\*), 41,2 (1 C-benz.), 31,9 (2 C-aliph.), 24,8 (1 C-aliph.)

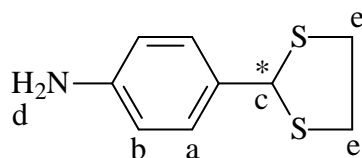
**Amine**

Zu einer auf 0°C abgekühlten Lösung aus dem jeweiligen Thioacetal (0,18 mol) in Dichlormethan (200 mL) oder Chloroform (200 mL) wird Zink (1,2 mol) portionsweise hinzugegeben und eine halbe Stunde gerührt. Das Gemisch wird dann bei 0°C mit einer gekühlten Lösung aus Eisessig (40 mL) und Eiswasser (100 mL) vorsichtig versetzt, wobei die Reaktionstemperatur von 15°C nicht überschritten werden darf. Anschließend wird dieses Zweiphasengemisch über Nacht gerührt, filtriert und die organische Phase abgetrennt. Die Aufarbeitung der organischen Phase erfolgt durch Extraktion mit 20 %-iger Natriumchlorid-Lösung (zweimal), gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung (zweimal) und mit bidest. Wasser (einmal). Danach werden die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt.

Anschließend erfolgt die Reinigung des Rückstands durch Umkristallisation aus Dichlormethan/Pentan (1:2) und man erhält das betreffende Amin in Form eines gelblichen, kristallinen Feststoffes.

### **Dargestellte Verbindungen:**

#### **2-(4-Amino-phenyl)-[1, 3]dithiolan**

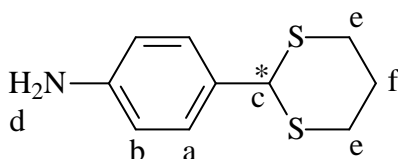


#### **Spektroskopische Daten**

##### **NMR (d-CDCl<sub>3</sub>)**

- <sup>1</sup>H: δ 7,32 (d, 2 H-a), 6,57 (d, 2 H-b), 5,64 (s, 1 H-c), 3,72 (breit, 2 H-d), 3,45 (m, 2 H-e), 3,29 (m, 2 H-e)
- <sup>13</sup>C: δ 146,5 (1 C-ar.-NH<sub>2</sub>), 129,9 (2 C-ar.), 128,7 (1 C-ar.-Dithiolan), 114,8 (2 C-ar.), 56,5 (1 C-\*), 40,0 (2 C-aliph.)

#### **2-(4-Amino-phenyl)-[1, 3]dithian**

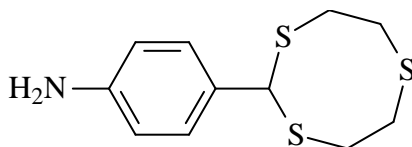


#### **Spektroskopische Daten**

##### **NMR (d-CDCl<sub>3</sub>)**

- <sup>1</sup>H: δ 7,26 (d, 2 H-a), 6,63 (d, 2 H-b), 5,59 (s, 1 H-c), 4,62 (breit, 2 H-d), 2,97 (m, 4 H-e), 2,15 (m, 1 H-f), 1,97 (m, 1 H-f)
- <sup>13</sup>C: δ 146,4 (1 C-ar.-NH<sub>2</sub>), 128,8 (1 C-ar.-Dithian), 128,6 (2 C-ar.), 114,9 (1 C-ar.), 50,7 (1 C-\*), 32,0 (2 C-aliph.), 24,9 (1 C-aliph.)

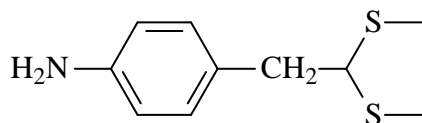
#### **2-(4-Amino-phenyl)-[1, 3, 6]trithiooctan**



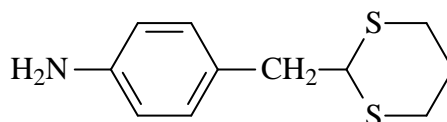
#### **Spektroskopische Daten**

##### **NMR (d-CDCl<sub>3</sub>)**

- <sup>1</sup>H: δ 7,31 (d, 2 H-a), 6,78 (d, 2 H-a), 5,3 (s, 1 H-c), 3,02 (m, 8 H-d)
- <sup>13</sup>C: δ 146,3 (1 C-ar.-NH<sub>2</sub>), 128,4 (1 C-ar.-Trithiooctan), 127,2 (2 C-ar.), 115,1 (2 C-ar.), 55,8 (1 C-\*), 33,0 (2 C-aliph.), 30,9 (2 C-aliph.)

**2-(4-Amino-benzyl)-[1, 3]dithiolan**Spektroskopische DatenNMR (d-CDCl<sub>3</sub>)

- <sup>1</sup>H: δ 7,51 (d, 2 H-a), 6,81 (d, 2 H-b), 4,61 (t, 1 H-d), 3,87 (d, 2 H-c), 3,07 (m, 2 H-e), 3,87 (m, 2 H-e)
- <sup>13</sup>C: δ 146,3 (1 C-ar.-Dithiolan), 145,8 (1 C-ar.-NH<sub>2</sub>), 128,9 (2 C-ar.), 115,1 (2 C-ar.), 54,1 (1 C-\*), 41,4 (1 C-benz.), 39,9 (2 C-aliph.):

**2-(4-Amino-benzyl)-[1, 3]dithian**Spektroskopische DatenNMR (d-CDCl<sub>3</sub>)

- <sup>1</sup>H: δ 7,31 (d, 2 H-a), 6,55 (d, 2 H-b), 4,64 (t, 1 H-d), 3,92 (d, 2 H-c), 3,01 (m, 4 H-e), 2,21 (m, 1 H-f), 2,11 (m, 1 H-f)
- <sup>13</sup>C: δ 146,5 (1 C-ar.-NO<sub>2</sub>), 129,6 (1 C-ar.-Dithian), 128,1 (2 C-ar.), 115,8 (2 C-ar.), 48,9 (1 C-\*), 40,9 (1 C-benz.), 32,1 (2 C-aliph.), 25,1 (1 C-aliph.)

**Nitroformazane****Methode A:**

Eine Lösung/Suspension aus dem betreffenden Amin (0,13 mol), Salzsäure (25 %, 0,5 mol) und Ethanol (65 mL) in bidest. Wasser (300 mL) wird zur Erzeugung einer feinen Suspension 1 h in ein Ultraschallbad gestellt. Anschließend wird eine Lösung aus Natriumnitrit und Ethanol (12 mL) in bidest. Wasser (120 mL) vorsichtig zu der abgekühlten, sauren Aminosuspension unter gutem Rühren zugegeben. Danach wird das Reaktionsgemisch 0,5 h gerührt und mit Phosphatpuffer (Kaliumdihydrogenphosphat: KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> und Dinatriumhydrogenphosphat: Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) ein pH-Wert zwischen 6 bis 6,5 eingestellt. Die Diazoniumlösung/-suspension wird mit einer zuvor hergestellten alkalischen Nitromethan-Lösung<sup>1</sup> schnell versetzt, wobei sich das gebildete Nitroformazan als roter bis schwarzer Niederschlag an der Oberfläche absetzt. Der Niederschlag wird nach ca. 12 h (über Nacht stehen gelassen) abgesaugt und mit warmem Wasser und Ethanol gewaschen. Durch mehrmalige

Umkristallisation aus Ethanol erhält man das Nitroformazan in Form eines roten bis dunkelroten Feststoffes. Eine säulenchromatographische Reinigung bzw. Isolierung konnte mit Kieselgel oder Aluminiumoxid nicht erreicht werden, da die Formazanderivate mit diesen stationären Phasen reagieren/zersetzen.

### **Methode B:**

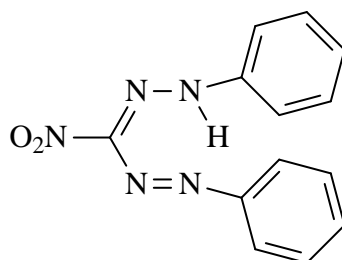
Im Unterschied zu der Methode A wird die Pufferung des Systems (Diazoniumgemisches) durch Natriumacetat erreicht (pH: ca. 5).

### **Nitromethan-Lösung<sup>1</sup>:**

Zu einer eisgekühlten Lösung aus Natriumhydroxid (0,07 mol), bidest. Wasser (10 mL) und Ethanol (30 mL) wird vorsichtig Nitromethan (0,07 mol) zugegeben. Der dadurch ausfallende Kristallbrei wird in Eiswasser (180 mL) aufgenommen, auf  $-5^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und unmittelbar vor der Zugabe zur gepufferten Diazonium-Lösung nochmals mit Natriumhydroxid (0,07 mol) in Wasser (25 mL) versetzt.

### **Dargestellte Verbindungen:**

#### **Nitro-*bis*-1, 5-phenyl-formazan**



### **Spektroskopische Daten**

#### **NMR (d-CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>)**

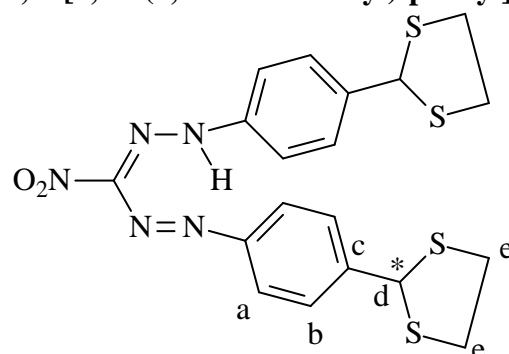
<sup>1</sup>H:  $\delta$  14,92 (s, 1 H, -NH), 7,84 (m, 4 H-ar.), 7,57 (m, 6 H-ar.)

<sup>13</sup>C:  $\delta$  146,1 (1 C-Formazan-N=N-), 140,8 (1 C-Formazan-N-NH-), 131,4 (1 C-ar.-), 131,1 (4 C-ar.), 121,0 (3 C-ar.)

### **Physikalische Daten**

Schmelzpunkt: 160°C



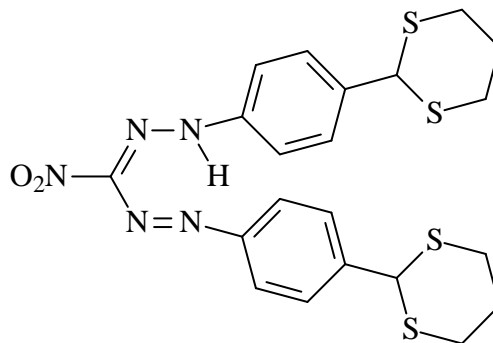
**Nitro-bis-1, 5-[4, 4'-(1, 3-dithiolan-2yl)-phenyl]-formazan**Spektroskopische DatenNMR (d-CDCl<sub>3</sub>)

<sup>1</sup>H: δ 15,18 (s, 1 H, -NH), 7,52 (m, 4 H-ar.), 7,30 (m, 4 H-ar.), 5,65 (s, 2 H-d), 3,48 (m, 4 H-e), 3,33 (m, 4 H-e)

<sup>13</sup>C: δ 145,5 (1 C-Formazan-N=N-), 140,2 (1 C-Formazan-N-NH-), 129,3 (4 C-ar.-b), 128,5 (2 C-ar.-Dithiolan), 119,9 (4 C-ar.-a), 55,5 (2 C-\*), 40,1 (4 C-aliph.)

Physikalische Daten

Schmelzpunkt: Zersetzung oberhalb 70°C

**Nitro-bis-1, 5-[4, 4'-(1, 3-dithian-2yl)-phenyl]-formazan**Spektroskopische DatenNMR (d-CDCl<sub>3</sub>)

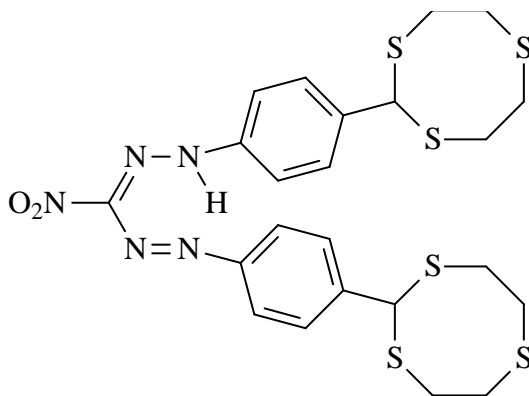
<sup>1</sup>H: δ 15,19 (s, 1 H, -NH), 7,61 (m, 8 H-ar.), 5,53 (s, 2 H- d), 3,07 (m, 8 H-e), 2,01 (m, 4 H-f)

<sup>13</sup>C: δ 145,8 (1 C-Formazan-N=N-), 141,0 (1 C-Formazan-N-NH-), 129,3 (4 C-ar.-b), 120,2 (4 C-ar.-a), 50,6 (2 C-\*), 31,7 (4 C-aliph.), 24,7 (2 C-aliph.)

Physikalische Daten

Schmelzpunkt: Zersetzung oberhalb 70°C

**Nitro-*bis*-1, 5-[4, 4'-(1, 3, 6-trithiozyklooctan-2yl)-phenyl]-formazan**



Spektroskopische Daten

NMR (d-CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

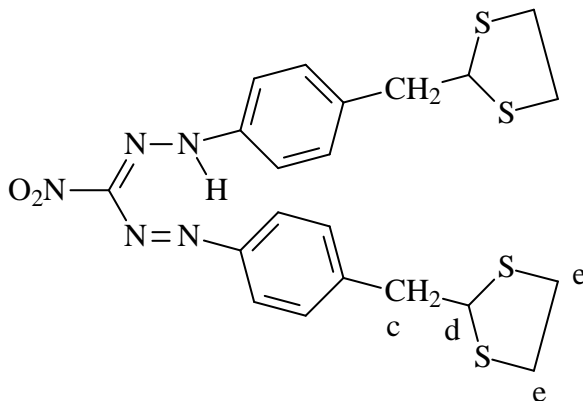
<sup>1</sup>H: δ 15,03 (s, 1 H, -NH), 7,64 (m, 8 H-ar.), 5,59 (s, 2 H-d), 3,07 (m, 16 H-e)

<sup>13</sup>C: δ 146,3 (1 C-Formazan-N=N-), 141,9 (1 C-Formazan-N-NH-), 128,9 (4 C-ar.-b), 120,2 (4 C-ar.-a), 55,1 (2 C-\*), 33,2 (4 C-aliph.), 31,2 (4 C-aliph.)

Physikalische Daten

Schmelzpunkt: Zersetzung oberhalb 70°C

**Nitro-*bis*-1, 5-[4, 4'-(1, 3-dithiolan-2yl)-benzyl]-formazan**



Spektroskopische Daten

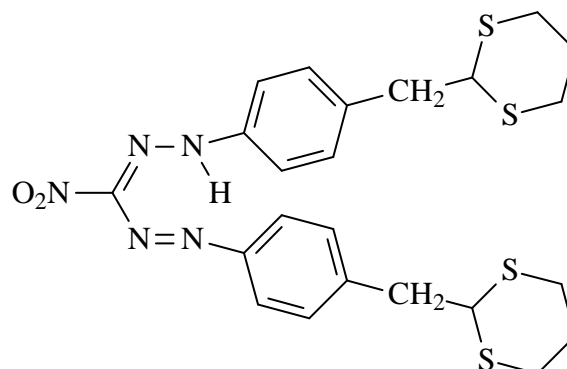
NMR (d-CDCl<sub>3</sub>)

<sup>1</sup>H: δ 15,19 (s, 1 H, -NH), 7,58 (d, 4 H-ar.), 7,31 (d, 4 H-ar.), 4,31 (t, 2 H-d.), 3,36 (d, 4 H-c), 2,91 (m, 8 H-e)

<sup>13</sup>C: δ 145,1 (1 C-Formazan-N=N-), 140,1 (1 C-Formazan-N-NH-), 129,8 (4 C-ar.), 119,3 (4 C-ar.), 49,9 (2 C-\*), 42,2 (2 C-benz.), 40 (4 C-aliph.)

Physikalische Daten

Schmelzpunkt: Zersetzung oberhalb 70°C

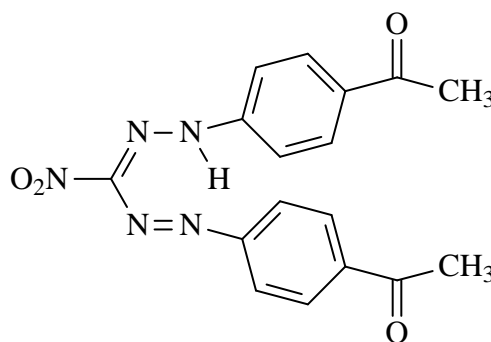
**Nitro-bis-1, 5-[4, 4'-(1, 3-dithian-2-yl) -benzyl]-formazan**Spektroskopische DatenNMR (d-CDCl<sub>3</sub>)

<sup>1</sup>H: δ 15,25 (s, 1 H, -NH), 7,62 (d, 4 H-ar.), 7,34 (d, 4 H-ar.), 4,24 (t, 2 H-d), 3,06 (d, 4 H-d), 2,82 (m, 8 H-e.), 2,07 (m, 4 H-f)

<sup>13</sup>C: δ 144,9 (1 C-Formazan-N=N-), 139,7 (1 C-Formazan-N-NH-), 130,5 (4 C-ar.), 119,7 (4 C-ar.), 48,02 (2 C-\*), 41,8 (2 C-benz.), 30,3 (4 C-aliph.), 25,4 (2 C-aliph.)

Physikalische Daten

Schmelzpunkt: Zersetzung oberhalb 70°C

**Nitro-bis-1, 5-[4, 4'-(acetyl)-phenyl]-formazan**Spektroskopische DatenNMR (d-CDCl<sub>3</sub>)

<sup>1</sup>H: δ 15,11 (s, 1 H, -NH), 8,11 (d, 4 H-ar.), 7,86 (d, 4 H-ar.), 2,67 (m, 6 H-aliph.)

**Aminoformazane**

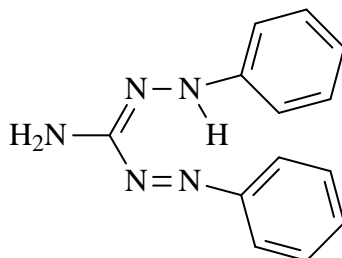
Zu einer gut gerührten Lösung bzw. Suspension aus dem betreffenden Nitroformazan (0,04 mol) in warmen Aceton (100 mL) wird Natriumlauge (1 L, 2 mol/L unter 5°C) langsam eingetragen. Anschließend wird zum klaren bzw. trüben dunkelroten bis schwarzen Gemisch bei gleicher Temperatur Natriumhydrogensulfid (1 L, 2 mol/L) und Natronlauge (30 mL, 30 %-ige) hinzugegeben. Danach wird der Reaktionsansatz noch 1 h gerührt und über Nacht

unter Licht- und Luftausschluss stehen gelassen, dabei scheidet sich das Amin in Form eines dunkelroten bis schwarzen Niederschlages am Reaktionsgefäß ab. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit warmen bidest. Wasser (4 L, 40°C) und Pentan gewaschen und durch Umkristallisation aus Ethanol gereinigt.

Zusätzlich kann neben dem Aminoformazan das Nebenprodukt Mercaptoformazan (Dithizone) isoliert werden. Dazu wird das Filtrat, das bei der Isolierung des Aminoformazans anfällt und das Waschwasser 3-mal gegen Ether ausgeschüttelt, wobei nur Harze vom Ether aufgenommen werden. Die wässrige Phase wird mit Schwefelsäure (2 mol/L) angesäuert, wobei neben dem Methylmercaptan (Vorsicht! Abzug! - starke Geruchsbelästigung) das Mercaptoformazan (Dithizon) und Schwefel ausfällt. Die Trennung des Schwefels vom Mercaptoformazan erfolgt durch kurze Behandlung des Niederschlages mit Natronlauge (2 mol/L) und anschließender Neutralisation der wässrigen, basischen Lösung mit Schwefelsäure (2 mol/L), wodurch das Mercaptoformazan (Dithizon) als schwarzer Niederschlag ausfällt. Zu weiteren Reinigung des Nebenproduktes wird dieses in Chloroform aufgenommen und durch Zusatz von Gasolin aus der Lösung, in Form eines dunkelroten bis schwarzen Feststoffes, verdrängt.

### Dargestellte Verbindungen:

#### **Amino-bis-1, 5-phenyl-formazan**



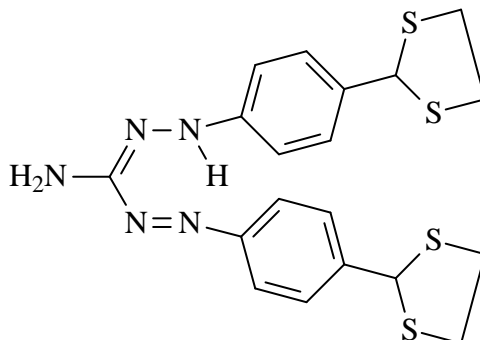
### Spektroskopische Daten

#### NMR (d-CDCl<sub>3</sub>)

<sup>1</sup>H: δ 14,97 (s, 1 H, -NH), 7,65 (m, 10 H-ar.), 4, 93 (breit, -NH<sub>2</sub>)

### Physikalische Daten

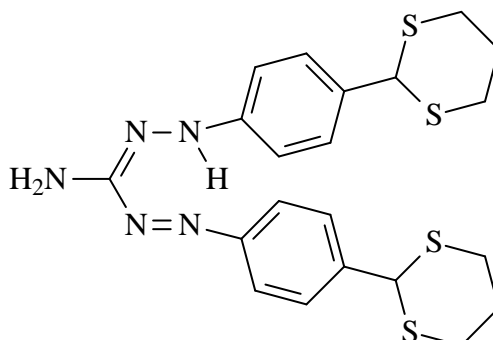
Schmelzpunkt: 136°C

**Amino-bis-1, 5-[4, 4'-(1,3-dithiolan-2yl)-phenyl]-formazan**Spektroskopische DatenNMR (d-CDCl<sub>3</sub>)

<sup>1</sup>H: δ 15,19 (s, 1 H, -NH), 7,68 (m, 8 H-ar.), 5,53 (s, 2 H-aliph.-d), 3,37 (m, 8 H-aliph.-e)

Physikalische Daten

Schmelzpunkt: Zersetzung oberhalb 70°C

**Amino-bis-1, 5-[4, 4'-(1, 3-dithian-2yl)-phenyl]-formazan**Spektroskopische DatenNMR (d-CDCl<sub>3</sub>)

<sup>1</sup>H: δ 15,19 (s, 1 H, -NH), 7,58 (m, 8 H-ar.), 5,23 (s, 2 H-aliph.-d), 2,97 (m, 8 H-aliph.-e), 1,97 (m, 4 H-aliph.-f)

<sup>13</sup>C: δ 146,3 (1 C-Formazan-N=N-), 141,9 (1 C-Formazan-N-NH-), 130,3 (4 C-ar.-b), 120,2 (4 C-ar.-a), 53,6 (2 C-\*), 30,2 (4 C-aliph.), 23,7 (2 C-aliph.)

Physikalische Daten

Schmelzpunkt: Zersetzung oberhalb 70°C

**Mercaptoformazane (Dithizone)**

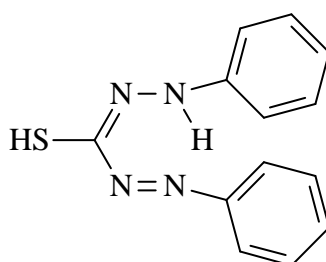
In einer auf -5 - 0°C gekühlten Suspension/Lösung des Nitroformazans (0,02 mol) in Methanol (100 mL) wird für 3 h Ammoniakgas eingeleitet. Dabei löst sich das Nitroformazan fast vollständig auf und die feine Suspension/Lösung verfärbt sich von hellrot nach dunkelrot. Anschließend wird 3 h Schwefelwasserstoffgas durch den Reaktionsansatz geleitet, dabei

kommt es zu einem Farbumschlag von dunkelrot nach gelb und das Thiocarbazid fällt als weißer Niederschlag aus. Nach dem Einleitvorgang wird sofort die Oxidation der Thiocarbazine durch Luftsauerstoff im alkalischen Milieu durchgeführt, indem die Suspension/Lösung portionsweise mit festem Kaliumhydroxid (0,9 mol) versetzt wird. Der Reaktionsansatz muss sich nach beendeter Zugabe von Kaliumhydroxid dunkelrot verfärben und eine hochviskose Konsistenz besitzen. Der Oxidationsansatz wird 48 h intensiv gerührt, wobei das Kaliumsalz des Dithizonderivates als violett-schwarzer Niederschlag ausfällt.

Danach wird die Suspension zu einer gekühlten (0°C) verdünnten Salzsäure (ca. 1 L, 1 mol/L) langsam zugegeben, wodurch das Dithizonderivat als schwarzer, metallisch glänzender Niederschlag ausfällt. Zur weiteren Reinigung wird der Niederschlag abfiltriert und mit bidest. Wasser und kaltem Methanol gewaschen. Anschließend wird das Dithizonderivat in Dichlormethan aufgenommen, wobei der bei der Reduktion mit Schwefelwasserstoff gebildete, unlösliche Schwefel vom Produkt zum größten Teil abgetrennt wird. Das Lösungsmittel wird abrotiert und der verbleibende rote zähflüssige Rückstand in wenig tert. Butanol suspendiert (0,5 h). Danach wird das Gemisch durch eine Gefriertrocknung vom tert. Butanol sowie von Ölen befreit, wodurch das Rohprodukt als dunkelroter bis schwarzer Feststoff im Kolben verbleibt. Durch Umkristallisation des festen Rückstandes aus Ethanol erhält man das Dithizon in Form eines schwarzen Niederschlages. Dieser wird mit Wasser gewaschen und im Hochvakuum unter Lichtausschluss mindestens 3 d getrocknet.

### **Dargestellte Verbindungen:**

#### **Mercapto-bis-1, 5-phenyl-formazan**



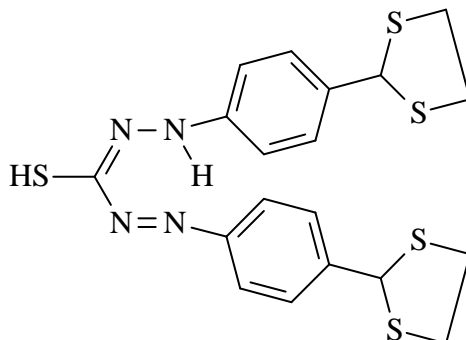
### **Spektroskopische Daten**

#### **NMR (d<sub>6</sub>-DMSO)**

<sup>1</sup>H: δ 13,98 (s, 1 H, -NH), 7,90 (m, 5 H-ar.), 7,34 (m, 5 H-ar.), 1,82 (breit, 1 H, -SH)

### **Physikalische Daten**

Schmelzpunkt: 122°C

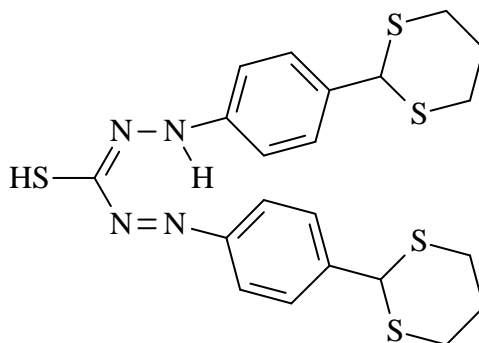
**Mercapto-bis-1, 5-[4, 4'-(1, 3-dithiolan-2-yl)-phenyl]-formazan**Spektroskopische DatenNMR (d<sub>6</sub>-DMSO)

<sup>1</sup>H: δ 7,84 d, 4 H-ar.), 7,62 (d, 4 H-ar.), 5,7 (2 H-c), 3,4 (m, 8 H-d), 1,65 (breit, 1 H, -SH)

<sup>13</sup>C: δ 130,4 (4 C-ar.), 124,6 (4 C-ar.), 56,1 (2 C-\*), 42,1 (4 C-Aliph.)

Physikalische Daten

Schmelzpunkt Zersetzung oberhalb 70°C

**Mercapto-bis-1, 5-[4, 4'-(1, 3-dithian-2-yl)-phenyl]-formazan**Spektroskopische DatenNMR (d<sub>6</sub>-DMSO)

<sup>1</sup>H: δ 7,80 (d, 4 H-ar.), 7,67 (d, 4 H-ar.), 5,63 (2 H-c), 3,15 (m, 8 H-aliph.), 2,10 (m, 4 H-aliph.), 1,75 (breit, 1 H, -SH)

<sup>13</sup>C: δ 130,0 (4 C-ar.), 124,2 (4 C-ar.), 55,1 (2 C-\*), 32,5 (4 C-aliph.), 25,3 (2 C-aliph.)

Physikalische Daten

Schmelzpunkt: Zersetzung oberhalb 70°C

NMR-Spektroskopie: Aufgrund der geringen Löslichkeit der Formazan-Derivate wurde zu den verwendeten Lösungsmittel 1- 3 Tropfen d-CD<sub>3</sub>OD zugegeben, um interpretierbare Spektren zu erhalten.

## 11.4 Immobilierungsbedingungen

### I.) Immobilisierung der S-Heterozyklen an Chlormethyl-Harze

#### Methode I und II

Die optimalen Reaktionsparameter für die Immobilisierung (Methode II) sind:

- Das Reaktivharz **P<sub>m</sub>-Cl** bzw. **P<sub>g</sub>-Cl** (feucht) wird sukzessive in jeweils 100 mL bidest. Wasser, abs. DMF und abs. THF aufgenommen und geschüttelt.
- Anschließend wird das Harz über eine Nutsche abgesaugt, bei RT unter HV vorgetrocknet und dreimal in abs. DMF aufgenommen, um das Restwasser aus den Harzporen zu verdrängen. Erst dann erfolgt die Quellung des Harzes in abs. THF (0,5 h).
- Die S-Heterozyklen werden in abs. THF gelöst und mit n-BuLi unter Argon bei -80°C deprotoniert.
- Im Gegensatz zum früheren Verfahren (Methode I) wird das vorgequollene Harz in den gekühlten Deprotonierungsansatz überführt und 4 d auf einer Schüttelmaschine umgesetzt.
- Die Reinigung des Harzes erfolgt durch Waschen mit Chloroform, Dichlormethan, THF, DMF und bidest. Wasser.

Bis zur darauf folgenden Sorptionsuntersuchung werden die Harze **P<sub>m</sub>-Cl**, **P<sub>g</sub>-Cl**, **P<sub>m</sub>-SD**, **P<sub>m</sub>-ST** und **P<sub>g</sub>-ST** unter bidest. Wasser aufbewahrt.

### II.) Immobilisierung von Amino- und Mercapto-Formazane an Chlormethyl-Harz

Die optimalen Reaktionsbedingungen für die Immobilisierung sind:

- Das Reaktivharz **P<sub>m</sub>-Cl** (feucht) wird 3-mal in jeweils 100 mL abs. DMF aufgenommen und geschüttelt.
- Anschließend wird das Harz über eine Nutsche abgesaugt und mit abs. DMF unter Argon gewaschen, um das Restwasser aus den Harzporen zu verdrängen. Erst dann erfolgt die eigentliche Quellung des Harzes in abs. DMF (0,5 h).
- Die Amino- oder Mercapto-Formazane werden jeweils in abs. DMF gelöst und zum vorgequollenden Harz gegeben und ca. 8 d geschüttelt.
- Die Reinigung der umgesetzten Harze erfolgt durch Waschen mit THF, DMF und bidest. Wasser.

Bis zur darauf folgenden Oxidation sowie Sorptionsstudien werden die Harze vom Typ **P<sub>m</sub>-Cl**, **P-F0-S** und **P-F0-S** unter bidest. Wasser aufbewahrt.



### III.) Immobilisierung der Nitro-Formazane an Aminomethyl-Harz

Die optimalen Reaktionsbedingungen für die Immobilisierung sind:

- Eine Harzportion **P-NH<sub>2</sub>** (6 g feucht) wird mit 100 mL 4%-ige (w/w) Natronlauge 24 h geschüttelt und danach mit bidest. Wasser gewaschen.
- Anschließend wird das Harz über eine Nutsche abgesaugt, bei RT im HV getrocknet und dreimal in abs. DMF aufgenommen, um das Restwasser aus den Harzporen zu verdrängen. Danach erfolgt die Quellung des Harzes in abs. DMF (0,5h).
- Im nächsten Schritt wird das entsprechende Nitro-Formazan in 100 mL abs. DMF gelöst, zu dem in einem Erlenmeyerkolben befindlichen vorgequollenen Harz gegeben und 8 d auf einer Schüttelmaschine umgesetzt.
- Die Reinigung des Harzes erfolgt durch Waschen mit bidest. Wasser, DMF, THF und bidest. Wasser.

Bis zur darauf folgenden Sorptionsuntersuchung werden die Harze vom Typ **P-NH<sub>2</sub>** und **P<sub>N</sub>-F0** unter bidest. Wasser aufbewahrt.

Weitere Immobilisierungsversuche sind im Anhang aufgeführt und bildlich dargestellt. Zusätzlich sind in diesem Anhang die Immobilisierungsversuche mit den Sulfon- und Carbonsäure-Harze beschrieben.

### 11.5 Oxidation der Formazan- zu Tetrazolium-Harzen

Zu 1 - 2 g der entsprechenden Ausgangsharze bzw. Formazan-funktionalisierten Harze werden mit bidest. Wasser gewaschen und feucht mit einer Lösung von 0,1 mol/L HCl (4-facher molarer Überschuss bezogen auf die theoretische Kapazität ( $Q_0$ ) der Harze) und Natriumnitrit (3-facher molarer Überschuss von  $Q_0$ ) versetzt. Danach wird die Suspension unter Licht- und Luftausschluss 24 h mechanisch geschüttelt.

Anschließend wird das oxidierte Harz abfiltriert und mit bidest. Wasser chloridfrei gewaschen (Silbernitratsnachweis) und in 0,1 mol/L HCl, unter Licht- und Luftausschluss, in dunklen Glasflaschen aufbewahrt.

## 12 Charakterisierung der Harze

### 12.1 Bestimmung und Berechnung der Kenngrößen

#### Wassergehaltsbestimmung

Die Wassergehaltsbestimmung wird nach einer in der Literatur [176] beschriebener Mikromethode durchgeführt. Dazu wird das entsprechende Harz in eine Fritte überführt und mit einer Wasserstrahlpumpe 30 sec. lang scharf abgesaugt. Anschließend werden 100 mg des Harzes in ein Rollrandgläschen eingewogen und 12 h bei 80 °C im HV getrocknet. Das so getrocknete Harz wird ausgewogen und der Wassergehalt durch Differenzwägung ermittelt (Doppelbestimmung).

#### Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Laboratorium Beller in Göttingen als auch vom Mikroanalytischen Laboratorium Beetz in Kronach durchgeführt.

#### Berechnung der Kenngrößen

Die Berechnung der theoretischen Kapazität  $Q_{0X}$  (Festionen pro Gramm Harz) erfolgte durch folgende Formel [177]:

$$Q_{0X} = \frac{P_X}{100 * M * X}$$

$M \sim$  Molekulargewicht des S, N oder Cl [g/mmol]  
 $P_X \sim$  elementaranalytisch bestimmter Massenanteil (w/w) an S, N, oder Cl [%]  
 $X \sim$  Anzahl der S-, N- oder Cl-Atome im Heterocyclen

#### Gleichung 2: Theoretische Kapazität $Q_{0X}$

Um den Immobilisierungsgrad ( $I_X$ ) an S-Heterozyklen oder Formazan zu erhalten, muss auch die Massenzunahme, die durch die Immobilisierung zustande kommt, berücksichtigt werden. Bei einem vollständigen Umsatz der funktionellen Chlormethyl- oder Aminomethyl-Gruppen kommt es zu einer Gewichtszunahme ( $\delta m$ ) pro Gramm Harz, wodurch die Berechnung der maximalen umsetzbaren funktionellen Harzgruppen ( $Q'$ ) möglich ist. Die Immobilisierungsgrade ( $I_X$ ) an Formazan werden abschließend unter Verwendung von  $Q'$  erhalten.

Die für diese Schritte benötigten Formeln lauten [177]:

	$\delta m \sim$ Massenzunahme von 1 g Roh-Harz nach Umsetzung [g]
$\delta m = n_Z * M_y$	$n_Z \sim$ Stoffmenge an funktionellen Harzgruppen (Chlor: $P_m-Cl$ , Amin: $P_N-NH_2$ usw.) des Rohharzes [mmol]
$Q' = \left( \frac{1}{1 + \delta m} \right) * n_Z$	$M_y \sim$ Molekulargewicht von S-Heterocyclus, Formazan minus Molekulargewicht von HCl [g/mmol]
	$Q' \sim$ umsetzbare funktionelle Harzgruppen unter Berücksichtigung der Massenzunahme [mmol/g]
$I_x = \frac{Q_{0X} * 100 \%}{Q'}$	$I_x \sim$ Immobilisierungsgrad an S-Heterocyclus, Formazan Tetrazoliumion [%]
	$Q_{0X} \sim$ theoretische Kapazität an immobilisierten S-Heterocyclus, Formazan oder Tetrazoliumion [mmol/g]

### Gleichung 3: Berechnung des Immobilisierungsgrades $I_x$

## 12.2 Sorptionseigenschaften unter Batchbedingungen

### 12.2.1 Formazan-funktionalisierte Harze und Ausgangsharze

#### Konditionierung der Harze

Die für die As- und Se-Sorptionversuche verwendeten Harze wurden über Nacht in bidest. Wasser gelagert und vor ihrem Einsatz zusätzlich mit bidest. Wasser gewaschen (Chlorid-Test).

#### Sorptionsuntersuchungen

Es wurden 200 mg (feucht) des entsprechend konditionierten Harzes in einen 50 mL-Erlenmeyerkolben eingewogen und 20 mL der jeweiligen Metallsalzlösung hinzugegeben. Die Reaktionsgefäße wurden mechanisch geschüttelt (Doppelhubzahl:  $165\text{ cm}^{-1}$ ), wobei jeweils nach 0,5 h, 1 h, 2 h, 4 h und 24 h Aliquote von 1 mL entnommen und auf 10 mL verdünnt wurden. Der Metallgehalt wurde anschließend DCP-emissionsspektrometrisch bestimmt.

#### Eingesetzte Metallsalzlösungen

Konzentration der Spezies:  $10^{-3}$  mol/L (rein wässrig) Arsen  
 $10^{-3}$  mol/L (rein wässrig) Selen

### 12.2.2 Tetrazolium-funktionalisierte Harze und Ausgangsharze

#### Konditionierung der Harze

Die für die As- und Se-Sorptionversuche verwendeten Harze wurden zunächst in einer salzsauren, wässrigen Lösung (0,1 mol/L HCl) auf einer Schüttelmaschine konditioniert und anschließend mit bidest. Wasser chloridfrei gewaschen.

#### Sorptionseigenschaften unter Batchbedingungen

Es wurden 200 mg (feucht) des entsprechend konditionierten Harzes in einen 50 mL-Erlenmeyerkolben eingewogen und 20 mL der jeweiligen Metallsalzlösung hinzugegeben. Die Reaktionsgefäße wurden mechanisch geschüttelt (Doppelhubzahl: 165 cm<sup>-1</sup>), wobei jeweils nach 0,5 h, 1 h, 2 h, 4 h und 24 h Aliquote von 1 mL entnommen und auf 10 mL verdünnt wurden. Der Metallgehalt wurde anschließend DCP-emissionsspektrometrisch bestimmt.

#### Eingesetzte Metallsalzlösungen

Konzentration der Spezies: 10<sup>-3</sup> mol/L (rein wässrig) Arsen

10<sup>-3</sup> mol/L (rein wässrig) Selen

### 12.2.3 S-Heterozyklen funktionalisierte Harze

#### Konditionierung der Harze

Die für die As- und Se-Sorptionversuche verwendeten Harze wurden, wenn nicht anders erwähnt, über Nacht in bidest. Wasser gelagert. Im Unterschied dazu wurden die verwendeten Harze für die Edel- und Unedelmetall-Sorptionsversuche zunächst mit einer salzsauren, wässrigen Lösung (0,1 mol/L HCl) auf einer Schüttelmaschine (Doppelhubzahl: 165 cm<sup>-1</sup>) konditioniert und anschließend mit bidest. Wasser chloridfrei gewaschen.

#### Sorptionsuntersuchungen

Es wurde 200 mg (feucht) des entsprechend konditionierten Harzes in einen 50 mL-Erlenmeyerkolben eingewogen und 20 mL der jeweiligen Metallsalzlösung hinzugegeben. Die Reaktionsgefäße wurden mechanisch geschüttelt (Doppelhubzahl: 165 cm<sup>-1</sup>), wobei jeweils nach 0,5 h, 1 h, 2 h, 4 h und 24 h Aliquote von 1 mL entnommen und auf 10 mL verdünnt wurden. Der Metallgehalt wurde anschließend DCP-emissionsspektrometrisch und zum Teil ionenchromatographisch bestimmt.

**Tabelle 20: Zur Sorption eingesetzte Metall-Lösungen**

<b>Metall-lösungen</b>	<b>Verwendetes Salz zum Ansetzen der Stammlösung (<math>10^{-2}</math> mol/L)</b>	<b>Konzentration der Probenlösung</b>	<b>Gelöst in</b>
<b>As/Se</b>	NaAsO <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> HAsO <sub>4</sub> •7 H <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> •5 H <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub> •10 H <sub>2</sub> O	$10^{-3}$ mol/L	0,1 mol/L HCl oder bidest. Wasser
<b>Edel (simultan)</b>	Na <sub>3</sub> [RuCl <sub>6</sub> ], Na <sub>3</sub> [RhCl <sub>6</sub> ], Na <sub>2</sub> [PtCl <sub>6</sub> ], Na <sub>2</sub> [OsCl <sub>6</sub> ], Na <sub>2</sub> [IrCl <sub>6</sub> ], Na <sub>2</sub> [PdCl <sub>4</sub> ], Na[AuCl <sub>4</sub> ]	$10^{-3}$ mol/L	0,1 mol/L HCl oder 1 mol/L HCl
<b>Unedel (simultan)</b>	CuCl <sub>2</sub> , NiCl <sub>2</sub> , CoCl <sub>2</sub> , ZnCl <sub>2</sub> , CdCl <sub>2</sub> , FeCl <sub>3</sub>	$10^{-3}$ mol/L	0,1 mol/L HCl oder 1 mol/L HCl

**Schüttelversuche**

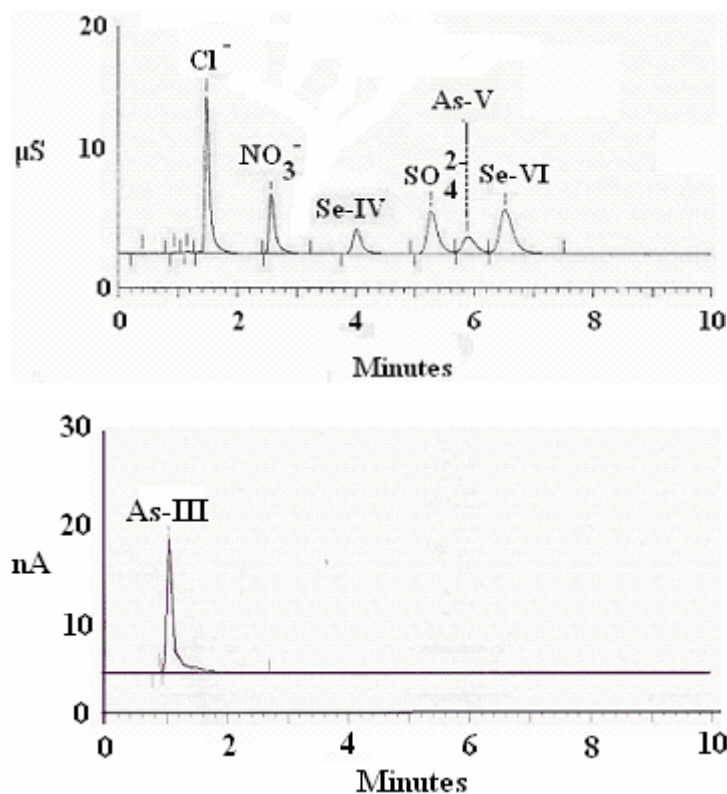
Die unter Batchbedingungen durchgeführten Sorptionsuntersuchungen wurden mit einer Schüttelmaschine vom Typ SM-30 Control der Firma Bühler durchgeführt. Die Doppelhubzahl betrug  $165\text{ cm}^{-1}$ .

**DCP-Emissionsspektroskopie**

Die Metall- und Halbmetallgehalte wurden mit dem Emissionsspektrometer SpectraSpan 7 der Firma Thermo Jarrell Ash bei den folgenden Wellenlängen und Ordnungen der jeweiligen atomaren Emissionslinien unter Verwendung der Software Plasma Vision 7, Version 1.0 bestimmt:

<b>Element</b>	<b>Wellenlänge</b>	<b>Ordnung</b>	<b>Element</b>	<b>Wellenlänge</b>	<b>Ordnung</b>
<b>Cu</b>	324,754	69	<b>Pd</b>	340,458	66
<b>Fe</b>	259,940	86	<b>Ir</b>	322,078	70
<b>Ni</b>	305,082	74	<b>Os</b>	290,906	78
<b>Cd</b>	226,502	99	<b>Pt</b>	265,945	85
<b>Ru</b>	349,894	64	<b>Zn</b>	202,548	111
<b>Co</b>	345,351	65	<b>As</b>	193,696	116
<b>Au</b>	242,795	93	<b>Se</b>	196,026	115
<b>Rh</b>	369,236	61			

## Ionenchromatographie



**Abbildung 37: Ionenchromatogramme**

Die quantitative Bestimmung von Selen und Chlor erfolgte mit dem Ionenchromatographen DX 300 der Firma Dionex mit der folgenden Gerätespezifikation unter Verwendung der Software „AI-450 Chromatography Software“.

Injektionsschleife: 50 $\mu\text{L}$	Suppressoreinheit: ASRS I
Vorsäule: Dionex AG4A	Analytische Säule: Dionex AS4A-Säule
Flussrate: 2 $\text{mL/min}$	Detektor: E 40 Electrochemical Detector (Firma: Dionex)
Auswertung:	Peakflächenmethode

Mobile Phase: Wässrige, heliumtgasge Lösung aus 1,7  $\text{mmol/L}$  Natriumhydrogencarbonat und 1,8  $\text{mmol/L}$  Natriumcarbonat (täglich frisch angesetzt).

## Mikroskopie

Für die mikroskopischen Aufnahmen der Harze stand ein Mikroskop der Firma Intel QX3, sowie die dazugehörige Software derselben Firma zur Verfügung.

### 13 Literaturverzeichnis

- [1] Report von UNICEF, Internetseite [www.mapsofworld.com](http://www.mapsofworld.com) Copyright Compare Infobase Pvt. Ltd. 2003 – 04
- [2] Rahman, M. M., Sen Gupta, M. K., Ahamed, S., Chowdhury, U. K. *et al.* Arsenic contamination of groundwater and its health impact on residents in a village in West Bengal, India. *Bulletin of the WHO*, **83**(1) (2005) 49
- [3] Schröder, B. Bangladesh: Arsen im Trinkwasser, Arsen im Reis *Telepolis* 16.12.2004; Quelle: Trends in Plant Science 2004); UFZ Umweltforschungszentrum, Department Bodenökologie: Bioverfügbarkeit von Arsen. Helmholtz-Nachwuchsgruppe
- [4] Schaefer, H., Roetlich, H. Arsenic removal from water processing. *wlb "wasser luft und betrieb"*, **49**(9) (2005) 16
- [5] Wegelin, M., Hug, S., Canonica, L., v. Gunten, U., Sigg, L. Löst SORAS das Arsenproblem in Bangladesh. *EAWAG Jahresbericht* (1998) 11
- [6] Zhang, Y., Frankenberger, W. T. Removal of selenium from river water by a microbial community enhanced with *Enterobacter taylorae* in organic carbon coated sand columns. *Sci. Environ.*, **346**(1 - 3) (2005) 280; *Analytik News* Homepage vom 17.02.2005 Selentfernung aus Böden mit genmanipulierter Senfpflanze
- [7] Siddique, T.; Okeke, B. C.; Zhang, Y.; Arshad, Muhammad; H., Frankenberger, W. T. Bacterial diversity in selenium reduction of agricultural drainage water amended with rice straw. *J. Environl Qual.*, **34**(1) (2005) 217
- [8] Peyronell, G., Fabretti, A., Franchini, G. As(III), Sb(III) and Bismut(III) complexes of Dehydrodithizon, *Spec. Acta.*, **33A** (1976) 377
- [9] Grote, M., Sandrock, M., Kettrup, A. Matrix effects of dehydrodithizon modified Polymers on the sorption and desorption of precious metals. *Reactive Polymers*, **13** (1990) 267
- [10] Kotze, M., Cloete, F. L. D. Ion-exchange fibres for the recovery of gold cyanide. Ion-exchange advances – proceedings., (1992) 366
- [11] Hug, S. J., Canonica, L., Solar oxidation and removal of arsenic at circumneutral pH in iron containing waters. *Environ. Sci. Technology*, **35**(10) (2001) 2114
- [12] Hug, S. J., Wegelin, M., Gechter, D., Arsenic Contamination of Groundwater: Disastrous Consequences in Bangladesh. *EAWAG News*, **49e** (2000) 18
- [13] Hug, S. J. An Adapted Water Treatment Option in Bangladesh: Solar Oxidation and Removal of Arsenic (SORAS). *Environ. Sci. (MYU Tokyo)*, **8**(5) (2001) 467
- [14] Thirunavukkarasu, O. S., Viraraghavan, T., Subramanian, K. S. Tanjore, S. Organic arsenic removal from drinking water. *Urban Water*, **4** (2002) 415
- [15] Thirunavukkarasu, O. S., Viraraghavan, T. An overview of arsenic removal technologies. Drinking Water Quality Section, Proceedings of the Annual Conf. of the Western Canada Water and Wastewater Association, (2002) 121
- [16] Hildebrandt, U., Hölzel, G. Aufbereitungsverfahren zur Entfernung von Arsenat(V) bei der Trinkwassergewinnung. *Wasser Abwasser gwf.*, **138**(4) (1997) 190

- 
- [17] Baldauf, G. Treatment of acid raw waters. DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe DVGW-Schriftenreihe, *Wasser, Wasser Abwasser gwf. Wasser spezial*, **136(14)** (1995) 99; Wasserfachliche Aussprachetagung, (1994) 223
- [18] Universität für Bodenkultur Wien, Department für Lebensmittelwissenschaften und -technologie, Umwelttoxikologie Arsen: ubiquitärer Schadstoff in der Nahrung. WS (2004/2005)
- [19] Klingholz, R., *Frankfurter Allgemeine*, **21** (26.05.2002) 63
- [20] Anwar, A., Becker, D., *Berliner Zeitung*, (10.11.1999)
- [21] Donner, S., *Nachrichten aus der Chemie*, **50** (2002) 29
- [22] Rögener, W., *Süddeutsche Zeitung*, (28.01.2003)
- [23] Kumar Mandal, B., Suzuki, K. T., Arsenic round the world. *Talanta*, **58** (2002) 201
- [24] Tretner, A. Bedeutung und Verhalten von Arsen in der Hydrosphäre. *Grundwasser – Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie*, **8(1)** (2003) 3
- [25] Tretner, A., Kofod, M., Scholz, C., Isenbeck-Schröter, M. Einflüsse des geochemischen Milieus und der Eintragsform auf die Verteilung der anorganischen Redoxspezies des Arsens im Grundwasser *Grundwasser – Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie*, **6(1)** (2001) 3
- [26] Ahmed, M. F., Ali, M. A., Adeel, Z. Fate of Arsenic in the Environment, *UNU-BUET*, Dhaka, Bangladesh eds., (2003)
- [27] Ahmed, M. F., Ali, M. A., Adeel, Z. Fate of Arsenic in the Environment, *UNU-BUET*, Dhaka, Bangladesh eds., (2001)
- [28] Ahmed, M. F., *Department of Civil Engineering – Bangladesh University of Engineering & Technology, Dhaka – 1000*, Bangladesh, 251
- [29] Schlegel, A. (Bayer AG), Neues Verfahren zur Entfernung von Arsen aus Trinkwasser. *Research*, **14** (2002) 94
- [30] Ma, L. Q., Komar, M. K., Tu, C., Zhang, W., Cai, Y., Kennelley, E. D. A fern that hyperaccumulates arsenic. *Nature*, **409** (2001) 579
- [31] Fayiga, A. O.; Ma, L. Q. Arsenic Uptake by Two Hyperaccumulator Ferns from Four Arsenic Contaminated Soils. *Water, Air, & Soil Poll.*, **168(1 - 4)** (2005) 71
- [32] Ma, L. Q., Komar, M. K., Tu, C., Zhang, W., Cai, Y., Kennelley, E. D. addendum: A fern that hyperaccumulates arsenic. *Nature*, **411** (2001) 438
- [33] Kertulis, G. M.; Ma, L. Q.; MacDonald, G. E.; Chen, R. Arsenic speciation and transport in *Pteris vittata* L. and the effects on phosphorus in the xylem sap. *Soil and Environmental and Experimental Botany*, **54(3)** (2005) 239
- [34] Hager, H., Universität für Bodenkultur Wien, *bokuINSIDE I: Präsentationen der BOKU-Forschungsstimulierung I*, (2002)
- [35] Lörtzer, R., *Volksblatt Würzburg*, (10.07.2002)
- [36] Kersting, C., *Deutschland Radio Berlin*, (06.08.2002)
- [37] Bartenschlager, J., *Donaukurier*, (06.07.2002)
- [38] Borho, M., Merkl, G., *Erfahrung mit der Fällung und Flockung.*, DVGW-Schriftenreihe *Wasser, Arsen in der Trinkwasserversorgung*, (1993) 82



- [39] Clifford, D. A., Subramomian, S. Water treatment processes. III. Removing dissolved inorganic contaminants from water. *Environ. Sci. Technology*, **20(11)** (1986) 1072
- [40] Frank, P., Clifford, D. A. Arsenic (III) Oxidation and Removal from Drinking Water. PB 86-158 607/AS, 80 pp., (1986), NTIS, Springfield, VA.22161, Summary report EPA/600/52-86/021, 8 pp., U.S. EPA, Cincinnati, OH 45268, (04/1986)
- [41] Simms, J., Azizian, F. Pilot-Plant Trials on Removal of Arsenic from Potable Water using Activated Alumina. AWWA *Water Quality Technology Conference*, Denver, Colorado, (11/1997), American Water Works Association *Proceedings-water quality technology conference*, P6I/1-P6I/14 (1997)
- [42] Fresenius, W., Schneider, W. A Selective Removal of Fluoride, Arsenate and Phosphate Ions from Water. *wlb "wasser luft und betrieb"*, **25(11)** (1981) 14
- [43] Horng, L. L., Clifford, D. A. The Behavior of Polyprotic Anions in Ion-Exchange Resins *Reactive & Functional Polymers.*, **35(1/2)** (1997) 41
- [44] Misaelides, P. Nikashina, V. A. ,Godelitsas, A., Gembitskii, P.A. ,Kats, E. M. Sorption of As(V)-anions from aqueous solutions by organo-modified natural zeolitic materials. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **227(1-2)** (1998) 183
- [45] van der Walt, T. N., Coetzee, P. P. Distribution coefficients and ion exchange behavior of Mo, Sn, Te, Mn, Li, Cs, Rh, Ru, I and As with the chelating ion exchanger Purolite S-940 in sulfuric acid mixtures and of Mo in nitric acid mixtures. *South African J. of Chem.*, **47(2)** (1994) 64
- [46] Styles, M. P., Chanda, M., Rempel, G. L. Sorption of arsenic anions onto poly(ethylene mercaptoacetimide) *Reactive & Functional Polymers*, **31(2)** (1996) 89
- [47] Ekmekcioglu, C. Spurenelemente auf dem Weg ins 21. Jahrhundert - zunehmende Bedeutung von Eisen, Kupfer, Selen und Zink. *J. Ernährungsmed.*, **2(2)** (2000) 18
- [48] Allan, C. B., Lacourciere, G. M., Stadtman, T. C. Responsiveness of selenoproteins to dietary selenium. *Annu. Rev. Nutr.*, **19** (1999) 1
- [49] Oldfield, J. E., *Selenium world atlas, second edition* (2002)
- [50] Kosch, M., Schaefer, R.M., Bahner, U. Substitution mit Mineralstoffen und Spurenelementen Eisen, Zink und Selen. *Der Internist*, **43** (2002) 1299
- [51] Mücke, R., Büntzel, J., Schönekaes, K.G. Selen in der Onkologie. Wirklich ein "noli nocere"? *Der Internist*, **44** (2003) 227
- [52] Hartfiel, W., Schulte, W. Selenmangel in der Bundesrepublik. *Akta Ernährung*, **13** (1988) 77
- [53] Oster, O. Der Selenstatus in der BRD im internationalen Vergleich. *Med. Klein*, **89** (1994) 689
- [54] Hütter, L. A., Wasser und Wasseruntersuchung: Methodik, Theorie und Praxis chemischer, chemisch-physikalischer und bakteriologischer Untersuchungsverfahren. 3. neu bearbeitete und erweiterte Auflage, Frankfurt am Main Diesterweg (1988)
- [55] Kölbl, G., Kalcher, K., Irgolic, K. Ion chromatographic determination of selenite and selenate with selenium specific detection by flame and graphite furnace atom spectrometry. *Anal. Chem. Acta*, **284** (1993) 301
- [56] Kapoor, A. S., Tanjore, T., Viraraghavan, T. A Removal of Selenium from Water and Wastewater. *Intern. J. Environ. Studies*, **49(2)** (1995) 137

- 
- [57] Patterson, J., *Industrial wastewater treatment technology*, Butterworth Publishers, Stoneham, Second Edition (1985)
- [58] Cherkinski, S. N., Gavrilovskaya, V. P. Barrier role of modern purifying installations with respect to chem. ingredients. *Hygiene and Sanitation*, **35(11)** (1970) 157
- [59] Logsdon, G. S., Sorg, T. J., Removal of Heavy Metals by conventional Treatment. Proceedings of 16<sup>th</sup> Water Quality Conference, *Proceedings of 16<sup>th</sup> Water Quality Conference*, Dept. of Civil Eng., Illinois Institute of Technology, Illinois, (1974) 111
- [60] Linstedt, K. D., Houck, C. P. Trace Elements Removals in Advanced Wastewater Treatment Processes. *J. Water Pollution Control Federation*, **43** (1971) 1507
- [61] Carlo, P. L., Owens, L. P. The removal of selenium from water by slow sand filtration. *Water Science and Technology*, **26(9-11)** (1992) 2137
- [62] Lien, R. H., *Chemical and biological cyanide destruction and selenium removal from precious metal tailing pond water*. Proceedings of the Gold'90 Symposium, (1990) 497
- [63] Jakhar, H. A., *Selenium removal from agricultural drainage water using packed-bed, upflow anaerobic bioreactors*. Thesis submitted to the California State University, Fresno, Master of Science in Civil Engineering, (1993)
- [64] Zhang, Y., Frankenberger, W. T., Jr. Characterization of Selenate Removal from Drainage Water Using Rice Straw. *J. Environ. Qual.*, **32** (2003) 441
- [65] Zhang, Y., Frankenberger, W. T., Jr. Removal of Selenate in Simulated Agricultural Drainage Water by a Rice Straw Bioreactor Channel System *J. Environ. Qual.* **32** (2003) 1650
- [66] Zhang, Y. Q., Frankenberger, W. T., Jr. Factors affecting removal of selenate in agricultural drainage water utilizing rice straw, *Sci. Total Environ.*, **305** (2003) 207
- [67] Zhang, Y., Zahir, Z. A., Frankenberger, W. T., Jr. Factors Affecting Reduction of Selenate to Elemental Selenium in Agricultural Drainage Water by *Enterobacter taylora*. *J. Agric. Food Chem.*, **51(24)** (2003) 7073
- [68] Zahir, Z. A., Zhang, Y., Frankenberger, W. T., Jr. Fate of Selenate Metabolized by *Enterobacter taylora* Isolated from Rice Straw. *J. Agric. Food Chem.*, **51(12)** (2003) 3609
- [69] Zhang, Y., Siddique, T., Wang, J., Frankenberger, W. T., Jr Selenate Reduction in River Water by *Citrobacter freundii* Isolated from a Selenium-Contaminated Sediment. *J. Agric. Food Chem.*, **52(6)** (2004) 1594
- [70] Fox, K. R., Sorg, T. J. Controlling arsenic, fluoride and uranium by point-of-use treatment. *J. American Water Works Association*, **79(10)** (1987) 81
- [71] Sorg, T. J., Logsdon, G. S. Treatment Technology to Meet the Interim Primary Drinking Water Regulations for Inorganic: Part 2. *J. American Water Works Association*, **69(7)** (1978) 379
- [72] Sorg, T. J., Logsdon, G. S. Removal of Selenium from Water State of Art. Proceedings of the Symposium on Selenium-Tellurium in the environment, University of Notre Dame, Indiana, (1976) 114

- 
- [73] Nakayama, M., Itoh, K., Chikuma, M., Sakurai, H. Anion-exchange resin modified with bismuthiol-II, as a new functional resin for the selective collection of selenium (IV). *Talanta*, **31(4)** (1984) 269
- [74] Tanaka, H., Nakagawa, T. Development of functional resins by modification of ion-exchange resins and their application to analytical chemistry. *Pure & Appl. Chem.*, **59(4)** (1987) 573
- [75] Chikuma, M., Nakayama, M., *Preparation of the resins for the collection of the pollutants by the conversion of the ion-exchange resin with some terfunctional reagents: application to the collection of mercuric, selenite, and fluoride ions*. Proceedings of the 7<sup>th</sup> Symposium on environ. pollutants and toxicology, (1980)
- [76] Kamaya, M., Nagashima, K., Ishii, E. Chemical application method for the determination of selenious acid with bismuthiol II. *Fresenius J., Anal. Chem.*, **344** (1992) 359
- [77] Baes, A. U., Okuda, T., Nishijama, W., Shoto, E. Adsorption and ion exchange of some groundwater anion contaminants in an amine modified coconut coir. *Wat. Sci. Tech.*, **35(7)** (1997) 89
- [78] Suzuki, T. M., Tanaka, D. A. P., Tanco, M. A. L., Kaneshato, M., Yokoyama, T. Adsorption and removal of oxo-anions of arsenic and selenium on the zirconium(IV) loaded polymer resin functionalized with diethylenetriamine-N,N,N',N'-polyacetic acid. *J. Environ. Monit.*, **2(6)** (2000) 550
- [79] Takada, H., Watanabe, Y., Iwamoto, M. Zirconium Sulfate-Surfactant Micelle Mesosstructure as an Effective Remover of Selenite Ion. *Chemistry Letters*, **33(1)** (2004) 62
- [80] Iwamoto, M., Kitagawa, H., Watanabe, Y. Highly Effective Removal of Arsenate and Arsenite Ion through Anion Exchange on Zirconium Sulfate-Surfactant Micelle Mesosstructure. *Chemistry Letters*, (2002) 814
- [81] Bartosch, C.; Holl, W. H. Heavy metal remove from drinking water. *Umwelt-Technol. Aktuell*, **11(3)** (2000) 154
- [82] Hobby, R.; Gimbel, R. Untersuchungen zur Arsen- und Schwermetallabgabe von Aktivkohle bei der Trinkwasseraufbereitung. *bbr Wasser und Rohrbau* **51(3)** (2000) 13
- [83] Donner, S., *Nachrichten aus der Chemie*, GDCH München , **1** (2002) 29
- [84] Grote, J., *Diplomarbeit (HI)* Entwicklung chromatographischer Verfahren zur Anreicherung und Bestimmung von Arsen- und Selenspezies im Trinkwasser. *Universität-GH Paderborn* (1996)
- [85] Cheng, K.L., Ueno, K., Imamura, T., (Ed.), *CRC Handbook of Organic Analytical Reagents*, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida (1982)
- [86] Pedersen, C. J., Frensdorff, H. K., Macrozyklic polyethers and their complexes. *Angew. Chem.*, **11(1)** (1972) 16
- [87] Bell, C. F., *Principles and applications of metal chelation*, Clarendon Press Oxford (1977)
- [88] Blake, A. J., Schröder, M., Chemistry of thioether macrozyklic complexes. *Advances Inorg. Chem.*, **35** (1990) 1

- [89] Blake, A. J., Reid, G., Schröder, M. Platinum metal complexes of mixed thia/oxa ionophores. The synthesis and single-crystal x-ray structures of [palladium complex]  $[\text{Pd}([15]\text{aneS}_2\text{O}_3)_2][\text{PF}_6]_2$  and [ruthenium complex]  $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)([15]\text{aneS}_2\text{O}_3)_2]\text{PF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $[15]\text{aneS}_2\text{O}_3 = 1,4,7\text{-trioxa-}10,13\text{-dithiazylklopentadecane}$ ). *J. Chem. Soc., Dalton Trans. Inorganic Chemistry*, **12** (1990) 3849
- [90] Cooper, S. R. Crown thio ether chemistry. *Acc. Chem. Res.*, **21**(4) (1988) 141
- [91] Fleming, G. Diaz; Vallette, M. M. Campos; Clavijo, E.; Diez, S.; Saavedra, M. Fleming, G. D., Campos Vallette, M. M., Vibrational study of copper(II) complexes with triaza and trithia macrozykles: [9]aneN<sub>3</sub>, [9]aneS<sub>3</sub> and [6]aneS<sub>3</sub>. *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy Spectro. Acta Part A*, **55A**(9) (1999) 1827
- [92] Setzer, W. N., Caciooppo, E. L. Guo Q. Grant G J. Kim D D Hubbard J L.; VanDerveer D G Synthesis and complexation studies of mesozyklic and macrozyklic polythioethers. 3.Synthesis and complexation studies of ten-membered-ring trithioethers. *Inorg. Chem.*, **29**(14) (1990) 2672
- [93] Edema, J. H., Alkylation of the S-C-S linkage. Towards lipophilic mono and ditopic heavy-metal receptors containing trithiane building blocks. Molecular structure of *cis*-2,4,6-tribenzyl-1,3,5-trithiane. *Recl. Trav. Chim Pays-Bas*, **112** (1993) 370
- [94] Yamashita, K., Kurita, K., Ohara, K., Tamura, K., Nango, M., Tsuda, K. Syntheses of thiacyclic crown ethers polymers and their application for heavy metal ion adsorbents. *Reactive & Functional Polymers*, **31** (1996) 47
- [95] Shamsipur, M., Mashhadizadeh, M. H. Preconcentration of trace amounts of silver ion in aqueous samples on octadecyl silica membrane disks modified with hexathia-18-crown-6 and its determination by atomic absorption spectrometry. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry, Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **367**(3) (2000) 246
- [96] Beauvais, R. A., Alexandratos, S. D. Polymer-supported reagents for the selective complexation of metal ions. *Reactive & Functional Polymers*, **36** (1998) 113
- [97] Grote, M., Schumacher, U. Bipolar ion-exchange resins based on functional acidic tetrazolium groups-their synthesis, structure and properties. *Reactive & Functional Polymers*, **35** (1997) 179
- [98] Schumacher, U. Bipolare Ionenaustauscher auf der Basis acider Tetrazoliumsalze. – Darstellung. Struktur und Eigenschaften *Dissertation Universität-GH Paderborn*, (1996)
- [99] Grote, M., Topp, K. D. Synthesis and characterization of a 1, 2, 4, 5-tetrazine-modified ion-exchange resin. *Reactive & Functional Polymers*, **31** (1996)
- [100] Topp, K. D. Synthese, Charakterisierung und Anwendbarkeit 1,2,4,5-Tetrazin – modifizierter Polymere. *Dissertation Universität-GH Paderborn*, (1996)
- [101] Damkröger, G., Grote, M., Drees, S., Eppelt, C. Silica gel bonded zwitterionic, flexible functional groups: a molecular modeling supported investigation of structure-property relationships. in: ION-EXCHANGE AT THE MILLENIUM, (Ed.: Greig, J. A.), Proceedings of IEX 2000, 16-21 July 2000, (Society of Chemical Industry, London), 238

- [102] Damkröger, G. Kieselgelgebundene, zwitterionische 2H-Tetrazoliumsalze als reaktive Festphase: Synthese, Struktur - Eigenschaftbeziehung und Sorptionsverhalten. *Dissertation Universität-GH Paderborn*, (1999)
- [103] Katritzky, A. R., Abdel-Fattah, A. A., Belyakov, S. A., Fahmy, A. F. M. Novel Synthesis of  $\alpha$ -Benzotriazolyl-substituted Ketones *J. Chem. Res. (S)*, **6** (1998) 334
- [104] Shah, R., Dovi, S. Preconcentration of mercury(II) on dithizone anchored poly(vinyl pyridine) support. *Reactive & Functional Polymers*, **31** (1996) 1
- [105] Mohapatra, B. B., Choudhury, S. C. Polymetallic complexes: Part XXVII. Complexes of cobalt(II), nickel(II), copper(II), zinc(II), cadmium(II) and mercury(II) with ONNNO/S donor 1-phenyl-3-(2'-hydroxyphenyl)-5-(2'-carboxyphenyl)formazan and 1-phenyl-3-(2'-hydroxyphenyl)-5-(2'-sulfhydrylphenyl)formazan. *Polish J. Chem.*, **66(7)** (1992) 1059
- [106] Mohapatra, B. B., Saraf, S. K. Polymetallic complexes part - LXXXIV. Dimeric complexes of Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) and Hg(II) with donor bis-bidentate chelating azo dye ligands. *J. Tea. Res. Chem.*, **10(1)** (2003) 66
- [107] Strohm, R., *Stickstoffverbindungen I*, Thieme-Verlag HOUBEN-WEYL Band 3, (1965)
- [108] Hünig, S., Boes, O., *Stickstoffverbindungen I*, Thieme-Verlag HOUBEN-WEYL Band 3, (1965)
- [109] Irving, H., Bell, C. F. S-Methyldithizone and the structure of metal dithizonates. *Nature*, **169** (1952) 756
- [110] Irving, H., Bell, C. F. Dithizone. VI. S-Alkyldithizonates. *J. Chem. Soc. Abstr.* (1954) 4253
- [111] Irving, H., Bell, C. F. Dithizone. IV. The dissociation constant of dithizone. *J. Chem. Soc. Abstr.* (1952) 1216
- [112] Bamberger, E., Wheelwright, E. Über die Einwirkung von Diazobenzol auf Acetessig-äther. *Chem. Ber.*, **25** (1892) 3201
- [113] Bamberger, E., Müller, J., Über die Einwirkung von Diazobenzol auf einige aliphatische Aldehyde und Ketone. *Chem. Ber.*, **3 - 6** (1901) 199
- [114] Bamberger, E., de Gruyter, P. Über Formazylmethylketon. *Chem. Ber.*, **3 - 6** (1901) 222
- [115] Sanchez-Loredo, Grote, M. Preparation of gold powders by means of redox-active extractive system. *M. Chem. Phys.*, **76** (2002) 279
- [116] Damkröger, G., Grote, M. Neuartige bipolare Festphasen: Molecular Modeling, Synthese und Sorptionseigenschaften. *Abstr.: Analytica Conference 1998*, München 498
- [117] Sandrock, M. Abtrennung von Edelmetallen aus wässrigen Lösungen durch Ionenaustauscher mit Tetrazoliumsalzen als funktioneller Gruppe. *Dissertation Universität-GH Paderborn*, (1989)
- [118] Sanchez-Loredo, Grote, M. Carboxyl-substituted Derivates of S-decyldithizone as solvent extractants for precious metal ions. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **18** (2000) 55

- 
- [119] Grote, M., Kettrup, A. Ion Exchange Resins containing S-bonded Dithizone and Dehydrodithizone as Functional Groups-I. Preparation of the resins and investigation of the sorption of noble metals and base metals. *Anal. Chim. Acta*, **172** (1985) 223
- [120] Grote, M., Kettrup, A. on Exchange Resins Containing S-bonded Dithizone and Dehydrodithizone as Functional Groups-II. Desorption properties and development of separation procedures for gold and platinum group metals. *Anal. Chim. Acta*, **175** (1985) 239
- [121] Grote, M., Kettrup, A. Ion-Exchange resins containing S-bonded dithizone and dehydrodithizone as functional groups-III. Determination of Gold, Platinum and Palladium in Geological Samples by means of a Dehydrodithizone Resin and Plasma Emission Spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, **201** (1987) 95
- [122] Grote, M., Kettrup, A. Determination of Au, Pt and Pd in geological samples by d.c.p. emission spectrometry and a dehydrodithizone-functionalized resin *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **327** (1987) 12
- [123] Grote, M. Entwicklung und Erprobung edelmetallselektiver, regenerierbarer Extraktionsmittel mit Formazanen und Tetrazoliumsalzen als funktionelle Gruppen. *Habilitationsschrift Universität-GH Paderborn*, (1991)
- [124] Grote, M., Kettrup, A. Reduction of a new water-soluble Tetrazolium Salt by Steroids and Ascorbic Acid. *Anal. Chim. Acta*, **212** (1988) 273
- [125] Paull, K.D. Shoemaker R.H *et al.* Grote, M. The Synthesis of XTT: A New Tetrazolium Reagent that is Bio reducible to a Water-Soluble Formazan *J. Heterozyklic Chem.*, **25** (1988) 911
- [126] A. Kettrup , M. Grote, M. Sandrock Investigation on the recovery of precious metals by polymeric supports modified with derivatives of dehydrodithizone *in: Proceedings of first International Conference on Hydrometallurgy (ICHM'88)* Beijing/China; Zheng Y., Xu J., (Ed.) International Academic Publishers Pergamon Press, Oxford (1988), 474
- [127] Organikum, *Organisch-chemisches Grundpraktikum*. DVW (Deutscher Verlag der Wissenschaften) 20. berichtigte Auflage, (1999)
- [128] Carey, F.A., Sundberg, R. J., *Organische Chemie*, VCH-Verlag, (1995)
- [129] Christen, *Grundlagen der organischen Chemie*, Salle+Sauerländer (1985)
- [130] Wuts, *Protective groups in organic synthesis*, Wiley inc. Third edition, (1999)
- [131] Stütz, P., Stadler, P. A. Synthese der 2-Methyllysergsäure. Eine neue Friedel-Crafts-Methode. *Helv. Chim. Acta*, **55(1)** (1972) 75
- [132] Buck, P., Köbrich, G. Reactions of phenyllithium with nitrobenzene and nitrosobenzene. *Tetrahedron Letters*, **16** (1967) 1563
- [133] Olah, G. A., Kuhn, S. J., Flood, S. H. Aromatic Substitution. IX.<sup>1</sup> Nitronium Tetrafluoroborate Nitration of Halobenzenes in Tetramethylene Sulfone. *J. Am. Chem. Soc.*, **83(22)** (1961) 4581
- [134] Kuhn, S. J., Olah, G. A. Aromatic Substitution. VII.<sup>1</sup> Friedel-Crafts Type Nitration of Aromatics<sup>2</sup>. *J. Am. Chem. Soc.*, **83(22)** (1961) 4564
- [135] Köbrich, G., Buck, P. Identification and preparation of metalated nitroarenes. *Chem. Ber.*, **103(5)** (1970) 1412

- [136] Buck, P., Köbrich, G. Thermolysis of o-nitrophenyllithium. *Chem. Ber.*, **103**(5) (1970) 1431
- [137] Buck, P., Köbrich, G. Di- and Trinitroaryllithium compounds. *Chem. Ber.*, **103**(5) (1970) 1420
- [138] Kenner, G. W., Moore, G. A., Ramage, R., Phosphinamides - a new class of amino protecting groups in peptide chemistry *Tetrahedron Letters*, (1976) 3623
- [139] Ramage, R., Atrash, B., Hopton, D., Parrott, M. J. A kinetic study of phosphinic carboxylic mixed anhydrides. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* (1985) 1617
- [140] Ramage, R., Atrash, B., Hopton, D., Parrott, M. J. Evaluation of phosphinic acid derivatives as reagents for amine protection in peptide synthesis. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* (1985) 1217
- [141] Ramage, R., Hopton, D., Parrott, M. J., Kenner, G. W., Moore, G. A. Phosphinamides: a new class of amino protecting groups in peptide synthesis. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* (1984) 1357
- [142] Arumugam, S., Verkade, J. G.  $\text{P}(\text{CH}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ : A non-ionic superbase for efficient dehydrohalogenation *J. Org. Chem.*, **62**(14) (1997) 4827
- [143] Hegedus, L. S., *Organische Synthese mit Übergangsmetallen*, VCH, (1995)
- [144] Omae, I., *Applications of organometallic compounds*, Wiley, (1999)
- [145] Semmelhack, M. F., Wulft, W., Garcia, J. L. New substitution reactions on Indole promoted by the  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  unit. *J. Organomet. Chem.*, **C5-C10** (1982) 240
- [146] Kündig, E. P., Desobry, V., Simmons, D. P. Regioselectivity in the addition of carbanions to (1,4-dimethoxynaphthalene)tricarbonylchromium. A new entry into anthraxzyklinone synthesis. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**(23) (1983) 6962
- [147] Cambie, R. C., Clark, G. R., Gallagher, S. R., Rutledge, P. S., Stone, M. J., Woodgate, P. D. Chemistry of the podocarpaceae : LXXI. Preparation, structure, and reactions of some arenetricarbonylchromium(0) complexes. Crystal structure of  $\alpha$ -tricarbonyl[8,9,11,12,13,14- $\eta$ ]-methyl podocarpa-8,11,13-trien-19-oate]chromium(0). *J. Organomet. Chem.*, **342** (1988) 315
- [148] Uemura, M., Tricarbonyl( $\eta^6$ -arene)chromium complexes in organic synthesis. *Advances in Metal-Organic Chemistry*, **2** (1991) 195
- [149] Kündig, E. P., Perret, C., Bernardinelli, S. S. Naphthalene complexes: V. Arene exchange reactions in naphthalenechromium complexes. *J. Organomet. Chem.*, **286** (1985) 183
- [150] Sato, T., Otera, J., Nozaki, H. Differentiation between carbonyls and acetals in 1,3-dithiane and 1,3-dithiolane synthesis catalyzed by organotin triflates *J. Org. Chem.*, **58**(18) (1993) 4971
- [151] Wimmer, P., *Methoden in der Organischen Chemie*, Thieme Verlag Houben – Weyl, (1991)
- [152] Komatsu, N., Uda, M. Bismuth(III) halides and sulfate as highly efficient catalyst for the sulfenylation of carbonyl and related compounds. *Synlet*, **9** (1995) 984
- [153] Xianming, H., Kellogg, M. R., Bolhuis, van Fre Condensation of 2, 2'-Thiodiethanethiol with Benzaldehyde and other Carbonyl Compounds. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* (1994) 707

- [154] Strassburg, R. W., Gregg, R. A., Walling, C., Substituted Styrenes. II. The Preparation of *p*-Iodo-, *p*-Nitro- and *p*-Dimethylaminostyrene and  $\alpha$ -Vinylthiophene. *J. Am. Chem. Soc.*, **69** (1947) 2141
- [155] Foreman, L. and McElvain, S. M. The Reaction of Organic Halides with Piperidine. V. Negatively Substituted Ethyl Bromides. *J. Am. Chem. Soc.* **62** (1940) 1435
- [156] Lethbridge, A., Norman, R. O. C., Thomas, C. B. Reactions of Leads(IV). Part XXVII. Oxidative Rearrangement of Styrene and Related Compounds to Aldehydes or Ketones in the Presence of Trifluoroacetic acid. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, (1973) 35
- [157] Bamberger, E., Padova, R.; Ormerod, E. Über Nitro- und Amino-formazyl. A., **446** (1926) 260
- [158] Fusco, R., Romani, R., *Ricerche sui formazili* - Nota II. Reazioni degli alogenuri formazilici, **76** (1946) 439
- [159] Bamberger, E., Schmidt, O., Levinstein, H. Die Einwirkung von Diazobenzol auf Nitromethan. *Berichte der D. Chem. Gesellschaft*, **33** (1900) 2043
- [160] Pupko, L. S., Dychenko, A. I., Pel'kis, P. S. Reduktion of arylhydrazones of nitro-formaldehyde. **1(5)** (1965) 890; *J. Org. Chem.*, **1** (1965) 115
- [161] Pupko, L.S., Pel'kis, P.S. Synthesis and study of unsymmetric diarylthiocarbazoncs with alkylthio and alkoxy substituents. *Zhurnal Obshchei Khimii*, **1(1)** (1965) 118; **1(4)** (1965) 735; *J. Org. Chem.*, **1** (1965) 736
- [162] Helfferich, F., *Ionenaustauscher*, Band 1, Verlag Chemie GmbH, (1959)
- [163] Dörfner, K. *Ion Exchangers*, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, (1991)
- [164] Ullmanns, *Enzyklopädie der technischen Chemie*, Band 13, 4. Auflage (1977)
- [165] Hering, R. Chelatbildene Ionenaustauscher, Akademie Verlag, Berlin (1968)
- [166] Warshawsky, A., *Seperation and Purification Methods*, (1980) 209
- [167] Emerson, D. W., Shea, D. T., Sorensen, E. M. Functionally Modified Poly(styrene-divinylbenzene). Preparation, Characterization, and Bactericidal Action. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **17(3)** (1978) 269
- [168] Bogoczec, R., Kociolek-B., E. Synthesis and main properties of uniformly chloro-sulfonyl-substituted styrene-divinylbenzene resins. *React. Polm.*, **4(4)** (1986) 311
- [169] Bogoczec, R., Kociolek, B. Chlorosulfonyl derivative of a styrene-divinylbenzene copolymer, an interesting intermediate in the synthesis of special sorbents. *Polimery (Warsaw, Poland)*, **32** (1987) 393; *Chem. Abstr.*, **108** (1988) 113, 372
- [170] Nakamura, Y .J. High polymers containing free functional groups. VII. Insoluble resins containing sulfoamide, sulfochloramide, or sulfodichloramide group. *Chem. Soc. Japan., Ind. Chem. Sect.*, **57** (1954), 818; *Chem. Abstr.*, **58** (1955)
- [171] Bosshard, H. H., Mory, R., Schmid, M. A method for the catalyzed preparation of carboxylic and sulfonic acid chlorides with thionyl chloride. *Helv. Chim. Acta*, **42** (1959) 1653
- [172] Huang, W., Li, C. Bao, R. Lu, Y., Pan, T., Men, A., Yi, Y., He, B. Facile preparation and application of polystyrylsulfonyl chloride resins. *Chem. Res. Chin. Universities*, **7(2)** (1991) 117; *Chem. Abstr.*, **118** (1993) 39



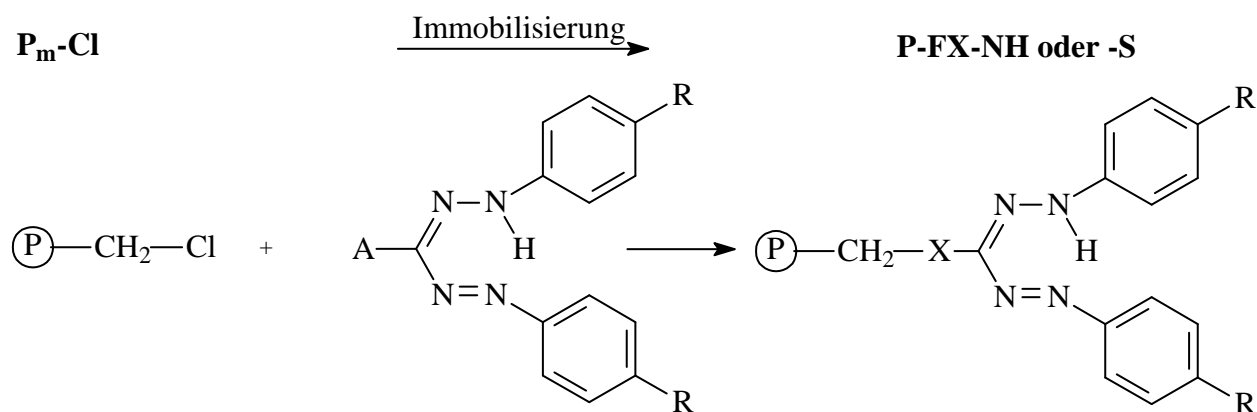
- 
- [173] Huang, W., He, B., Poly(styrylsulfonylchloride): a useful, reactive intermediate for preparation of functionalized polymers. (*Rev.*) *Chin. J. React. Polym.*, **1**(1) (1992) 61; *Chem. Abstr.*, **119** (1993) 140
- [174] Breitmeyer, E.; Jung, G., *Organische Chemie I/II*, 2. überarbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart New York (1986/1995)
- [175] Grote, M. Krumbiegel, A., Behle, U. Studies on the oxidation of ascorbic acid by polymer bonded tetrazolium groups and analytical applications.in: *Abstract "Intern. Conference on Reactive Polymers"*, 8.-11. 10. 1994 Xi'an,V. R. China, 82
- [176] Grote, M., Schildmann-H., P. Microdeterminations of capacity values by pH-titration – a critical analytical investigation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34** (1995) 2712
- [177] Drees, S. Chemisch modifizierte Kieselgele mit funkt. bipolaren Gruppen –ihre Darstellung und Sorptionseigenschaften. *Diplomarbeit Universität-GH Paderborn*, (1998)



## A. Anhang

### A.1 Mikroskopaufnahmen der Harze

$P_m\text{-Cl}$



R: H- oder Dithiolan

A= HS- oder H<sub>2</sub>N-

X: -S- oder -NH-

**Schema 53: Immobilisierung der Formazane an das Harz  $P_m\text{-Cl}$**



$P_m\text{-Cl}$  feucht



$P_m\text{-Cl}$  trocken

**Ausgangsharz:**

**Harz:**  $P_m\text{-Cl}$



P-F0-NH feucht



P-F0-NH trocken

**Immobilisierungsmethode:**

**Formazan:** H<sub>2</sub>N-F0

**Harz:**  $P_m\text{-Cl}$

**Lösungsmittel:** CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

**Reaktionszeit:** 10 d

**Temperatur:** RT



P-F0-NH feucht



P-F0-NH trocken

**Immobilisierungsmethode:**

**Formazan:** H<sub>2</sub>N-F0

**Harz:**  $P_m\text{-Cl}$

**Lösungsmittel:** DMF/KI

**Reaktionszeit:** 8 d

**Temperatur:** RT



P-F0-NH feucht



P-F0-NH trocken

**Immobilisierungsmethode:****Formazan:** H<sub>2</sub>N -F0**Harz:** P<sub>m</sub>-Cl**Lösungsmittel:** DMF**Reaktionszeit:** 8 d**Temperatur:** RT

P-FII-NH feucht



P-FII-NH trocken

**Immobilisierungsmethode:****Formazan:** H<sub>2</sub>N-FII**Harz:** P<sub>m</sub>-Cl**Lösungsmittel:** DMF**Reaktionszeit:** 8 d**Temperatur:** RT

P-F0-S feucht



P-F0-S trocken

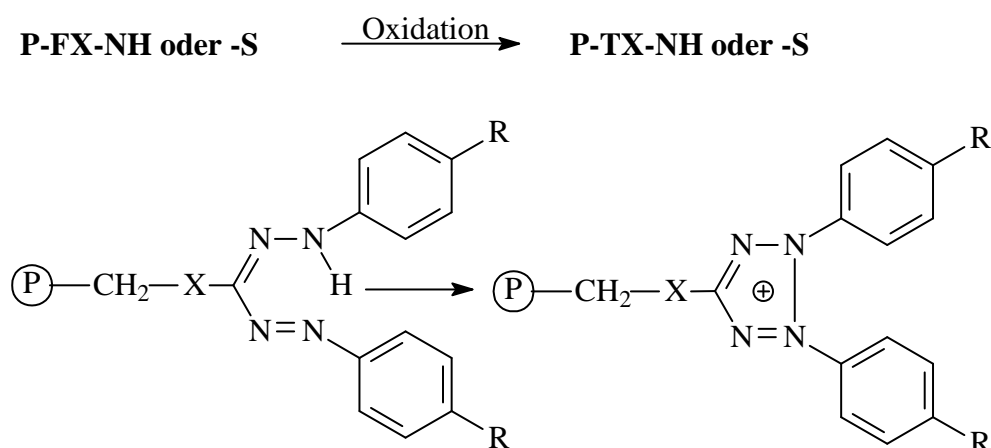
**Immobilisierungsmethode:****Formazan:** HS-F0**Harz:** P<sub>m</sub>-Cl**Lösungsmittel:** DMF**Reaktionszeit:** 8 d**Temperatur:** RT

P-FII-S feucht



P-FII-S trocken

**Immobilisierungsmethode:****Formazan:** HS-FII**Harz:** P<sub>m</sub>-Cl**Lösungsmittel:** DMF**Reaktionszeit:** 8 d**Temperatur:** RT**Abbildung 38: Mikroskopaufnahmen der Formazan-modifizierten P<sub>m</sub>-Cl Harze**



**Schema 54: Oxidation der Formazan modifizierten  $P_m$ -Cl Harze**



$P_m$ -Cl feucht



$P_m$ -Cl trocken

**Ausgangsharz:**

**Harz:**  $P_m$ -Cl

**Oxidationsmittel:**  $\text{HNO}_2$

**Lösungsmittel:** Wasser

**Reaktionszeit:** 1 d

**Temperatur:** RT



P-T0-NH feucht



P-T0-NH trocken

**Oxidation:**

**Harz:** P-F0-NH

**Oxidationsmittel:**  $\text{HNO}_2$

**Lösungsmittel:** Wasser

**Reaktionszeit:** 1 d

**Temperatur:** RT



P-TII-NH feucht



P-TII-NH trocken

**Oxidation:**

**Harz:** P-FII-NH

**Oxidationsmittel:**  $\text{HNO}_2$

**Lösungsmittel:** Wasser

**Reaktionszeit:** 1 d

**Temperatur:** RT





P-T0-S feucht



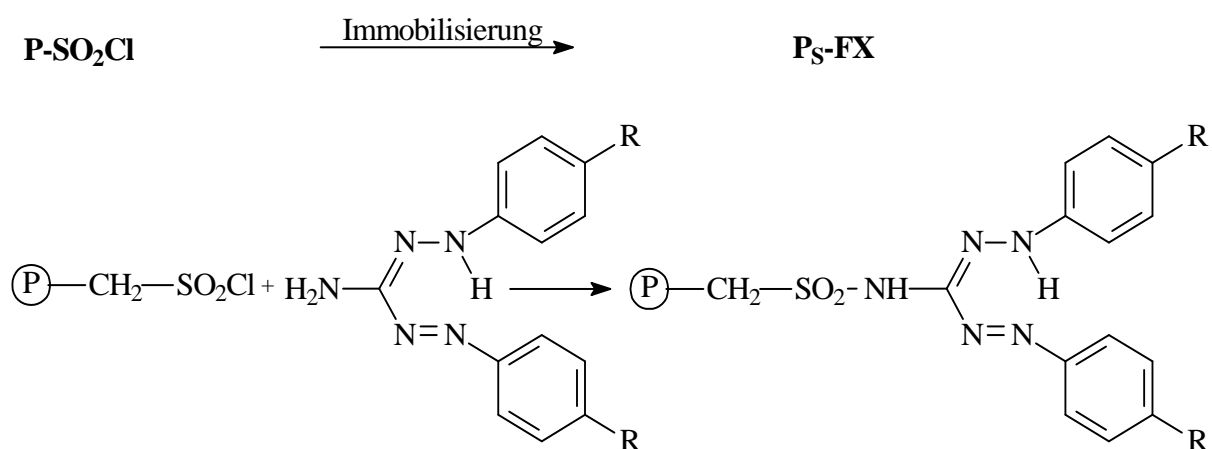
P-T0-S trocken



P-TII-S feucht



P-TII-S trocken

**Oxidation:****Harz:** P-F0-S**Oxidationsmittel:** HNO<sub>2</sub>**Lösungsmittel:** Wasser**Reaktionszeit:** 1 d**Temperatur:** RT**Oxidation:****Harz:** P-FII-S**Oxidationsmittel:** HNO<sub>2</sub>**Lösungsmittel:** Wasser**Reaktionszeit:** 1 d**Temperatur:** RT**Abbildung 39: Mikroskopaufnahmen der Tetrazolium-modifizierten P<sub>m</sub>-Cl Harze****P-SO<sub>2</sub>Cl****Schema 55: Immobilisierung der Formazane an das Harz P-SO<sub>2</sub>Cl**P-SO<sub>3</sub>H feuchtP-SO<sub>3</sub>H trocken**Ausgangsharz:****Harz:** P-SO<sub>3</sub>H (SP112)

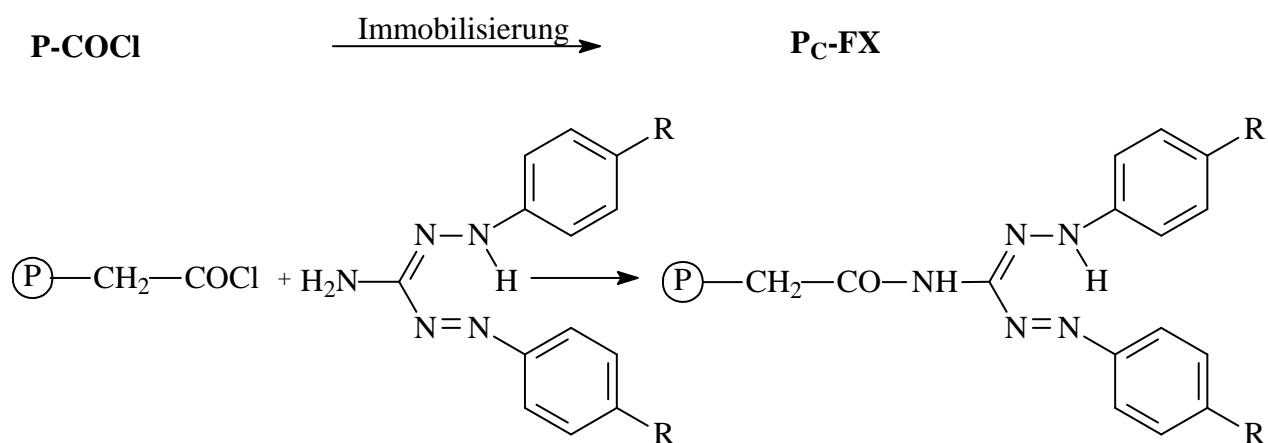
P-SO<sub>2</sub>Cl feuchtP-SO<sub>2</sub>Cl trocken**Chlorierung:****Harz:** P-SO<sub>3</sub>H→P-SO<sub>2</sub>Cl**Lösungsmittel:** DMF/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**Reaktionszeit:** 25 d**Temperatur:** RTP-SO<sub>2</sub>Cl feuchtP-SO<sub>2</sub>Cl trocken**Chlorierung:****Harz:** P-SO<sub>3</sub>Na→P-SO<sub>2</sub>Cl<sub>(Na)</sub>**Lösungsmittel:** DMF/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**Reaktionszeit:** 25 d**Temperatur:** RTP<sub>S</sub>-F0 feuchtP<sub>S</sub>-F0 trocken**Immobilisierungsmethode:****Formazan:** H<sub>2</sub>N-F0**Harz:** P-SO<sub>2</sub>Cl<sub>(Na)</sub>**Lösungsmittel:** DMF**Reaktionszeit:** 7 d**Temperatur:** RTP<sub>S</sub>-F0 feuchtP<sub>S</sub>-F0 trocken**Immobilisierungsmethode:****Formazan:** H<sub>2</sub>N-F0**Harz:** P-SO<sub>2</sub>Cl<sub>(Na)</sub>**Lösungsmittel:** DMF**Reaktionszeit:** 10 d**Temperatur:** RTP<sub>S</sub>-F0 feuchtP<sub>S</sub>-F0 trocken**Immobilisierungsmethode:****Formazan:** H<sub>2</sub>N-F0**Harz:** P-SO<sub>2</sub>Cl**Lösungsmittel:** DMF**Reaktionszeit:** 7 d**Temperatur:** RT

P<sub>S</sub>-F0 feuchtP<sub>S</sub>-F0 trocken**Immobilisierungsmethode:****Formazan:** H<sub>2</sub>N-F0**Harz:** P-SO<sub>2</sub>Cl**Lösungsmittel:** DMF**Reaktionszeit:** 10 d**Temperatur:** RTP<sub>S</sub>-F0 feuchtP<sub>S</sub>-F0 trocken**Immobilisierungsmethode:****Formazan:** H<sub>2</sub>N-F0**Harz:** P-SO<sub>2</sub>Cl**Lösungsmittel:** DMF/KI**Reaktionszeit:** 10 d**Temperatur:** RTP<sub>S</sub>-F0 feuchtP<sub>S</sub>-F0 trocken**Immobilisierungsmethode:****Formazan:** H<sub>2</sub>N-F0**Harz:** P-SO<sub>2</sub>Cl**Lösungsmittel:** CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**Reaktionszeit:** 9 d**Temperatur:** RTP<sub>S</sub>-FII feuchtP<sub>S</sub>-FII feucht**Immobilisierungsmethode:****Formazan:** H<sub>2</sub>N-FII**Harz:** P-SO<sub>2</sub>Cl<sub>(Na)</sub>**Lösungsmittel:** DMF**Reaktionszeit:** 9 d**Temperatur:** RT

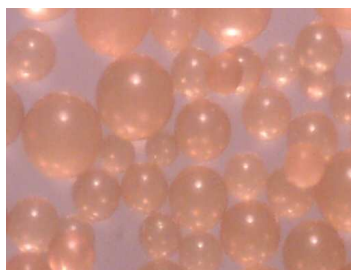
(Na): aus der Salz-Form der Säure (Ausgangspolymer Sulfonsäure)

**Abbildung 40: Mikroskopaufnahmen der Formazan modifizierten P-SO<sub>2</sub>Cl Harze**



**P-COCl****Schema 56: Immobilisierung der Formazane an das Harz P-COCl**

P-COOH feucht



P-COOH trocken

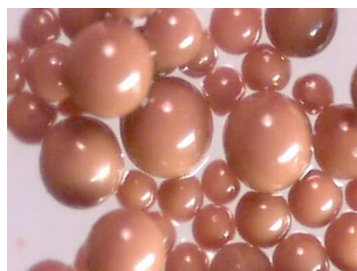
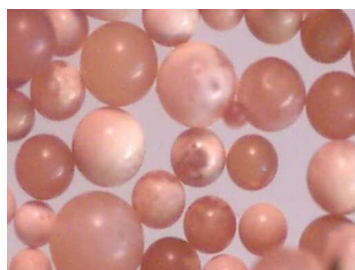


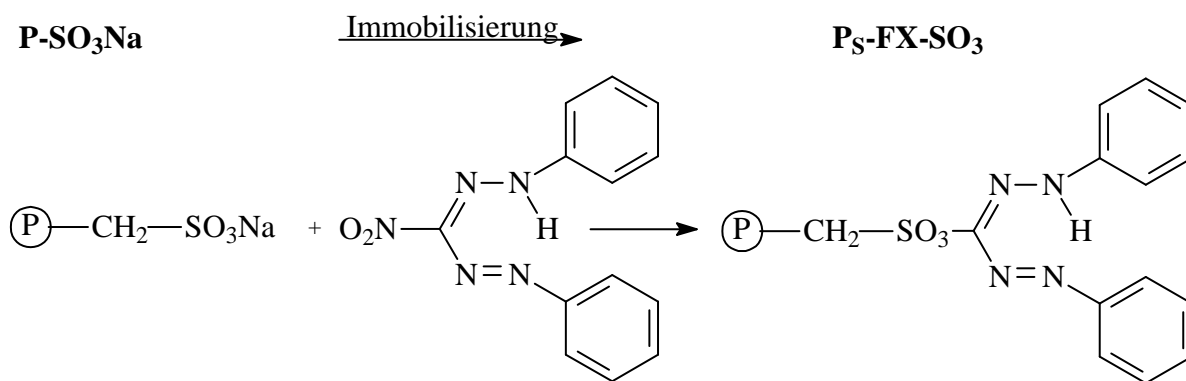
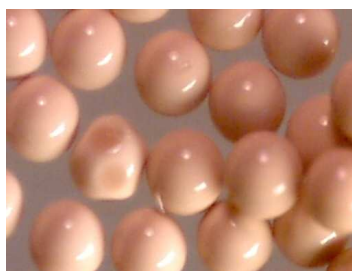
P-COCl feucht

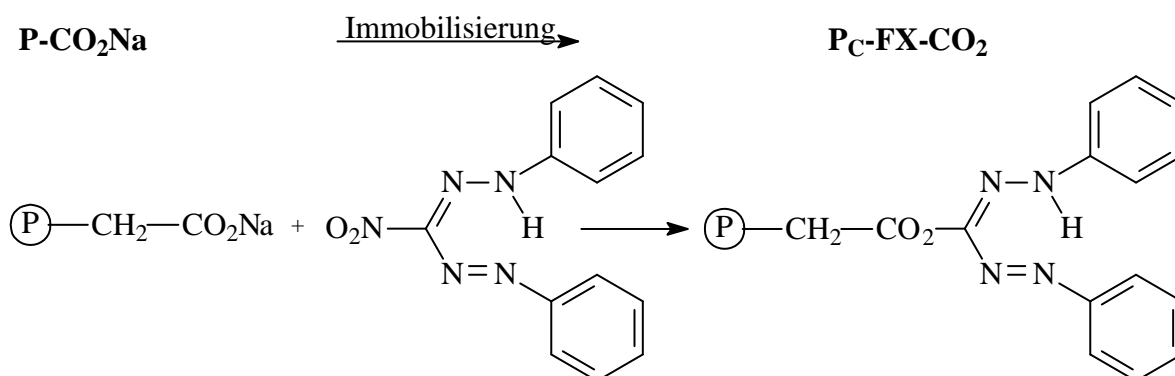


P-COCl trocken

P-COCl<sub>(Na)</sub> feuchtP-COCl<sub>(Na)</sub> trocken**Ausgangsharz:****Harz:** P-COOH (CNP-LF)**Chlorierung:****Harz:** P-CO<sub>2</sub>H → P-COCl**Lösungsmittel:** DMF/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**Reaktionszeit:** 25 d**Temperatur:** RT**Chlorierung:****Harz:** P-CO<sub>2</sub>Na → P-COCl<sub>(Na)</sub>**Lösungsmittel:** DMF/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**Reaktionszeit:** 25 d**Temperatur:** RT

P<sub>C</sub>-F0 feuchtP<sub>C</sub>-F0 trocken**Immobilisierungsmethode:****Formazan:** H<sub>2</sub>N-F0**Harz:** P-COCl<sub>(Na)</sub>**Lösungsmittel:** DMF**Reaktionszeit:** 7 d**Temperatur:** RTP<sub>C</sub>-F0 feuchtP<sub>C</sub>-F0 trocken**Immobilisierungsmethode:****Formazan:** H<sub>2</sub>N-F0**Harz:** P-COCl**Lösungsmittel:** DMF**Reaktionszeit:** 10 d**Temperatur:** RTP<sub>C</sub>-F0 feuchtP<sub>C</sub>-F0 trocken**Immobilisierungsmethode:****Formazan:** H<sub>2</sub>N-F0**Harz:** P-COCl**Lösungsmittel:** DMF**Reaktionszeit:** 10 d**Temperatur:** RTP<sub>C</sub>-F0 feuchtP<sub>C</sub>-F0 trocken**Immobilisierungsmethode:****Formazan:** H<sub>2</sub>N-F0**Harz:** P-COCl**Lösungsmittel:** DMF/KI**Reaktionszeit:** 10 d**Temperatur:** RTP<sub>C</sub>-F0 feuchtP<sub>C</sub>-F0 trocken**Immobilisierungsmethode:****Formazan:** H<sub>2</sub>N-F0**Harz:** P-COCl**Lösungsmittel:** CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**Reaktionszeit:** 9 d**Temperatur:** RT

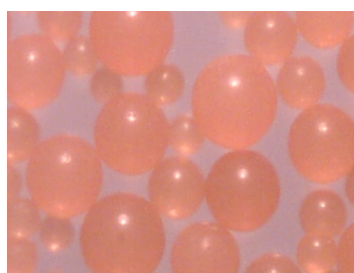
P<sub>C</sub>-FII feuchtP<sub>C</sub>-FII trocken**Immobilisierungsmethode:****Formazan:** H<sub>2</sub>N-FII**Harz:** P-COCl<sub>(Na)</sub>**Lösungsmittel:** DMF**Reaktionszeit:** 9 d**Temperatur:** RT**Abbildung 41: Mikroskopaufnahmen der Formazan modifizierten P-COCl Harze****P-SO<sub>3</sub>Na und P-CO<sub>2</sub>Na****Schema 57: Immobilisierung der Formazane an das Harz P-SO<sub>3</sub>Na**P<sub>S</sub>-F0-SO<sub>3</sub> feuchtP<sub>S</sub>-F0-SO<sub>3</sub> trocken**Immobilisierungsmethode:****Formazan:** F0**Harz:** P-SO<sub>3</sub>Na**Lösungsmittel:** DMF**Reaktionszeit:** 8 d**Temperatur:** RT**Abbildung 42: Mikroskopaufnahmen der Formazan modifizierten P-SO<sub>3</sub>Na Harze**



**Schema 58: Immobilisierung der Formazane an das Harz P-CO<sub>2</sub>Na**



P<sub>C</sub>-F0-CO<sub>2</sub> feucht



P<sub>C</sub>-F0-CO<sub>2</sub> trocken

**Immobilisierungsmethode:**

**Formazan:** F0

**Harz:** P-CO<sub>2</sub>Na

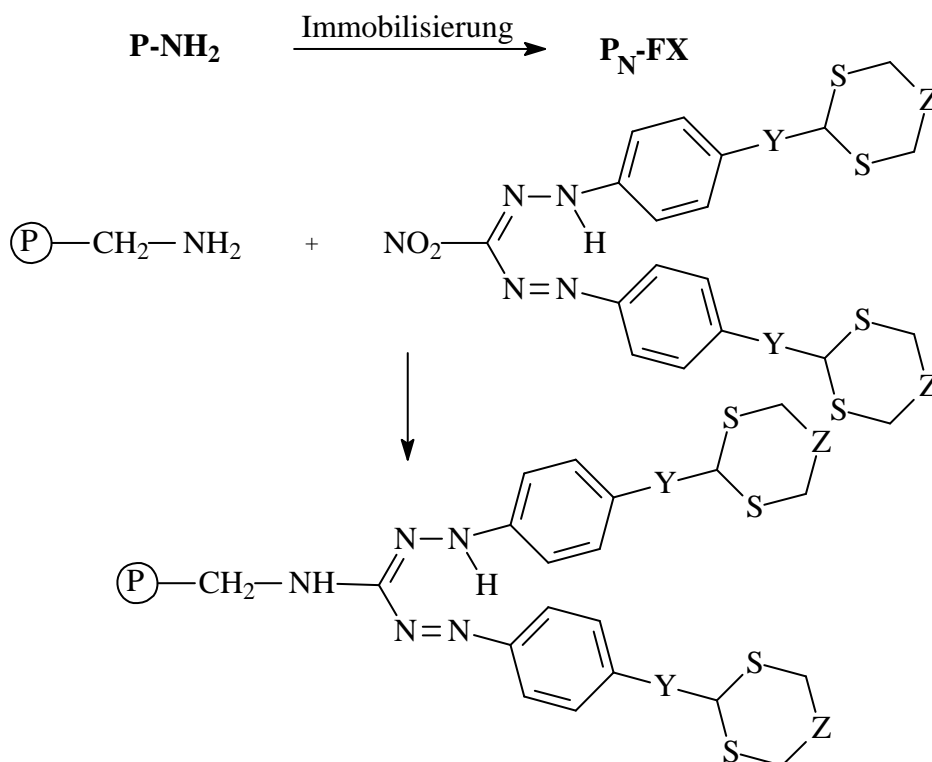
**Lösungsmittel:** DMF

**Reaktionszeit:** 8 d

**Temperatur:** RT

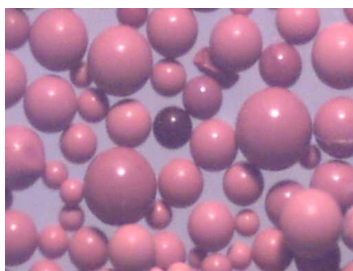
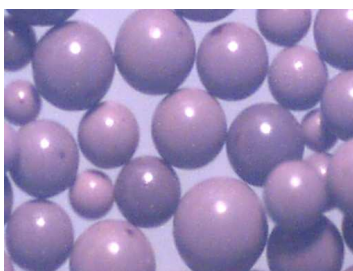
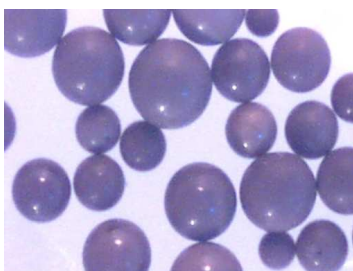
**Abbildung 43: Mikroskopaufnahmen der Formazan modifizierten P-CO<sub>2</sub>Na Harze**

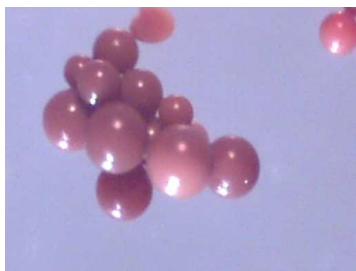
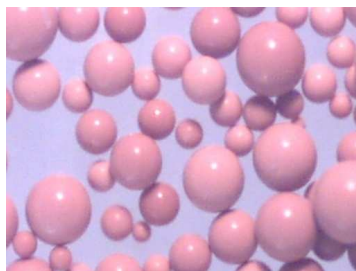
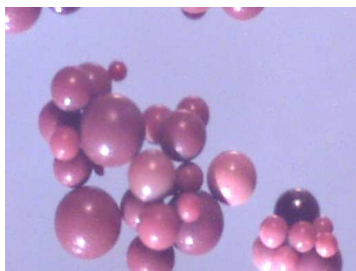
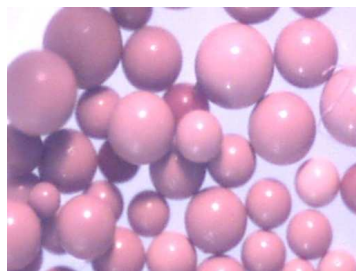
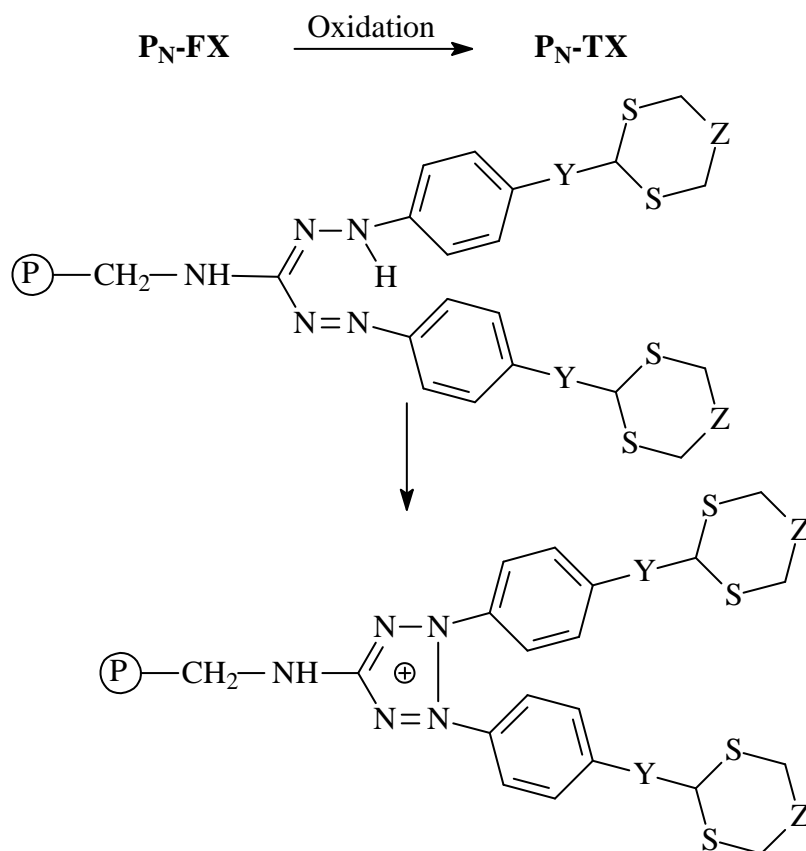
**P-NH<sub>2</sub>**

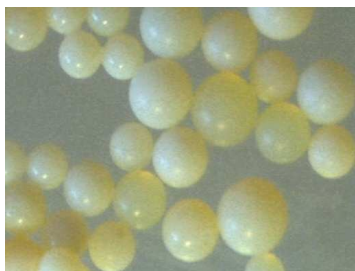
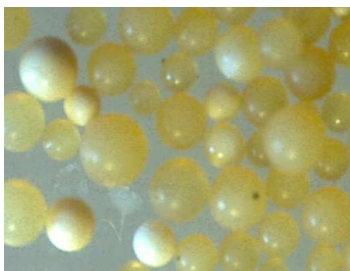
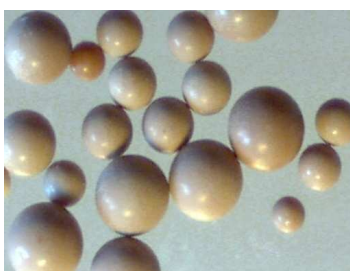
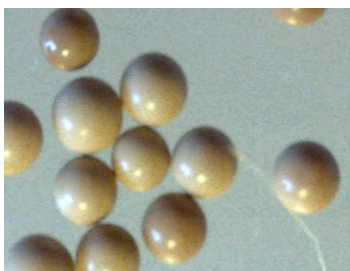


**Schema 59: Immobilisierung der Formazane an das Harz P-NH<sub>2</sub>**



P-NH<sub>2</sub> feuchtP-NH<sub>2</sub> trocken**Ausgangsharz:****Harz:** P-NH<sub>2</sub> (MP64ZII)P<sub>N</sub>-F0 feuchtP<sub>N</sub>-F0 trocken**Immobilisierungsmethode:****Formazan:** F0**Harz:** P-NH<sub>2</sub>**Lösungsmittel:** DMF**Reaktionszeit:** 8 d**Temperatur:** RTP<sub>N</sub>-FI feuchtP<sub>N</sub>-FI trocken**Immobilisierungsmethode:****Formazan:** FI**Harz:** P-NH<sub>2</sub>**Lösungsmittel:** DMF**Reaktionszeit:** 8 d**Temperatur:** RTP<sub>N</sub>-FII feuchtP<sub>N</sub>-FII trocken**Immobilisierungsmethode:****Formazan:** FII**Harz:** P-NH<sub>2</sub>**Lösungsmittel:** DMF**Reaktionszeit:** 8 d**Temperatur:** RTP<sub>N</sub>-FIII feuchtP<sub>N</sub>-FIII trocken**Immobilisierungsmethode:****Formazan:** FIII**Harz:** P-NH<sub>2</sub>**Lösungsmittel:** DMF**Reaktionszeit:** 8 d**Temperatur:** RT

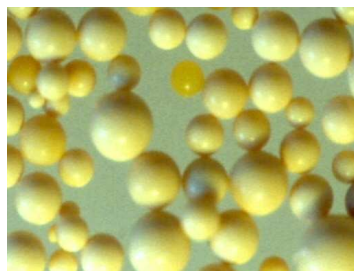
P<sub>N</sub>-FIV feuchtP<sub>N</sub>-FIV trocken**Immobilisierungsmethode:****Formazan:** FIV**Harz:** P-NH<sub>2</sub>**Lösungsmittel:** DMF**Reaktionszeit:** 8 d**Temperatur:** RTP<sub>N</sub>-FV feuchtP<sub>N</sub>-FV trocken**Immobilisierungsmethode:****Formazan:** FV**Harz:** P-NH<sub>2</sub>**Lösungsmittel:** DMF**Reaktionszeit:** 8 d**Temperatur:** RT**Abbildung 44: Mikroskopaufnahmen der Formazan modifizierten P-NH<sub>2</sub> Harze****Schema 60: Oxidation der Formazan modifizierten P-NH<sub>2</sub> Harze**

P-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> feuchtP-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> trockenP<sub>N</sub>-T0 feuchtP<sub>N</sub>-T0 trockenP<sub>N</sub>-TI feuchtP<sub>N</sub>-TI trockenP<sub>N</sub>-TII feuchtP<sub>N</sub>-TII trockenP<sub>N</sub>-TIII feuchtP<sub>N</sub>-TIII trocken**Ausgangsharz:****Harz:** P-NH<sub>2</sub>**Oxidationsmittel:** HNO<sub>2</sub>**Lösungsmittel:** Wasser**Reaktionszeit:** 1 d**Temperatur:** RT**Oxidation:****Harz:** P<sub>N</sub>-F0**Oxidationsmittel:** HNO<sub>2</sub>**Lösungsmittel:** Wasser**Reaktionszeit:** 1 d**Temperatur:** RT**Oxidation:****Harz:** P<sub>N</sub>-FI**Oxidationsmittel:** HNO<sub>2</sub>**Lösungsmittel:** Wasser**Reaktionszeit:** 1 d**Temperatur:** RT**Oxidation:****Harz:** P<sub>N</sub>-FII**Oxidationsmittel:** HNO<sub>2</sub>**Lösungsmittel:** Wasser**Reaktionszeit:** 1 d**Temperatur:** RT**Oxidation:****Harz:** P<sub>N</sub>-FIII**Oxidationsmittel:** HNO<sub>2</sub>**Lösungsmittel:** Wasser**Reaktionszeit:** 1 d**Temperatur:** RT





P<sub>N</sub>-TIV feucht



P<sub>N</sub>-TIV trocken



P<sub>N</sub>-TV feucht



P<sub>N</sub>-TV trocken

**Oxidation:**

**Harz:** P<sub>N</sub>-FIV

**Oxidationsmittel:** HNO<sub>2</sub>

**Lösungsmittel:** Wasser

**Reaktionszeit:** 1 d

**Temperatur:** RT

**Oxidation:**

**Harz:** P<sub>N</sub>-FV

**Oxidationsmittel:** HNO<sub>2</sub>

**Lösungsmittel:** Wasser

**Reaktionszeit:** 1 d

**Temperatur:** RT

**Abbildung 45: Mikroskopaufnahmen der Tetrazolium modifizierten P-NH<sub>2</sub> Harze**