



forschen.  
vernetzen.  
anwenden.

# Innovationsreport 2018

Industrielle Gemeinschaftsforschung

IGF-Forschungsvorhaben 18743 BR

## Hochselektive Adsorbentien für die Festphasenextraktion von Edelmetallen aus Prozess- und Recyclingwässern

**Laufzeit:**

01.06.2015 – 31.05.2018

**Beteiligte Forschungsstelle(n):**

Universität Potsdam, Institut für Chemie  
Lehrstuhl für Anorganische Chemie

Universität Leipzig,  
Institut für Nichtklassische Chemie e.V.

# Schlussbericht

---

zu IGF-Vorhaben Nr. 18743BR

## Thema

Hochselektive Adsorbentien für die Festphasenextraktion von Edelmetallen aus Prozess- und Recyclingwässern

## Berichtszeitraum

01.06.2015–31.05.2018

## Forschungsvereinigung

Umwelttechnik

## Forschungseinrichtung(en)

Forschungsstelle 1: Universität Potsdam (UP),

Forschungsstelle 2: Institut für Nichtklassische Chemie e. V. Leipzig

Potsdam, 14.09.2018

Prof. Dr. Hans-Jürgen Holdt (FS1)

Leipzig, 14.09.2018

Dr. Jens Möllmer (FS2)

---

Ort, Datum

---

Name und Unterschrift aller Projektleiterinnen und Projektleiter der  
Forschungseinrichtung(en)

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Energie

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

## Inhaltsverzeichnis

1	Allgemeines und Problemstellung.....	3
2	Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse1 .....	4
2.1	Überblick zum Stand der Technik, Erstellung eines Anforderungskatalogs / Arbeitspaket 1 (AP 1).....	4
2.2	Synthese mesoporöser Trägermaterialien auf Silikat-Basis / AP 2.....	5
2.3	Synthese und Modifizierung vorhandener Ankergruppen für die Anbindung auf dem Trägermaterialien / AP 3.....	9
2.4	Immobilisierung der Ankergruppen auf den Trägermaterialien / AP 4 .....	11
2.5	Charakterisierung der immobilisierten Materialien / AP 5.....	17
2.6	Tests unter Laborbedingungen (Batch-Betrieb) / AP 6.....	24
2.7	Optimierung der Materialien / AP 7 .....	26
2.8	Aufbau einer Apparatur für die Festphasenextraktion von Metallen aus der wässrigen Phase im kontinuierlichen Betriebsprozess im bench-scale-Maßstab / AP 8.....	28
2.9	Dokumentation der Ergebnisse und Anfertigung des Abschlussberichts / AP 9 .....	41
3	Fazit .....	41
4	Gegenüberstellung der durchgeführten Arbeiten und des Ergebnisses mit den Zielen ..	42
5	Getrennt nach Forschungseinrichtungen Angaben zu den aus der Zuwendung finanzierten Ausgaben für Personenmonate des wissenschaftlichen-technischen Personals gemäß Beleg über Beschäftigungszeiten (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans), für Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans) und für Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans) .....	45
6	Erläuterung der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit .....	47
7	Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU sowie ihres innovativen Beitrags und ihrer industriellen Anwendungsmöglichkeiten .....	48
8	Fortschreibung des mit dem Antrag vorgelegten Plans zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft (in tabellarischer Form mit Zeitangaben bzw. Zeithorizont), ergänzt um eine Einschätzung der Realisierbarkeit dieses Transferkonzeptes, das auch alle Arbeiten enthält, die im Zusammenhang mit dem Vorhaben veröffentlicht wurden oder in Kürze veröffentlicht werden sollen .....	49

## 1 Allgemeines und Problemstellung

Die selektive Abtrennung von Platingruppenmetallen (PGM) aus Sekundärrohstoffquellen gewinnt aufgrund der stetig steigenden Rohstoffpreise, dem sinkenden Metallgehalt der Erze und der hohen Wertschöpfung zunehmend an Interesse. Die Edelmetalle Pt, Pd und Ru werden von der EU als kritische Rohstoffe angesehen und sind als *green minor metals* klassifiziert, welche die Basis für saubere Technologieinnovationen darstellen. Während für die Aufarbeitung entsprechender Erze (deren PGM-Gehalt üblicherweise nur wenige  $\text{g t}^{-1}$  beträgt) immer eine energieaufwändige pyrometallurgische Voranreicherung im Schmelzofen nötig ist, kann dieser Verfahrensschritt beim Recycling von sekundären Rohstoffquellen mit hohen PGM-Gehalten entfallen und eine entsprechende Prozesslösung direkt durch oxidatives Laugen gewonnen werden. Der PGM-Gehalt von verschrotteten Autokatalysatoren (Quelle für Pd und Pt) beträgt üblicherweise einige  $\text{g kg}^{-1}$ . Elektroden aus Brennstoffzellen sowie Wasserstoffelektrolyseuren können sogar PGM (Quelle für Pt, Pd, Ru und Ir) im einstelligen Prozentbereich enthalten. Zurzeit werden PGM-haltige Konzentrate aus Primär- und Sekundärrohstoffen neben den Standardverfahren wie Klassieren, Elektrolyse oder dem Ausfällen als schwerlösliche Verbindung vor allem mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion (SX) aufgearbeitet. Nachteile der SX sind jedoch die Bildung von stabilen, die Phasentrennung erschwerenden Emulsionen sowie ein, durch Mitführung von organischen Bestandteilen in der wässrigen Phase hervorgerufener, stetiger Verlust des Extraktionsmittels. Das Anbinden der selektiven Einheit an eine feste Phase bietet eine moderne Alternative zur SX. Zudem kommen bei der Festphasenextraktion (SPE) keine entzündlichen organischen Lösemittel zum Einsatz, die durch Verdampfen in die Umwelt freigesetzt werden können. Da die Prozesse in geschlossenen Apparaturen ablaufen, wird wiederum die Freisetzung von allergenen Metallspezies minimiert. Aus diesen Gründen gilt die Technik der SPE als umweltfreundlicher.

Das Ziel des Forschungsvorhabens war es, ein neues, hoch effektives Verfahren zur Abtrennung der PGM Pt, Pd und Ru basierend auf einer Festphasenextraktion aus wässrigen Lösungen vorwiegend aus Sekundärrohstoffquellen zu entwickeln. Dafür sind Materialien nötig, die sowohl über hohe Kapazitäten als auch über hohe Selektivitäten verfügen. Neuartige komplexbildende Ankergruppen erlauben ein effizientes Abtrennen von PGM aus wässrigen Lösungen mit hoher Selektivität. Die Immobilisierung dieser hochselektiven Ankergruppen auf einem porösen silikatischen Material, vorzugsweise einem hierarchischen porösen Glasformkörper, könnte die Kombination der positiven Eigenschaften bezüglich Selektivität und Bindungskapazität der Ankergruppe mit der Einfachheit der Formgebung sowie der hohen thermischen, chemischen und mechanischen Beständigkeit des porösen Glasmaterials ermöglichen. Gleichzeitig könnten diese Eigenschaften vorteilhaft für eine Wiedereinsetzbarkeit des Trägermaterials samt Ankergruppe nach Reextraktion der Metalle sein. Durch das hierarchische Porensystem des Trägermaterials könnte sich zudem die Diffusion zu den aktiven Sorptionszentren steuern lassen.

Die Erkenntnisse dieses Vorhabens führen einerseits zu neuem Basiswissen bei der Aufarbeitung von Recyclinglösungen durch das Verfahren der SPE. Andererseits ermöglichen sie mittelfristig - auch angesichts immer strengerer Umweltschutzauflagen - die Etablierung eines innovativen Verfahrens zur Sicherung der Versorgung des Wirtschaftsstandortes Deutschland mit PGM.

## **2 Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse1**

### **2.1 Überblick zum Stand der Technik, Erstellung eines Anforderungskatalogs / Arbeitspaket 1 (AP 1)**

a) Institut für Nichtklassische Chemie e.V.

- Durchgeführte Arbeiten

Es wurde zu unterschiedlichen Syntheserouten der Trägermaterialien recherchiert. Der Schwerpunkt wurde auf alternative Synthesestrategien der Trägermaterialien sowie zur Modifizierung der Trägermaterialien gelegt. Zudem wurden Vorversuche zur Ermittlung optimaler Porenweiten durchgeführt.

- Erzielte Ergebnisse

Es zeigte sich, dass die Syntheserouten der Trägermaterialien geeignet sind. Hierzu wurde in zwei Klassen unterschieden. Zum einen kommen kommerziell erhältliche poröse Silikagele mit unterschiedlicher Porengrößenverteilung zum Einsatz. Andererseits werden gezielt poröse Silikate auf Basis von Glas hergestellt.

Zur Modifizierung der Trägermaterialien wurde zusätzlich eine weitere Strategie erarbeitet. Die parallel zur geplanten Direktanbindung der hochselektiven Ankergruppen getestet werden soll. Hierzu wird zunächst eine Reaktivverbindung an die Oberfläche gebunden und erst in einem zweiten Schritt die hochselektive Ankergruppe an den bereits bestehenden Linker gekoppelt.

Zudem wurden in einem Anforderungskatalog die wesentlichen Eigenschaften bezüglich der Anbindung der Metallspezies festgelegt. Dazu gehören u.a.

- a) die Kapazität in Abhängigkeit der Konzentration, des pH-Wertes sowie der Temperatur,
- b) die Selektivität bezüglich der Abtrenneffizienz aus einer Idealmischung,
- c) die Reextrahiereigenschaft des beladenen Feststoffes und
- d) die Wiederverwendung des Ausgangsmaterials (Komplex aus Feststoff und Oberflächenmodifizierung).

b) Universität Potsdam

- Durchgeführte Arbeiten

Es wurde zu alternativen Syntheserouten und Möglichkeiten der Modifizierung der Ankergruppen recherchiert.

- Erzielte Ergebnisse

Neben der im Antrag avisierten Route, bei der die modifizierten und mit Chloralkyltrialkoxysilanen umgesetzten Ankergruppen im letzten Schritt auf die Glasoberfläche aufgebracht werden, besteht die Möglichkeit die Glasoberfläche zuerst mit

einem Silan zu modifizieren und dann mit funktionalisierten Ankergruppen umzusetzen. Möglich ist hier beispielsweise auch die Anbindung einer Amin-Gruppe durch ein Aminosilan, gefolgt von einer Aminolyse durch Umsatz mit einer OH-modifizierten Ankergruppe.

## **2.2 Synthese mesoporöser Trägermaterialien auf Silikat-Basis / AP 2**

a) Institut für Nichtklassische Chemie e.V.

- Durchgeführte Arbeiten

Basierend auf AP1 wurden zwei wesentliche Synthesestrategien ausgenutzt. Die erste beschreibt die Nutzung bzw. die Modifizierung eines kommerziell verfügbaren porösen Silikagels. Die andere Strategie basiert auf der gezielten Synthese poröser Glasmaterialien.

- Erzielte Ergebnisse

a) Trägermaterialien auf Basis poröser Silikagele

Poröses Silikagel von MILLIPORE (PREPPAK<sup>®</sup>-500/SILICA), mit einem Porenvolumen von ca.  $1,1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , einem Porendurchmesser von ca. 15 nm und einer spezifischen Oberfläche von  $290 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (Tabelle 1) wurde als Ausgangsmaterial gewählt. Dieses Material bietet einen guten Kompromiss zwischen großer Oberfläche und einem Porensystem, das einen ausreichenden Stofftransport gewährleisten sollte (Auswahl nach Anforderungskatalog aus AP1).

Eine Modifizierung dieses Materials fand durch die Generierung eines geordneten Mesoporensystems (MCM-41) statt. Dadurch konnte die Oberfläche um das 2,3 fache erhöht werden. Die damit einhergehende Generierung des 4 nm großen MCM-41-Porensystems kann allerdings zu Stofftransportproblemen führen, was im Zuge weiterer Arbeiten gezielt untersucht wird.

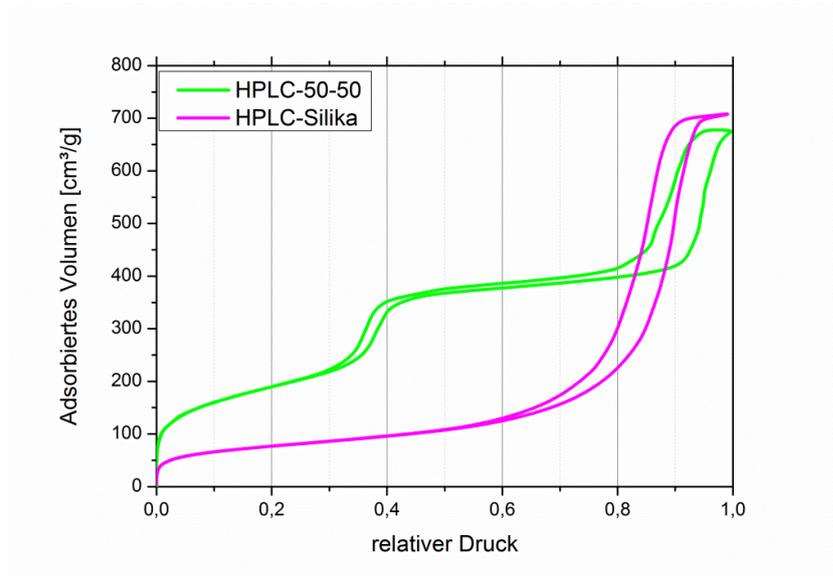


Abbildung 1 Stickstoffsorptions-Isothermen des Silika-Gels und des bimodalen Silika-Gels für die Funktionalisierung mit Element spezifischen Ankergruppen.

Tabelle 1 Texturelle Daten der Silika-Gele erhalten aus der Stickstoffsorption.

Probe	Porenvolumen $V_{\text{Pore}} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	Spez. Oberfläche $A_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Mittlerer Porendurchmesser $d_{\text{Pore}} / \text{nm}$
Silikagel HPLC	1,08	290	15
Transformiertes Silikagel HPLC-50-50 (MCM-Silikagel)	1,05 (0,51)	680	4/ 20

In Hinsicht auf eine kostengünstige Alternative zu den porösen Glasmaterialien und den aufwendigen Produkten aus der MCM-41 Synthese wurde ein zweites Kieselgel in die Untersuchungen einbezogen, welches eine Porenweite von 8 nm, eine Oberfläche von 524  $\text{m}^2/\text{g}$  und ein Porenvolumen von 0,96  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$  besitzt. Dieses liegt somit genau zwischen dem einfachen Kieselgel mit 15 nm Porenweite und dem reinen MCM-41.

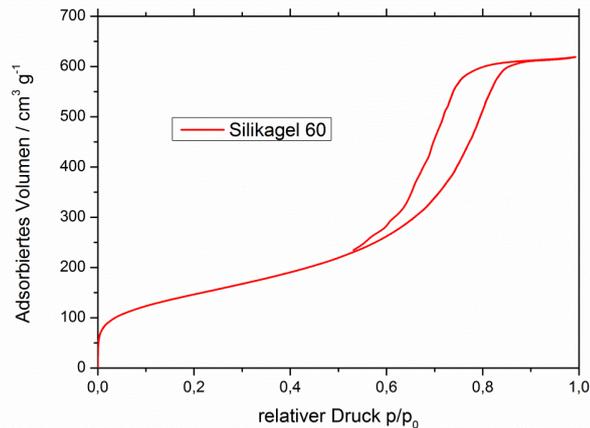


Abbildung 2 Stickstoffisotherme des Kieselgels mit Porenweite von 6 – 10 nm (Silikagel 60).

### b) Trägermaterialien auf Basis poröser Glaskugeln

Um ein Glaspulver mit definierter Partikelgrößenverteilung zu erhalten, wurde das kommerzielle Glaspulver der Firma Biosearch Technologies, Inc.<sup>®</sup> (Zusammensetzung: 70 % SiO<sub>2</sub>, 23 % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 7 % Na<sub>2</sub>O) fraktioniert gesiebt. Dabei wurde eine Fraktion Glaskugeln mit einer Partikelgröße von 56 - 100 µm erhalten (siehe Abbildung 3).

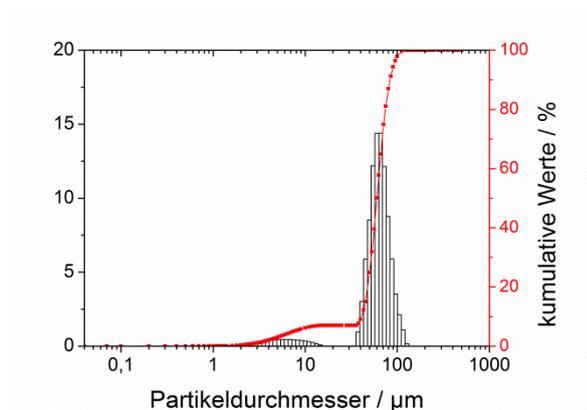


Abbildung 3 Partikelgrößenverteilung der verwendeten Glasfraktion.

Zur Herstellung von porösem Glasmaterial mit zwei verschiedenen Porengrößen wurde die ausgesiebte Fraktion in zwei Chargen aufgetrennt. Eine Charge wurde bei 520 °C und die zweite bei 620 °C getempert. Die unterschiedlichen Temperaturen lösen unterschiedlich schnelle Phasenseparationen des Systems aus und führen zur Ausbildung von unterschiedlichen Porengrößen.

Zur Entfernung der Oberflächenversiegelung der Glaskugeln, die herstellungsbedingt bei Mikroglaskugeln auftritt, wurden die Materialien für 10 min in 6 N Natronlauge (Feststoff-Flüssigkeitsverhältnis 1 : 10) bei 60 °C stetig gerührt. Dadurch wird die oberste Silikatschicht, die eine abweichende Glaszusammensetzung, im Vergleich zum Rest des Materials besitzt, aufgelöst und das komplette Porensystem zugänglich gemacht.

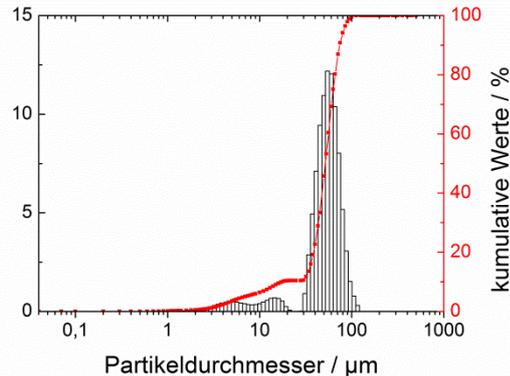


Abbildung 4 Partikelgrößenverteilung nach der Entfernung der Oberflächenversiegelung.

Eine saure Extraktion der Natriumboratphase schloss sich an. Dabei wird die bei der Entmischung gebildete Natriumboratphase aus dem getempertem Glas herausgelöst, wodurch die Silikatphase mit ihrer schwammartigen Durchdringungsstruktur übrig bleibt. Die Größe der Poren, die in dem System vorliegen, wird durch die gewählte Zeit und Temperatur während der Temperung bestimmt. Ein geringer Teil der Silikatphase bleibt auch nach der Temperung in der natriumboratreichen Phase gelöst. Durch die saure Extraktion fällt feindisperses Silika in den Poren des porösen Glases aus. Zur Extraktion des feindispersen Silikats wurde das Material für 3 h in 0,5 N Natronlauge bei 30 °C extrahiert. Das entstandene Produkt weist nach dieser Behandlung eine engere Porengrößenverteilung und ein größeres Porenvolumen auf.

Um das gewünschte Porenvolumen und die gewünschten Porendurchmesser zu erhalten, war eine weitere basische Behandlung des Materials notwendig. Zur Extraktion der Glaskugeln wurde zweimal für drei Stunden und zweimal für zwei Stunden mit 0,2 N Natronlauge (Feststoff-Flüssigkeitsverhältnis 1:8) bei 30 °C extrahiert.

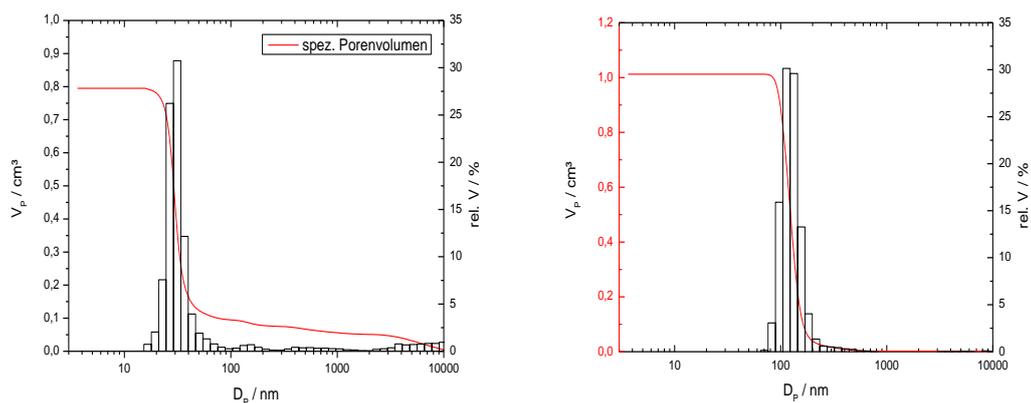


Abbildung 5 Porenweitenverteilung für poröse Glaskugeln mit einem mittleren Porenweite von 30 nm (links) sowie von 100 nm (rechts).

### Zwischenfazit:

**Nach Abschluss des AP2 standen eine Reihe von unterschiedlichen Trägermaterialien zur Verfügung. Ihre Eigenschaften unterscheiden sich vorwiegend in ihrer Porenweite bzw. im Anteil kleiner und größeren Porenweiten sowie in ihrer**

**Oberfläche.** Das Gesamtporenvolumen wurde konstant gehalten, so dass lediglich das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen durch die Einstellung variabler Porenweiten verändert wurde. Für weitere Versuche wurden insgesamt vier verschiedene Trägermaterialien ausgewählt. Zwei kommerziell erhältliche Kieselgele mit 15 und 8 nm Porendurchmesser. Ein Hybridmaterial welches sich durch ein bimodales Porensystem auszeichnet. Und schließlich Mikroglasskugeln aus porösem Glas mit zwei unterschiedlichen Porendurchmessern im Bereich von 30 und 120 nm.

## 2.3 Synthese und Modifizierung vorhandener Ankergruppen für die Anbindung auf dem Trägermaterialien / AP 3

a) Universität Potsdam

- Durchgeführte Arbeiten

Es wurden alle drei der ursprünglich anvisierten Ankergruppen in ausreichender Menge synthetisiert und charakterisiert.

- Erzielte Ergebnisse

Die Dithioether-Ankergruppe **1** für Palladium wurde in zwei Stufen ausgehend vom Benzenthiole synthetisiert (siehe Abbildung 6). Die Ausbeute für die erste Stufe betrug 85% und für die zweite Stufe 95%, was einer Gesamtausbeute von ca. 81% entspricht.

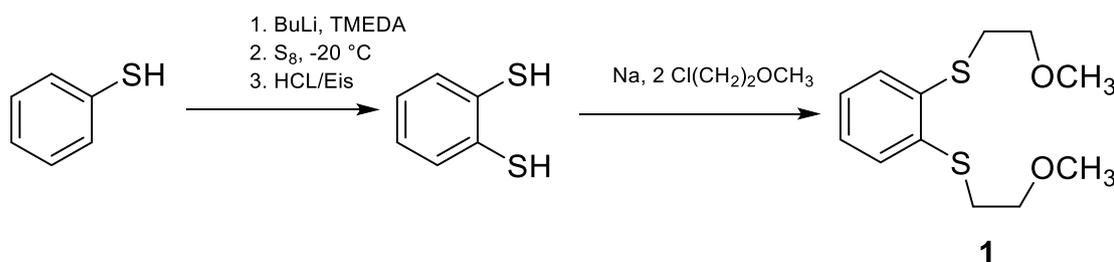
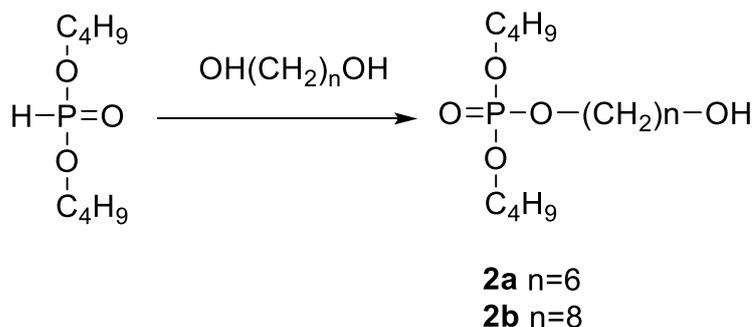
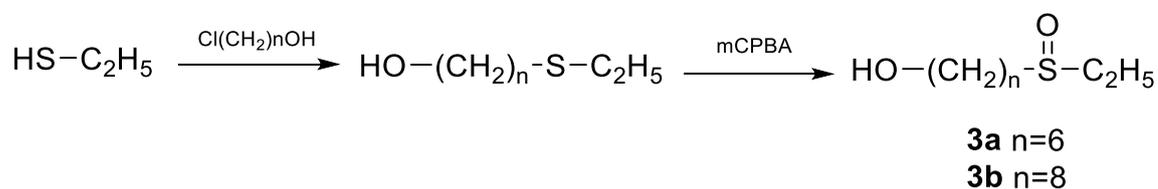


Abbildung 6 Syntheseroute für die Palladiumankergruppe (1).

Die Ausgangsverbindung für die Platin-Ankergruppe **2** wurde ausgehend vom Dibutylphosphit sowohl mit einem Hexamethylen- (**2a**) sowie mit einem Octamethylenspacer (**2b**) versehen (siehe Abbildung 7) und zum Phosphat umgesetzt. Die Syntheseausbeuten betragen dabei 75% bzw. 73%.

Abbildung 7 Syntheseroute für die mit verschiedenen Spacerlängen modifizierte Platinankergruppe **2**.

Die Sulfoxid-Ankergruppe **3** für Ruthenium wurde ausgehend von Ethanthiol in einer zweistufigen Reaktion dargestellt. Auch hier wurde die Spacerlänge durch Einführung einer Hexamethylen- bzw. Octamethyleneinheit variiert (siehe Abbildung 8). Die Ausbeute der ersten Stufe betrug 80% bzw. 75% und die der zweiten Stufe 75% bzw. 77%. Dies ergibt eine Gesamtausbeute von 60% für **3a** und von 58% für **3b**.

Abbildung 8 Syntheseroute für die mit verschiedenen Spacerlängen modifizierte Rutheniumankergruppe **3**.

Aufgrund einer Änderung der Immobilisierungsrouten (Verwendung von Glycidoxypropyltrimethoxysilan) waren Ankergruppen, die eine kürzere Kettenlänge aufweisen, vonnöten. Dies lag darin begründet, dass die ursprünglich avisierte Spacerlänge in den Poren der modifizierten Gläser beibehalten werden sollte.

Das für den finalen Immobilisierungsschritt benötigte Dibutyl-(2-hydroxyethyl)phosphat wurde durch die Umsetzung von Dibutylchlorophosphat mit Ethylenglykol unter Zusatz von 2,6-Lutidin erhalten (Abbildung 9). Der Ausgangsstoff für die Ru-Ankergruppe, das 2-(Ethylthio)ethanol, ist kommerziell erhältlich und wurde mit m-CPBA in das entsprechende Sulfoxid umgewandelt (Abbildung 10). Die Pd-Ankergruppe wird wie in Abbildung 11 dargestellt, über eine literaturbekannte Zwischenstufe erhalten.

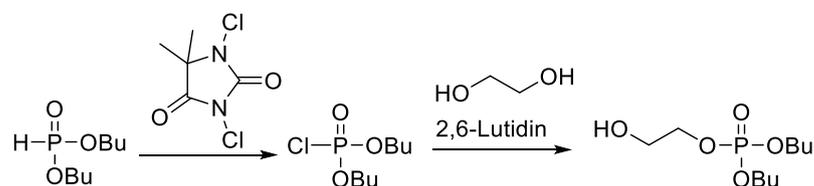


Abbildung 9 Syntheseweg für die Pt-Ankergruppe.

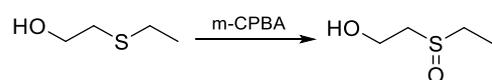


Abbildung 10 Syntheseweg für die Ru-Ankergruppe.

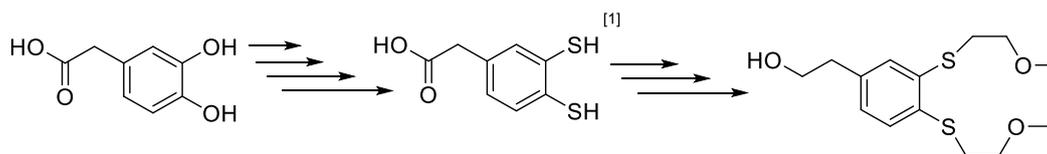


Abbildung 11 Syntheseweg für die Pd-Ankergruppe ([1] A. Mahendran *et al.*, *J. Org. Chem.* **2010**, 5599-5557).

## 2.4 Immobilisierung der Ankergruppen auf den Trägermaterialien / AP 4

- Durchgeführte Arbeiten

Zur Immobilisierung der Ankergruppe **1** wurde diese weiter modifiziert.

a) Universität Potsdam

- Erzielte Ergebnisse

Die ursprünglich anvisierte Syntheseroute mit der Ankergruppe **1** für Palladium erwies sich als problematisch, da die Vilsmeier-Formylierung nicht erfolgreich verlief. In einem ersten Versuch wurde zu einem Gemisch des aromatischen Dithioethers (**1**) und N-Methylformanilid Phosphorylchlorid hinzugefügt. Die Mischung wurde 2h auf 60°C erhitzt und anschließend mit Eiswasser und Natriumhydroxid aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde dann mit Natriumhydrogensulfit einer Reinigung durch die Bisulfitmethode unterzogen und schließlich durch Zersetzung des Addukts mit Schwefelsäure das (undefinierte) Endprodukt gewonnen.

In einem zweiten Versuch wurde mit Dimethylformamid (das sowohl als Reaktionspartner als auch als Lösemittel diente) anstelle des N-Methylformanilids gearbeitet und auf die Reinigung über das Bisulfitaddukt verzichtet. Stattdessen wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt. In beiden Fällen konnte jedoch nicht das gewünschte Produkt bzw. keine Carbonylgruppe am aromatischen Ring nachgewiesen werden.

Alternativ wurde deshalb angestrebt zunächst folgende Verbindung zu synthetisieren (Abbildung 12), um an diese erst im Nachgang die  $-(CH_2)_2OMe$ -Gruppe anzubringen.

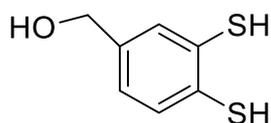


Abbildung 12 Geplante Zwischenstufe für die Immobilisierung der Ankergruppe **1**.

Abweichend von der ursprünglich avisierten Immobilisierungsrouten, bei der die verschiedenen selektiven Ankergruppen zunächst mit Spacern und einer Trialkoxysilangruppe versehen werden und die Anbindung an die Glasoberfläche erst im letzten Syntheseschritt erfolgt, hat sich im Zuge der Projektbearbeitung ein alternativer Weg als erfolgreicher heraus kristallisiert. Hierbei wurde zunächst das 3-Glycidoxy-

propyltrimethoxysilan auf das Glas aufgebracht (Abbildung 13). Da eine kleinere Gruppe effektiver an der Oberfläche gebunden wird, sollten größere Bedeckungsgrade erzielt werden. Zudem sollten dadurch eine festere Bindung erreicht werden, weil die Wahrscheinlichkeit, dass drei Si-O- Bindungen zur Oberfläche geknüpft werden höher ist. Im nächsten Schritt sollten dann die mit Hydroxylgruppen versehenen modifizierten Ankergruppen an die Gläser gebunden werden.

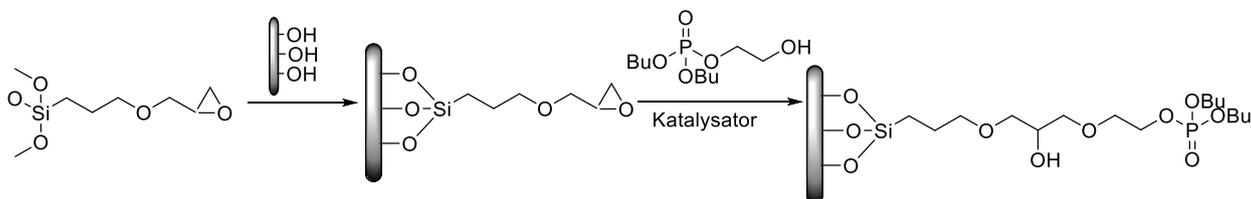


Abbildung 13 Alternative Immobilisierungsrouten der Ankergruppen, beispielhaft dargestellt für die Pt-Ankergruppe.

Aufgrund seines relativ großen Porendurchmessers ( $D_P = 30 \text{ nm}$ ) wurde zunächst das vom INC bereitgestellte  $\text{PGK}_{30}$  als Glasmaterial verwendet. Ausgehend von dessen BET-Oberfläche ( $85 \text{ m}^2/\text{g}$ ) wurde berechnet, dass für das modifizierte Glasmaterial eine Beladung von ein bis zwei funktionellen Gruppen pro  $\text{nm}^2$  angestrebt werden sollte, was in etwa  $0,3 \text{ mmol/g}$  Glas entspricht. Im Folgenden wurde eine Reihe von Ansätzen mit variierenden Parametern (Vorbereitung des Glasmaterials, Verhältnis Glycidoxypropyltrimethoxysilan :  $\text{PGK}_{30}$ , Lösemittel) durchgeführt (Tabelle 2), deren Ziel es war, die optimalen Bedingungen für eine möglichst hohe Beladung in den Poren zu finden. Dabei wurde Ansatz 4 analog zu einer Synthesevorschrift des INC, mit welcher dort Amingruppen an Glasmaterialien immobilisiert wurden, durchgeführt.

Tabelle 2 Ansätze zur Immobilisierung von Glycidoxypropyltrimethoxysilan auf  $\text{PGK}_{30}$ .

Ansatz	Silan : $\text{PGK}_{30}$ (mmol/g)	Vorbereitung $\text{PGK}_{30}$	Lösemittel
1	13.6	Trocknen: $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ , $p = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$	getrocknetes Toluol
2	0.3	Trocknen: $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ , $p = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$	Toluol
3	13.6	Trocknen: $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ , $p = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$	Toluol
4	0.3	Reinigung: verd. $\text{HNO}_3$ , □; Rehydroxylierung: $\text{H}_2\text{O}$ , $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$ ; Trocknen: $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$	EtOH/ $\text{H}_2\text{O}$
5	13.6	Reinigung: verd. $\text{HNO}_3$ , □; Rehydroxylierung: $\text{H}_2\text{O}$ , $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$ ; Trocknen: $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$	Toluol
6	13.6	Anätzen: $0.5 \text{ M NaOH}$	Toluol

Die oben beschriebene Titration der Epoxidgruppen zeigte, dass die Anbindung des Glycidoxypropyltrimethoxysilans an das  $\text{PGK}_{30}$  scheinbar nur bei Ansatz 6 erfolgreich verlaufen war. Allerdings zeichnete sich auch ab, dass eine einfache Titration nicht ausreichend ist, die Beladung der porösen Gläser zuverlässig zu bestimmen, weshalb später auch die TGA und die Elementaranalyse herangezogen wurden

Hier kam es zu unerwarteten Schwierigkeiten und Verzögerungen, sodass lange Zeit kein Material mit den gewünschten Eigenschaften vorlag. Folgende Syntheserouten wurden ausgetestet.

*a) Anbindung von Glycidoxypropyltrimethoxysilan (GPS) an die Glasmaterialien*

Unter Variation einer großen Anzahl von Parametern wurde ausgehend von PGK<sub>30</sub>, das vom INC bereitgestellt wurde, eine Reihe von modifizierten Glasmaterialien hergestellt. Dabei wurde eine große Anzahl an Parametern variiert: So wurde das PGK<sub>30</sub> auf verschiedenen Wegen vorbehandelt, um die Oberfläche anzuätzen. Des Weiteren wurde sowohl im wasserfreien als auch im wässrigen Milieu gearbeitet, was, zu unterschiedlichen Reaktionswegen führt. Hinzu kam im wässrigen Milieu der Einsatz eines Puffers um die Kondensationsreaktion zwischen den Trisilanolgruppen zu behindern. Auch eine Variation des Silan:Glas-Verhältnisses, der Temperatur und der Reaktionszeit wurde vorgenommen. Zudem wurden zusätzliche Maßnahmen, um das GPS in die Poren zu transportieren, ergriffen (Ultraschall, Sekurieren, Arbeiten bei erhöhtem Druck durch direktes verschließen des Kolbens) sowie die Nachbehandlung variiert (Trocknung bei erhöhter und bei Raumtemperatur). Leider zeigte sich bei der anschließenden Analyse (Elementaranalyse, Thermogravimetrie, Titration) dieser Materialien, dass ein Großteil für eine weitere Modifizierung nicht brauchbar war.

*b) Anbindung der Sulfoxid-Ankergruppe an das GPS-modifizierte Glas*

Der Vorläufer 2-(Ethylsulfinyl)ethanol für die Sulfoxidankergruppe (für die Extraktion von Ru) wurde mit einem GPS-modifiziertem Glas zur Reaktion gebracht (Abbildung 14).

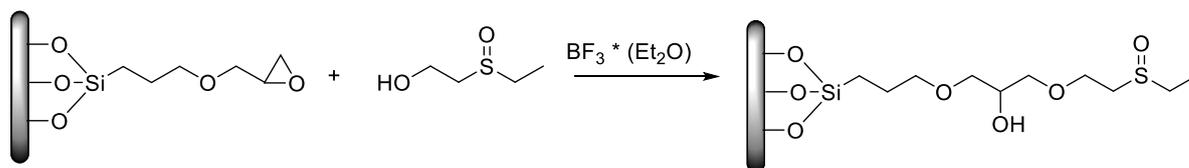


Abbildung 14 Anbindung der Sulfoxidankergruppe an das GPS-modifizierte Glasmaterial.

Anschließend wurde die Probe in der Mikrowelle aufgeschlossen und der S-Gehalt mittels ICP OES bestimmt. Es ergab sich ein sehr geringer Wert, der daraufhin deutet, dass die gewünschte Reaktion nicht oder kaum abgelaufen ist. Ein erster Extraktionsversuch mit Pt(IV) in 3 M HCl, das ebenso wie Ru(IV) an die im sauren Milieu protoniert vorliegende Sulfoxidgruppe binden kann, ergab auch nach 24 h Reaktionszeit keine Veränderung des Pt(IV)-Gehalts der Ausgangslösung. Demzufolge ist dieses Material für die avisierte Aufgabenstellung nicht geeignet.

Da die unter a) und b) beschriebenen Syntheserouten nicht weiter führten, wurde wiederum eine schrittweise Modifizierung der Ankergruppen ins Auge gefasst, bei der im letzten Schritt vor der Anbindung an das Glas eine Hydrosilylierung erfolgt.

*c) Modifizierung der Pd-Ankergruppe ausgehend vom 1,2-Bis(2-methoxyethylthio)-benzen*

Abbildung 15 zeigt die geplante Syntheseroute für die Pd-Ankergruppe. Die Bromierung des aromatischen Rings verlief erfolgreich. Allerdings gelang die anschließende Umwandlung zur Allylgruppe nicht.

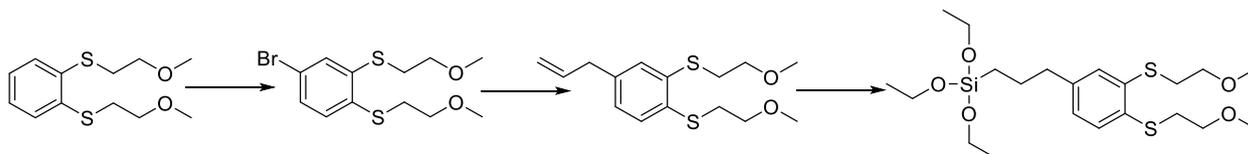


Abbildung 15 Anvisierte Syntheseroute für die schrittweise Modifizierung der Pd-Ankergruppe.

*d) Modifizierung der Palladiumankergruppe ausgehend vom 2-Methoxy-4-(2-propenyl)phenol*

Als nächstes wurde versucht die selektive Ankergruppe ausgehend vom 2-Methoxy-4-(2-propenyl)phenol, in dem die Allylgruppe schon eingeführt ist, aufzubauen (Abbildung 16). Hier gelang allerdings schon die erste Stufe nicht.

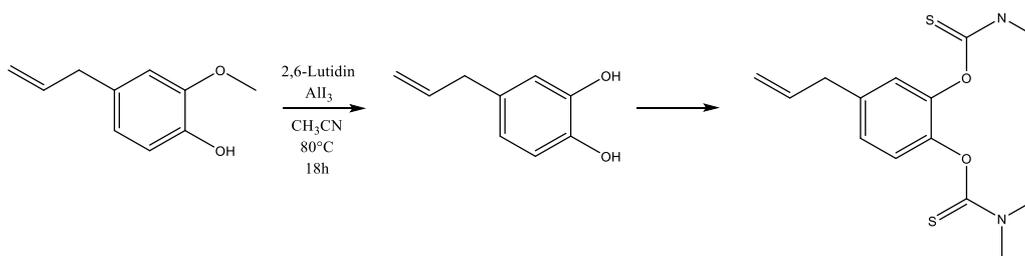


Abbildung 16 Anvisierte Syntheseroute für die schrittweise Modifizierung der Pd-Ankergruppe.

*e) Modifizierung der Palladiumankergruppe ausgehend von 3,4-Dihydroxyphenyllessigsäure*

In einer weiteren alternativen Syntheseroute zu c) wurde eine immobilisierungsfähige modifizierte Pd-Ankergruppe erhalten (Abbildung 17). Im Gegensatz zu Route c) ist hier noch ein Ethersauerstoff direkt neben der Allylgruppe enthalten. Allerdings scheiterte im nächsten Schritt die Hydrosilylierung, die mit Karstedt-Katalysator in trockenem Toluol durchgeführt wurde. Es wird vermutet, dass die Schwefelatome die katalytische Wirkung des Platinkatalysators unterbinden.

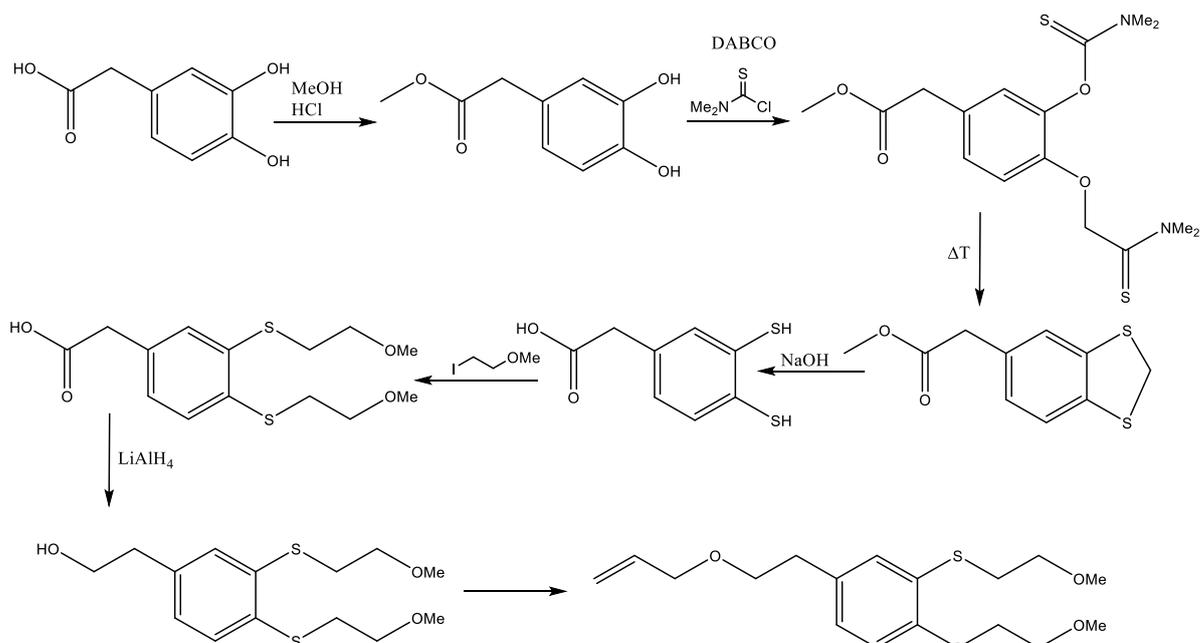


Abbildung 17 Durchgeführte alternative Syntheseroute für die Modifizierung der der Pd- Ankergruppe.

**Modifizierung der Pd-Ankergruppe ausgehend von 4,5-Dichlorbenzen-1,2-dicarboxylsäure**  
 Auch der Aufbau einer immobilisierungsfähigen Pd-Ankergruppe ausgehend von der 4,5-Dichlorbenzen-1,2-dicarboxylsäure war nicht erfolgreich. Die Synthese scheiterte in der vierten Stufe bei der basischen Hydrolyse der Imidgruppe. Auch eine Variation des Restes und eine Hydrozinyloxylierung mit anschließender Basezugabe brachten keinen Erfolg. Die entstehenden Verbindungen enthielten immer nur einen Carbonsäurerest statt der gewünschten zwei.

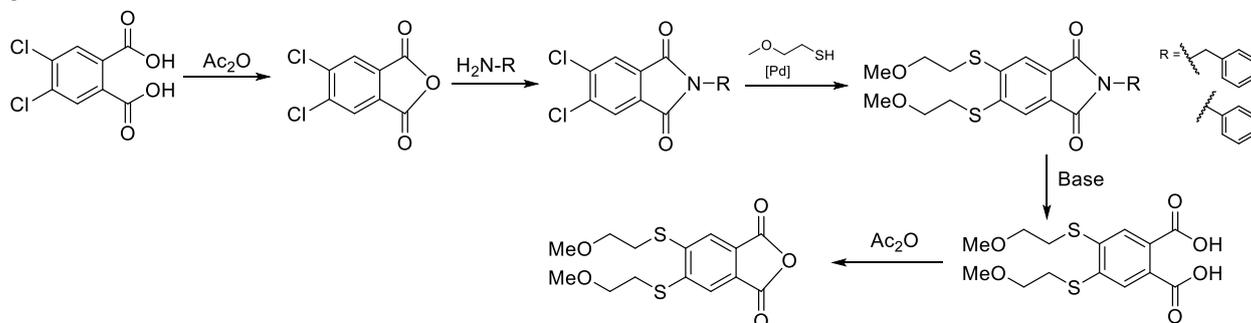


Abbildung 18 Alternative Syntheseroute für die Modifizierung der der Pd-Ankergruppe.

**f) Modifizierung der Pt-Ankergruppe ausgehend von Dibutylchlorophosphat**

Die Umsetzung des Dibutylchlorophosphats mit Ethylenglykol in 2,6-Lutidin (Abbildung 19) hat nicht funktioniert. Die Hydroxylgruppe sollte im Anschluss mit einem Trialkoxysilan zur Reaktion gebracht werden, wodurch wiederum eine Immobilisierung der Ankergruppe auf den Glasmaterialien vom INC ermöglicht würde.

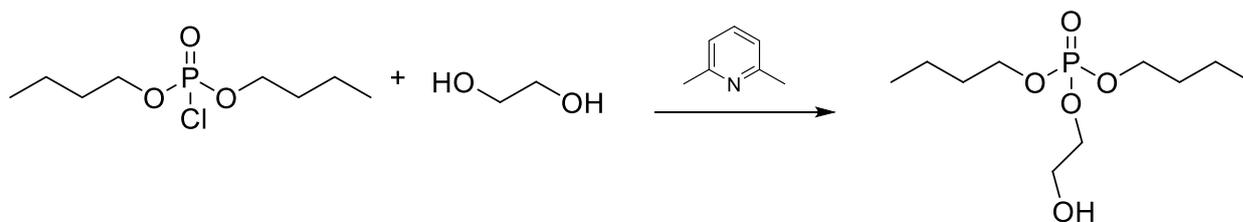


Abbildung 19 Syntheseroute für die Modifizierung der Pt-Ankergruppe.

Da die oben beschriebenen Wege nicht zum Erfolg führten, weil entweder die Syntheserouten nicht bis zur angedachten Endstufe realisiert werden konnten oder die Materialien nicht die gewünschten Extraktionsausbeuten aufwiesen, wurde eine weitere Alternative ins Auge gefasst (siehe h-j). Hierbei wurden die Ankergruppen (mit jeweils einer Phosphat-, Sulfoxid, oder Thioethergruppe) mittels drei Methylgruppen an eine Methoxy- bzw. Ethoxysilangruppe geknüpft.

*g) Darstellung der mit einer Phosphatankergruppe modifizierten Gläser (4-7)*

Es wurden vier verschiedene phosphathaltige modifizierte Glasmaterialien **4-7** synthetisiert (siehe Tabelle 3). Dazu wurde zunächst Diethyl-3-triethoxysilylpropylphosphonat aus (3-Chloropropyl)triethoxysilan und Triethylphosphit mit einer Ausbeute von 70 % aus dargestellt. Anschließend wurde das Diethyl-3-triethoxysilylpropylphosphonat auf je zwei verschiedenen Wegen mit den vom INC zur Verfügung PGK<sub>30</sub> und Silikagel 60 (= KG<sub>60</sub>) zur Reaktion gebracht wurde (Abb. 1). Die beiden Glasmaterialien unterscheiden sich merklich in der BET-Oberfläche (PGK<sub>30</sub>: 85 m<sup>2</sup>/g, KG<sub>60</sub>: 524 m<sup>2</sup>/g) und im Porendurchmesser (PGK<sub>30</sub>: 30 nm, KG<sub>60</sub>: 8 nm) und wurden exemplarisch ausgewählt, um bei der Suche nach dem optimalen Verhältnis zwischen der Beladung der Trägermaterialien und dem Stofftransport innerhalb der Poren eine große Untersuchungsbandbreite abzudecken.

Tabelle 3 Überblick über modifizierte Glasmaterialien **4-7**.

	Eingesetztes Glasmaterial	
	PGK <sub>30</sub>	KG <sub>60</sub>
Syntheseroute A	<b>4</b>	<b>6</b>
Syntheseroute B	<b>5</b>	<b>7</b>

Die Anbindung erfolgte einerseits analog zu einer vom INC etablierten Vorschrift in einem Methanol:Wasser-Gemisch (Route A) und andererseits in trockenem Toluol (Route B). Dabei variierte auch das Verhältnis von eingesetztem Diethyl-3-triethoxysilylpropylphosphonat zum jeweiligen Glasmaterial – während bei Route A 300 µl pro Gramm Glas eingesetzt wurden, waren bei Route B 3 ml pro Gramm Glas.

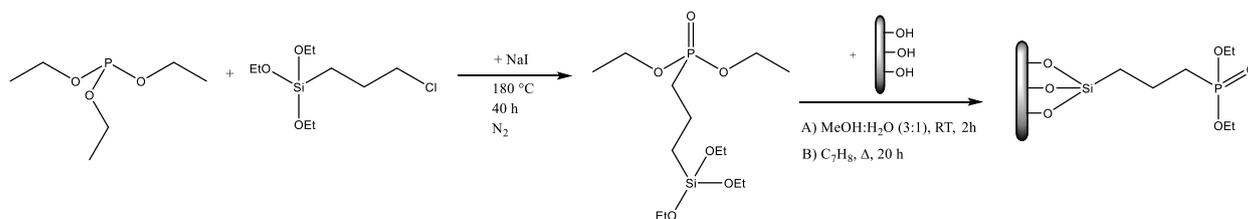


Abbildung 20 Immobilisierungsreaktion für die phosphathaltigen Glasmaterialien 4-7.

### h) Darstellung der mit einer Sulfoxidankergruppe modifizierten Gläser (8-9)

Ausgehend vom 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan wurde zunächst der entsprechende Methylthioether synthetisiert, welcher anschließend zum Sulfoxid oxidiert wurde (Abb. 21). Dieser wurde dann analog zu Route A der Reihe 4-7 auf zwei verschiedenen Glasmaterialien immobilisiert, wodurch **8** (Trägermaterial PGK<sub>30</sub>) und **9** (Trägermaterial KG<sub>60</sub>) erhalten wurden.

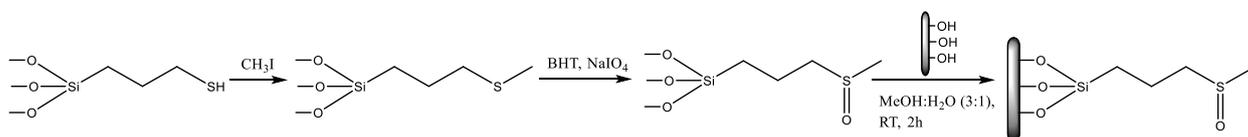


Abbildung 21 Immobilisierungsreaktion für die sulfoxidhaltigen Glasmaterialien 8 und 9.

## 2.5 Charakterisierung der immobilisierten Materialien / AP 5

a) Institut für Nichtklassische Chemie e.V.

Das Arbeitspaket 5 dient der Charakterisierung der immobilisierten Trägermaterialien. Erste Vorversuche zur Immobilisierung von Ankergruppen wurden nach den Recherchen aus AP1 umgesetzt. Als Standard wurde 3-Chloropropyltrimethoxysilan verwendet, welches als Ausgangsmodifizierung für die Anbindung auf dem porösen Trägermaterial dienen soll und es wurde Mercaptopropylsilan als Aktivkomponente immobilisiert um Vorversuche zur Edelmetalladsorption durchführen zu können. Es wurden zu den geplanten Charakterisierungstechniken wie  $\text{N}_2$ -Sorptions und Hg-Porosimetrie zur Texturanalytik ebenso Partikelgrößenverteilungen erfasst. Zudem wurden alternative Techniken wie Thermogravimetrie-Massenspektrometrie (TG-MS) speziell für die Analytik der Modifizierung erprobt.

- Erzielte Ergebnisse

In einem ersten Schritt wurde 3-Chloropropyltrimethoxysilan erfolgreich an die Oberfläche eines porösen Materials angebinden. Die Charakterisierung mittels TG/ DTA gekoppelt mit einem Massenspektrometer zeigt (vgl. Abbildung 22), dass die Anbindung des Silans auf der Oberfläche stattgefunden hat.

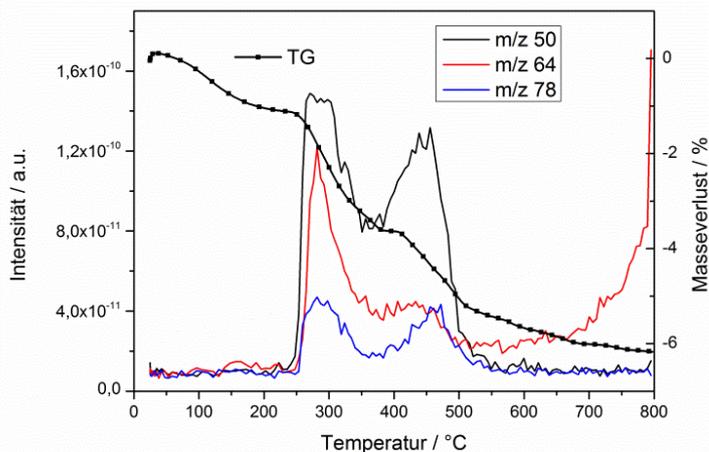


Abbildung 22 Prozentualer Masseverlust einer mit 3-Chlorpropyltrimethoxysilan funktionalisierten Probe mit den Ergebnissen der Massenspektrometrie zum Nachweis, dass die Funktionalisierung auf der Oberfläche angebunden wurde.

Neben den bereits etablierten und verwendeten Charakterisierungstechniken wie  $N_2$ -Sorption, Hg-Porosimetrie zur Texturanalytik sowie der Partikelgrößenanalytik und den alternativen Techniken wie Thermogravimetrie-Massenspektrometrie (TG-MS) speziell für die Analytik der Modifizierung wurde eine Methode zur Erfassung der freizugänglichen Oberflächenfunktionalitäten auf dem Trägermaterial entwickelt. Diese dienen der Ermittlung einer möglichen Beladung mit den jeweiligen Liganden in Abhängigkeit von Porenweite und Oberfläche des Trägermaterials.

Vorversuche zur Bestimmung von Adsorptionskapazitäten verschiedener silikatischer Träger wurden mit dem kommerziell erhältlichen Mercaptopropylsilan durchgeführt. Als Träger wurde ein Silikagel (KG) mit einem Porendurchmesser von 15 nm und einer spezifischen Oberfläche von  $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , ein poröses Glas (PGK) mit einem Porendurchmesser von 30 nm und einer spezifischen Oberfläche von  $60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  sowie ein MCM-41 (PGK-T, Porendurchmesser von ca. 4 nm) mit einer spezifischen Oberfläche von  $1050 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  verwendet. Als Modellschubstanz kam Mercaptopropylsilan zum Einsatz, welches durch seine SH-Gruppe sehr reaktiv gegenüber verschiedenen Metallen ist. Die verschiedenen Träger wurden mit 250 (z.B. PGK-R-SH25), 500 (z.B. PGK-R-SH50), 750 (z.B. PGK-R-SH75) und  $1000 \mu\text{l g}^{-1}$  (z.B. PGK-R-SH100) Silan funktionalisiert. Nach der Funktionalisierung des Materials wurden verschiedene Charakterisierungsmethoden angewendet, um den Gesamtschwefelgehalt und die Anzahl an freien SH-Gruppen zu bestimmen. Die absolute Bestimmung des Schwefelgehalts wurde mittels ICP-OES und Thermogravimetrie durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7 zu sehen. Beide Methoden zeigen die gleichen Tendenzen, bezogen auf die Menge an Schwefel (ICP) bzw. Gesamtmasseverlust (TG). Die Differenz der Absolutwerte ergibt sich daher, dass über die Thermogravimetrie auch der Anteil an Kohlenwasserstoffen mitbestimmt wird.

Anhand der Ergebnisse kann man davon ausgehen, dass die Kapazitäten zur Adsorption von Metallen für das MCM-41 am höchsten sein sollten, da dieses Material den höchsten Gehalt an Schwefel besitzt. Die Bestimmung der reaktiven SH-Gruppen wurde mittels Flüssigphasensorption aus einer 2 M Silbernitratlösung bestimmt. Dafür wurde die Konzentration der Lösung vor und nach dem Adsorptionstest bestimmt und die Werte als relative Konzentration  $c/c_0$  aufgetragen. Zuerst wurde wie in Abbildung 23 dargestellt die

Zeit bestimmt, die zur Ausbildung eines Sorptionsgleichgewichts notwendig ist. Aufgrund der erhaltenen Ergebnisse wurde die Versuchslänge auf 48 h festgelegt.

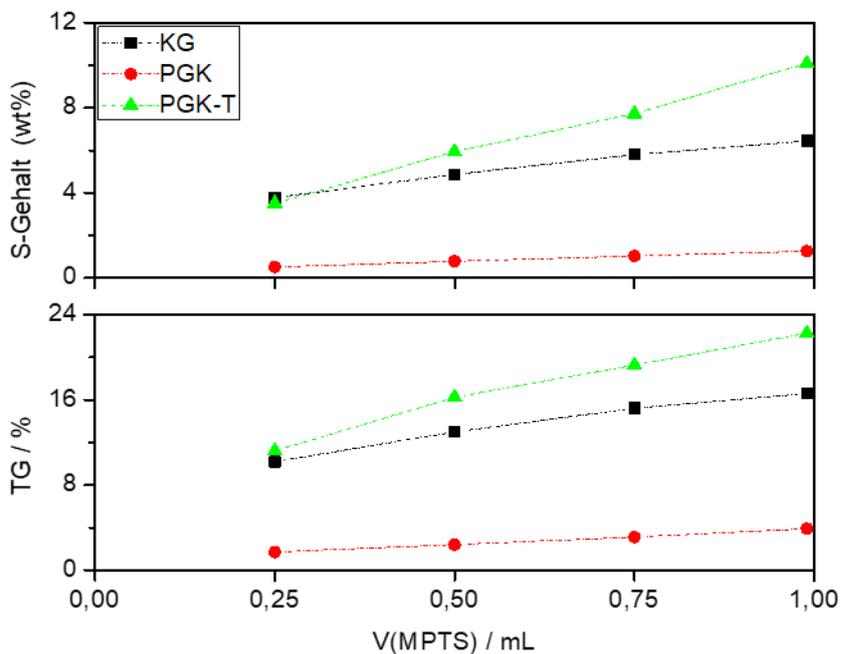


Abbildung 23 Vergleich zwischen dem Schwefelgehalt aus der ICP-OES und dem Masseverlust aus der Thermogravimetrie zwischen 200- 800°C.

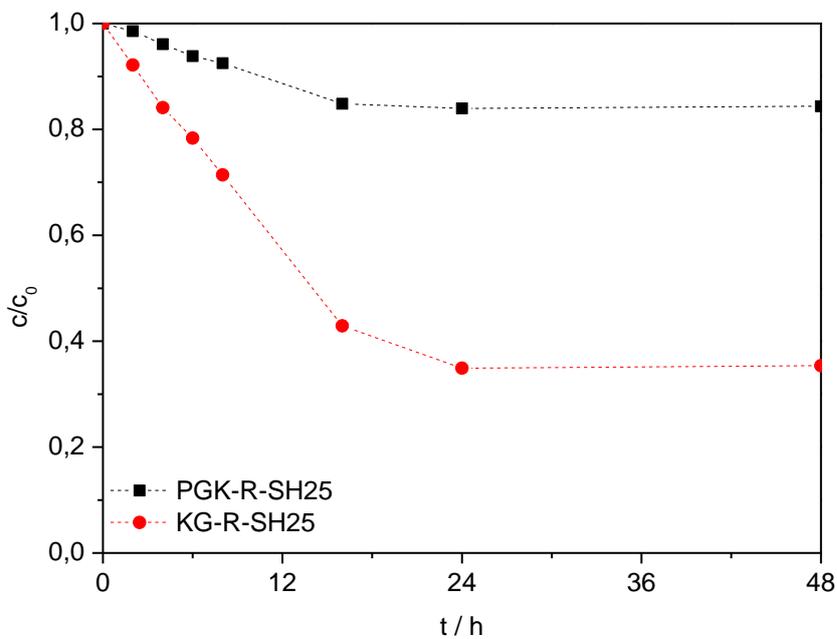


Abbildung 24 Zeitlicher Verlauf der Beladung, Bestimmung des Adsorptionsgleichgewichtes nach der Zeit.

Nach der Synthese wurden 50, 100, 150, 200, 250, 300 und 400 mg der jeweiligen Proben zur Aufnahme einer Sorptionsisotherme verwendet (Abbildung 25). Die Ergebnisse zeigen, dass das poröse Glas mit der geringsten Oberfläche und dem geringsten Absolutgehalt an Schwefel erwartungsgemäß die niedrigsten Adsorptionskapazitäten zeigt. Wie in Tabelle 4 abzulesen ist, wird der Silberanteil im Verhältnis zum Schwefel mit der Menge an Silan auf der Oberfläche immer kleiner. Das zeigt, dass eine Polymerisierungsreaktion abläuft und damit eine Blockierung der aktiven Zentren einhergeht. Während mit einer SH-Gruppendichte von 3 SH nm<sup>-2</sup> etwa 2,1 Moleküle Silber gebunden werden können, wird bei einer Dichte von 9 SH nm<sup>-2</sup> nur noch 1,2 Moleküle Silber gebunden. Bei freier Zugänglichkeit sollte man aufgrund der Strukturformel von Ag<sub>2</sub>S einen Wert von zwei Molekülen Silber pro Molekül Schwefel erwarten. Somit bewegt sich die absolute Menge an adsorbiertem Silber zwischen 0,35 und 0,5 mmol. Das Binden von möglichst vielen SH-Gruppen auf dem porösen Glas zeigt keinen essentiellen Vorteil für die Zugänglichkeit der SH-Gruppen. Dadurch kann davon ausgegangen werden, dass die spezifische Oberfläche des Glases mit 3 funktionellen Gruppen pro nm<sup>2</sup> vollständig abgedeckt ist und eine Erhöhung der funktionellen Gruppen zur Polymerisierung des Silans führt, was die Zugänglichkeit behindert.

Trotz der höchsten Beladung mit Schwefel binden bei den MCM-41-Materialien nur maximal 2,5 Moleküle pro nm<sup>2</sup>, aufgrund des Krümmungsradius der 4 nm großen Poren stehen weniger OH-Gruppen zur Verfügung und die sterische Hinderung nimmt zu.

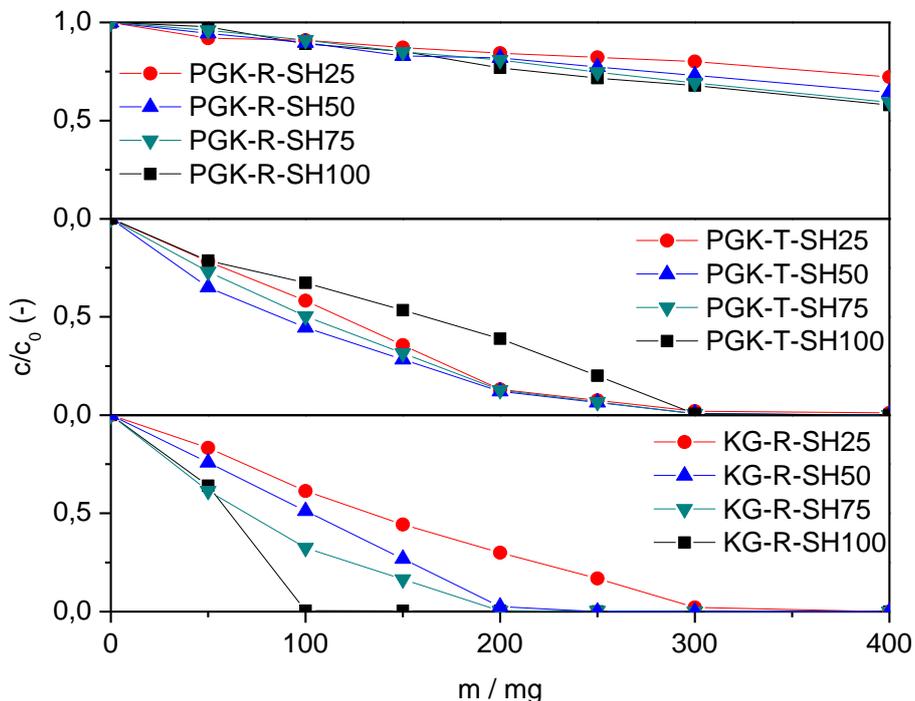


Abbildung 25 Veränderung der Konzentration der AgNO<sub>3</sub>-Lösung bei verschiedenen Probeeinwaagen.

Tabelle 4 Ergebnisse der Silbersorption zur Quantifizierung der frei zugänglichen funktionellen Gruppen.

	SH / mmol g <sup>-1</sup>	Effizienz* / %	SH / nm <sup>2</sup>	Ag / mg g <sup>-1</sup>	Ag / mmol - <sup>1</sup> g	n(Ag)/ n(S)
PGK-SH25	0,17	13	3,83	36,6	0,35	2,09
PGK-SH50	0,25	10	5,79	49,2	0,46	1,86
PGK-SH75	0,34	9	7,78	47,1	0,44	1,32
PGK-SH100	0,41	8	9,49	47,0	0,50	1,22
KG-25	1,32	104	3,06	173,8	1,64	1,24
KG-50	1,76	69	4,08	268,6	2,53	1,44
KG-75	2,18	57	5,04	399,1	3,76	1,73
KG-100	2,43	48	5,63	474,5	4,48	1,84
MCM41-SH25	1,22	96	0,73	229,3	2,16	1,77
MCM41-T-SH50	2,21	87	1,32	288,3	2,72	1,23
MCM41-T-SH75	3,01	79	1,80	270,9	2,56	0,85
MCM41-T-SH100	4,17	82	2,49	210,6	1,99	0,48

\*Menge des angebondenen Silan im Vergleich zur angebotenen Menge während der Reaktion.

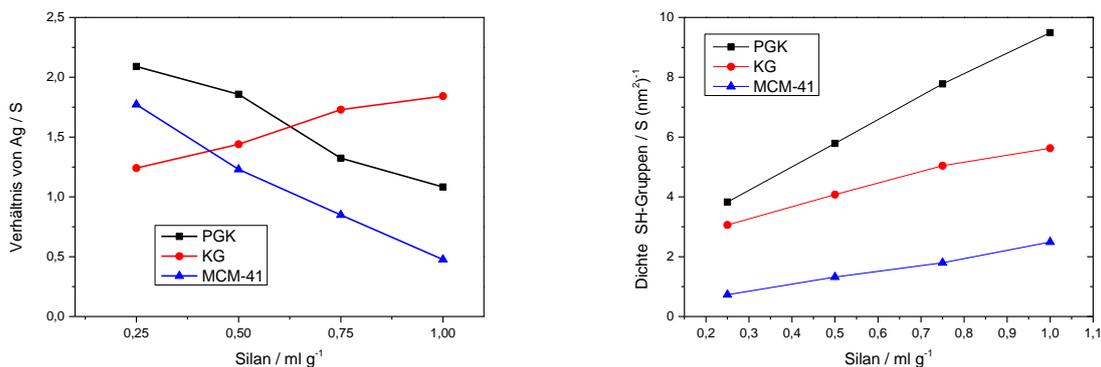


Abbildung 26 Menge an adsorbiertem Silber im Verhältnis zum Schwefelgehalt der Probe (links) und Anzahl der funktionellen Gruppen bezogen auf die Oberfläche des Ausgangsmaterials (rechts).

## b) Universität Potsdam

Von der Verbindung **3b** wurden dem INC 0,5 g für Immobilisierungsversuche zur Verfügung gestellt. Darüber hinaus konnten bislang keine Versuche zur Immobilisierung erfolgen, da die vorausgehenden Arbeiten in 1.4 nicht wie geplant verliefen.

Die funktionalisierten Glasmaterialien wurden mittels einer titrimetrischen Bestimmung der Epoxidgruppen charakterisiert. Diese reagieren mit indirekt aus Perchlorsäure und Tetraethylenammoniumbromid gewonnenem Bromwasserstoff. Zusätzlich werden die

Elementaranalysen (C- und H-Gehalt) und thermogravimetrische (TG) Analysen durchgeführt. Hier liegen aktuell aber noch nicht alle Ergebnisse vor.

Tabelle 5 Gehalt der mittels Titration bestimmten Epoxidgruppen sowie der daraus berechnete Kohlenstoffgehalt.

Ansatz	% Epoxidgruppe	% C
1	0,95	1,60
2	0,98	1,64
3	0,95	1,59
4	0,93	1,56
5	0,98	1,65
6	1,94	3,25

Für das nach Ansatz 1 funktionalisierte PGK<sub>30</sub> wurde mittels Titration ein Epoxidgruppengehalt von 0,95% bestimmt, was umgerechnet auf die gesamte eingebrachte funktionelle Gruppe C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Si einem Kohlenstoffgehalt von 1,60% entspräche. Verglichen dazu liefert die Elementaranalyse einen Kohlenstoffgehalt von 2,47% und einen Wasserstoffgehalt von 2,52%. Dies legt nahe, dass nicht alle der eingebrachten C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Si-Gruppen zugänglich sind, bzw. es zu unerwünschten Nebenreaktionen gekommen ist. Denkbar wären beispielsweise Kondensationsreaktionen von Silanolgruppen, die aus dem Glas stammen aber auch durch Hydrolyse der Alkoxysilangruppen entstehen können, mit den Epoxidgruppen.

Durch Veränderung der Reaktionsbedingungen (siehe Tabelle 2 in 1.4.) sollten solche unerwünschten Reaktionsverläufe minimiert werden. Allerdings zeigte sich, dass die mittels Ansatz 2-5 synthetisierten Materialien ähnlich niedrige Epoxidgehalte wie Ansatz 1 aufweisen. Eine Blindtitration ohne modifiziertes Glasmaterial lieferte zudem einen zur Titration der Ansätze 1-5 analogen Verbrauch an Perchlorsäure (0,2 ml), was für diese Ansätze auf reale Epoxidgruppengehalte von 0% schließen lässt. Lediglich Ansatz 6, bei dem das Glas vorab mit NaOH angeätzt wurde, sticht deutlich aus dieser Reihe heraus. Der Perchlorsäureverbrauch – und somit auch der ermittelte Epoxidgruppengehalt – ist für dieses Material doppelt so hoch wie bei den anderen. Um dieses Resultat zu bestätigen werden derzeit Elementar- und TG-Analysen durchgeführt. Denkbar ist es aber auch, dass die Übertragung der Titrationsvorschrift, die in der Literatur für die Epoxidgruppenbestimmung von in Dichlormethan gelösten Harzen genutzt wird (Standard Test Method for Epoxy Content of Epoxy Resins, D 1652-04, ASTM International), auf feste, poröse Stoffe nicht fehlerfrei funktioniert und zu niedrige Ergebnisse liefert. Deshalb wird als Nächstes eine Variante getestet, bei der Perchlorsäure im Überschuss zugegeben und mit Natronlauge rücktitriert wird.

Um den Gehalt an immobilisierten Ankergruppen (AG) zu bestimmen, wurden die Phosphat-Materialien **4-7** einerseits mit einer Mischung aus HF, HNO<sub>3</sub> und HClO<sub>4</sub> aufgeschlossen und ihr Phosphorgehalt mittels ICP OES ermittelt. Andererseits erfolgte mittels Elementaranalyse die Bestimmung des Kohlenstoffgehalts. Tabelle 6 stellt die dadurch für die Phosphat-Reihe erhaltenen jeweiligen beiden Ankergruppengehalte einander gegenüber, die unter der Annahme berechnet wurden, dass jedes Mol immobilisierte

Ankergruppe ein Mol Phosphor- und 7 Mol Kohlenstoffatome aufweist. Die Werte stimmen größtenteils gut überein. Lediglich beim Material **7** gibt es eine größere Abweichung, die sich damit erklären lässt, dass eventuell nicht alle drei Ethoxygruppen des Silans mit der Glasoberfläche reagiert haben, wodurch sich ein höherer Kohlenstoffgehalt der immobilisierten Ankergruppe ergäbe. Beim Vergleich der verschiedenen Materialien untereinander, fällt auf, dass sich bei den durch Route A gewonnenen Glasmaterialien der große Unterschied in der BET-Oberfläche zwischen PGK30 und KG60 nicht im gleichen Maße in den Ankergruppengehalten widerspiegelt. Zwischen den Materialien **5** und **7** gibt es hingegen größere Unterschiede. Diese wurden mit einem großen Überschuss an Diethyl-3-triethoxysilylpropylphosphonat synthetisiert und enthalten beide auch deutlich mehr immobilisierte Ankergruppen als die äquivalenten Materialien der Route A.

Tabelle 6 Gegenüberstellung der aus dem Phosphor- und dem Kohlenstoffgehalt errechneten Gehalte an immobilisierten AG pro Gramm Glasmaterial der Reihe POET.

	mmol/g AG	
	ICP OES (P-Gehalt)	Elementaranalyse (C-Gehalt)
<b>4</b>	0.27	0.24
<b>5</b>	0.42	0.42
<b>6</b>	0.30	0.36
<b>7</b>	1.06	1.21

Die OES-Bestimmung des Schwefelgehalts der Sulfoxid-Materialien **8** und **9** (Tabelle 7) zeigt, dass der Gehalt an Ankergruppen, die pro Gramm Glasmaterial immobilisiert werden konnten, ähnlich hoch ist wie bei den entsprechenden Materialien der Phosphat-Materialien **4-7**.

Tabelle 7 Aus dem Phosphorgehalt errechnete Gehalte an immobilisierten AG pro Gramm Glasmaterial der Sulfoxid-Reihe.

Material	Trägermaterial	mmol/g AG
<b>8</b>	PGK <sub>30</sub>	0,22
<b>9</b>	KG <sub>60</sub>	0,37

Die Arbeiten im Rahmen des AP5 wurden abgeschlossen, begleiteten allerdings den weiteren Projektzeitraum. Dies umfasste vor allem die Charakterisierungsmethoden optimierter und modifizierter Materialien an, welche im AP6, AP7 und AP8 verwendet wurden und beinhaltete die Erfassung der vorhandenen Metallgehalte vor und nach Extraktion sowie nach Rückgewinnung der Festphasenextraktionsmittel. Die Arbeiten wurde in gemeinsamer Kooperation durchgeführt und bezogen sich vorwiegend auf Methoden der Texturanalytik/Porenanalyse, der ICP-OES, der AAS sowie REM-EDX.

## 2.6 Tests unter Laborbedingungen (Batch-Betrieb) / AP 6

a) Institut für Nichtklassische Chemie e.V.

- Durchgeführte Arbeiten

Es wurden weitere Untersuchungen zur Beladung funktionalisierter Materialien durchgeführt.

- Erzielte Ergebnisse

Neben den Betrachtungen zum Sorptionsgleichgewicht in AP 5 wurden weitere Versuche an kleinen Schüttbetten (Festphase) durchgeführt. Wie bereits unter 1.3 erwähnt, geben die Untersuchungen im Rahmender Gleichgewichtsbetrachtungen bereits Hinweise auf Unterschiede in Beladung als auch in der Sorptionskinetik. Diese Voruntersuchungen zeigen, dass Porengrößen im Bereich von 6-10 nm (Kieselgel KG60) eine gute Zugänglichkeit und Kapazität und somit sehr gute Ergebnisse bei der Extraktion von Palladium aus der wässrigen Lösung aufweisen. Während ein MCM-41-Material mit eindimensionalen Kanälen vom Durchmesser 4 nm Stofftransportlimitierungen aufweisen, konnte mit größeren Porenweiten (ca. 15 nm) aufgrund der kleineren spezifischen Oberfläche eine geringere Kapazität pro Gramm an Festphasenextraktionsmittel erreicht werden.

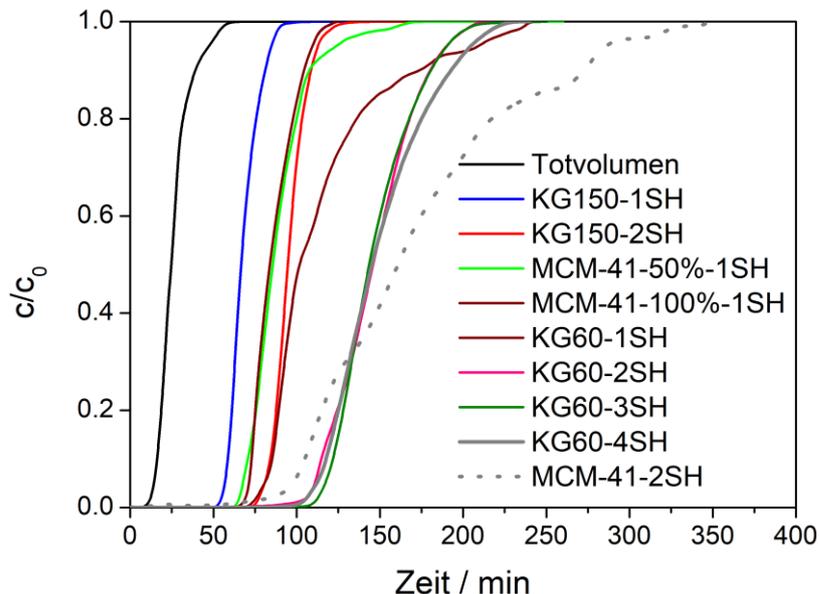


Abbildung 27 Durchbruchkurven von Palladium aus einer salzsauren Lösung von Palladiumchlorid gemessen an verschiedenen SH-funktionalisierten Festphasenextraktionsmitteln.

Anhand der Ergebnisse, dargestellt in Abbildung 27, wurde das Material KG60-2SH für die weiteren Versuche festgelegt. Zur weiteren Methodenentwicklung wurde ein kleines Schüttbett für Vorversuche zur Adsorption und Regenerierbarkeit der mit

Mercaptopropylsilan (SH-) funktionalisierten Materialien durchgeführt. Als Modellsystem wurde weiterhin Palladiumchlorid ( $200 \text{ mg l}^{-1}$ ) verwendet. Wie in den Vorversuchen gezeigt wurde, konnte Palladium erfolgreich im Größenbereich von 8 - 10 Ma.-% auf dem festen Träger adsorbiert werden. Bei Eingangskonzentrationen von  $200 \text{ mg l}^{-1}$  Metallsalzlösung konnte während des Adsorptionsvorgangs kein Palladium in der wässrigen Lösung detektiert werden (Nachweisgrenze  $< 160 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ ).

Im Zuge der Batch-Versuche wurde die Regenerierbarkeit des Materials untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass ein Teil des Palladiums wieder von dem Trägermaterial gelöst werden konnte. Eine Restbeladung verblieb auf dem Träger. Die Regeneration wurde mit saurer Thioharnstofflösung durchgeführt. Durch das wiederholte Adsorbieren und Desorbieren (ca. 20 x) konnte keine Verringerung der Beladungskapazität ab dem 2. Adsorptionszyklus festgestellt werden.

### **Zwischenfazit:**

Es wurden Trägermaterialien in Bezug auf variables Verhältnis von zugänglicher Oberfläche zu Porenvolumen bei gleichzeitigem konstanten Porenvolumen identifiziert, speziell synthetisiert und bereitgestellt. Die Materialien unterschieden sich weiterhin in:

- a) Porenweite und somit spezifischer Oberfläche,
- b) Porennetzwerk (z.B. 1D-Kanäle bei MCM-41 oder „schwammartige“ Struktur im Fall des Kieselgels)
- c) Anzahl an freien –OH-Gruppen pro Oberfläche
- d) Transportporensystem im Bereich 1 – 50  $\mu\text{m}$

Durch Vorversuche konnten wesentliche Erkenntnisse über Kapazität und Zugänglichkeit gewonnen werden:

- a) Porenweiten größer 30 nm führen zu geringen Beladungen aufgrund kleinerer Oberflächen bei gleichzeitig geringer Metallsorptionseffizienz
- b) Porenweiten kleiner 6 nm führen zwar zu großen Beladungen aufgrund der großen spezifischen Oberflächen, haben jedoch den Nachteil einer Stofftransportlimitierung vor allem wenn kein 3D-Netzwerk vorliegt
- c) Optimale Porenweite im Bereich von 8 – 15 nm mit gleichzeitig vorliegendem porösen 3D-Netzwerk und hoher OH-Gruppendichte mit mittlerem Oberflächenmodifizierungsgrad

Anhand dieser Untersuchungen wurde als Trägersystem ein Kieselgel 60 mit ca.  $2 \text{ mmol g}^{-1}$  Thiolgruppenbeladung verwendet, um die Regenerierbarkeit zu testen.

## 2.7 Optimierung der Materialien / AP 7

### a) Universität Potsdam

#### ▪ Durchgeführte Arbeiten

Um die optimalen Extraktionsbedingungen für zu finden, wurden zunächst einfache Schüttelversuche mit 50 mg Glasmaterial und 5 ml einer ca. 20 mg/l Pt ( $c = 10^{-4}$  M) bei einer Schüttelzeit von 24 h durchgeführt. Dabei wurde die Salzsäurekonzentration von 0,04 bis 5 M variiert. Das Bestimmen der optimalen Salzsäurekonzentration ist bei Extraktionsmaterialien für Pt(IV) ein wichtiger Aspekt, da einerseits für den Extraktionsvorgang eine gewisse Protonen-konzentration nötig ist um die Ankergruppe zu protonieren, sodass der gewünschte Ionenaustausch (z. B. mit  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ ) stattfinden kann. Andererseits wirken die negativ geladenen Chloridionen auch als Konkurrenten.

Um zu prüfen, ob die gewählten Extraktionsbedingungen im Modellversuch tatsächlich ein Extraktion ermöglichen, wurde zudem mit KG60-2SH ein vom INC bereit gestelltes Material getestet. Die Ausgangskonzentration der verwendeten Silber(I)-Lösung war dabei ebenfalls  $10^{-4}$  M.

#### ▪ Erzielte Ergebnisse

Mit dem vom INC bereit gestellten Material KG60-2SH konnte demonstriert werden, dass die gewählten Extraktionsbedingungen prinzipiell gut geeignet sind um die funktionsfähigkeit der modifizierten Glasmaterialien zu testen. So betrug die Massenkonzentration der abgetrennten Lösung betrug danach nur noch 0,036 mg/l, was einer Extraktionsausbeute von mehr als 99,6 % entspricht.

Tabelle 8 In Schüttelversuchen mit den Phosphat-Materialien erhaltene Extraktionsausbeuten ( $E$ ) für Pt(IV) bei verschiedenen Salzsäurekonzentrationen.

	0.04 M HCl	1 M HCl	3 M HCl	5 M HCl
<b>4</b>	-11.7	-6.1	-12.5	-
<b>5</b>	-7.0	-1.2	6.5	5.3
<b>6</b>	-12.4	-5.0	-12.9	-
<b>7</b>	-15.7	-5.9	-1.8	-1.6

Die Extraktionsausbeuten ( $E$ ) in Tabelle 8 zeigen, dass die Phosphat-Materialien **4-7** im gesamten getesteten Konzentrationsbereich von HCl trotz der langen Schüttelzeit kein/kaum Pt(IV) extrahieren. Lediglich das Material **5** zeigt im 3 und 5 M HCl-Medium ein gewisses Pt(IV)-Extraktionsvermögen, wobei die Extraktionsausbeuten jedoch nur im einstelligen Bereich liegen. Die anderen Materialien weisen hingegen sogar scheinbar negative Extraktionsausbeuten auf, was darauf zurückzuführen sein kann, dass durch Zurückhalten von Wasser in den Poren der Gläser eine geringe Aufkonzentration der Pt(IV)-Lösung stattfand. Aufgrund der schlechten Werte wurde auf weitere Extraktionsversuche mit den Phosphat-Materialien **4-7** verzichtet

Analog zum in oben beschriebenen Vorgehen wurden Pt(IV)-Extraktionsversuche in verschiedenen Salzsäure-Konzentrationen durchgeführt um die generelle Eignung der Sulfoxid-Materialien **8** und **9** als Ionenaustauscher für negativ geladene Chlorido-Edelmetallkomplexe zu testen. Tabelle 9 zeigt, dass die beiden Materialien mit immobilisierter Sulfoxidankergruppe besser geeignet sind als die Phosphat-Materialien. Da sich die besten Extraktionsausbeuten sowohl für **8** als auch für **9** bei im Medium 1 M Salzsäure zeigten, wurde diese Konzentration für die folgenden Versuche beibehalten.

Tabelle 9 In Schüttelversuchen mit **8** und **9** erhaltene Extraktionsausbeuten ( $E$ ) für Pt(IV) bei verschiedenen Salzsäurekonzentrationen ( $\beta_{\text{Pt(IV)}} = 20 \text{ mg/l}$ ,  $t = 24 \text{ h}$ ,  $m_{\text{Glas}} = 50 \text{ mg}$ ,  $V = 5 \text{ ml}$ ).

Material	0,08 M HCl	1 M HCl	3 M HCl	5 M HCl
<b>8</b>	38,3	42,2	37,7	24,5
<b>9</b>	20,6	50,7	30,3	24,0

Als nächstes wurde die Schüttelzeit variiert, da angenommen wurde, dass die Zeitspanne, die zum Einstellen des Extraktionsgleichgewichts benötigt wird, geringer als 24 h ist. Abbildung 28 zeigt, dass dies jedoch nicht der Fall ist, was für Extraktionsmaterialien, deren Funktion auf einem Ionenaustauschmechanismus basiert, sehr ungewöhnlich ist. Um festzustellen, ob die Ursache für dieses ungewöhnliche Verhalten in den engen Poren und damit einer möglicherweise einher gehenden schlechten Zugänglichkeit für die  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ -Ionen begründet liegt, wurden das Experiment bei einer Schüttelzeit von 2 h nochmal wiederholt. Zusätzlich wurde das Glas nach Zugabe der Pt(IV)-Lösung jedoch für 20 s mit Ultraschall behandelt. Dies brachte jedoch keine Verbesserung mit sich: Die Extraktionsausbeute für **8** betrug nun 42,7 und die für **9** 48,0 %.

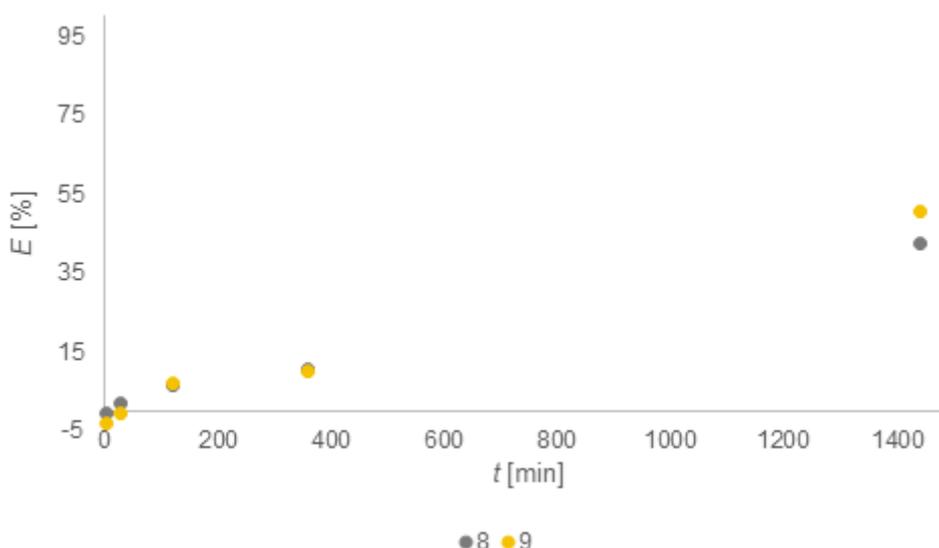


Abbildung 28 Zeitabhängigkeit der Extraktionsausbeuten mit **8** und **9** ( $\beta_{\text{Pt(IV)}} = 20 \text{ mg/l}$ ,  $c_{\text{HCl}} = 1 \text{ M}$ ,  $m_{\text{Glas}} = 50 \text{ mg}$ ,  $V = 5 \text{ ml}$ ).

Um die Aufnahmekapazität für Pt(IV)  $q_{Pt}$  zu bestimmen, wurden Mehrfachbeladungsversuche im 1 M HCl-Medium sowohl mit einer Ausgangskonzentration von 20 als auch 200 mg/l durchgeführt. Wie in Tabelle 10 ersichtlich kann **9** mit deutlich mehr Pt(IV) beladen werden als **8**.

Tabelle 10 In Schüttelversuchen mit **8** und **9** erhaltene Aufnahmekapazitäten ( $q_{Pt}$ ) bei verschiedenen Ausgangskonzentrationen von Pt(IV) ( $C_{HCl} = 1 \text{ M}$ ,  $t = 24 \text{ h}$ ,  $m_{Glas} = 50 \text{ mg}$ ,  $V = 5 \text{ ml}$ ).

Material	$\beta_0 = 20 \text{ mg/l}$	$\beta_0 = 200 \text{ mg/l}$
<b>8</b>	$3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mmol/g}$	$5,4 \cdot 10^{-3} \text{ mmol/g}$
<b>9</b>	$9,1 \cdot 10^{-3} \text{ mmol/g}$	$1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mmol/g}$

### Zwischenfazit

Von allen von der Universität Potsdam hergestellten Materialien eignen sich die Sulfoxid-Materialien **8** und **9** am besten um damit Edelmetall aus wässrigen Lösungen zurück zu gewinnen. Aufgrund seiner größeren Oberfläche weist das auf  $KG_{60}$  immobilisierte **9** eine größere Kapazität auf als das auf  $PGK_{30}$  basierende **8**.

Gleichwohl sind die mit diesen Materialien erzielten Werte für die Kapazitäten aus bisher unbekanntem Gründen entgegen der ursprünglichen Erwartung deutlich (um den Faktor 50-100) geringer als vergleichbare Materialien auf der Basis von unporösen Merrifieldharzen. Im Unterschied zu den vom INC hergestellten Materialien erfolgte die Immobilisierung der Ankergruppen an der Universität Potsdam nicht in der Gasphase. Im nächsten Schritt sollen daher die an der Universität Potsdam hergestellten Ankergruppen am INC immobilisiert werden, da die im Zuge des Projektes erhaltenen Ergebnisse darauf hindeuten, dass diese Art der Immobilisierung zielführender ist.

## 2.8 Aufbau einer Apparatur für die Festphasenextraktion von Metallen aus der wässrigen Phase im kontinuierlichen Betriebsprozess im bench-scale-Maßstab / AP 8

a) Institut für Nichtklassische Chemie e.V.

- Durchgeführte Arbeiten

Im Zuge des Projektes wurde eine Anlage zur Durchführung der Adsorptionsversuche aufgebaut. Der modulare Aufbau ermöglichte es dabei Säulen mit verschiedenen Dimensionen einzusetzen, um sowohl Vorversuche in kleinen Größenordnungen durchführen zu können, als auch eine Säule mit 2 cm Durchmesser und 20 cm Länge zu verwenden. Mit Hilfe dieser Anlage wurden zahlreiche Versuche sowohl zur Adsorption als auch zur Desorption der Edelmetalle vorgenommen. Im ergebnisteil wird zunächst der Aufbau der Apparatur beschrieben.

- Erzielte Ergebnisse

*1. Aufbau einer Apparatur zur Ermittlung der Sorption von Metallen aus der wässrigen Phase an einer stationären Festphase*

a) Aufbau der Apparatur und Detektionsmöglichkeiten

Die Tests in der kleineren Laboranordnung haben gezeigt, dass für die verwendeten Trägermaterialien mit kleinem Korndurchmesser von 50 bis 100  $\mu\text{m}$  im wässrigen System und die verwendeten Trägermaterialien mit einem Volumenstrom von  $1,5 \text{ L h}^{-1}$  sowie einer Betthöhe von 6 cm bei einem Durchmesser von bis zu 1,0 cm möglich sein können. Mit diesen Parametern werden Randgängigkeiten minimiert, ausreichend turbulente Strömungsverhältnisse in der stationären Phase erzielt und eine möglichst hohe Verweilzeit gewährleistet. Bei größeren Partikeln kann der Durchmesser bis auf 2 cm vergrößert werden. Die Apparatur wurde so aufgebaut, dass jederzeit ein größerer oder kleinerer Reaktor gekoppelt werden kann.

Eine kontinuierliche Detektion ist nur von speziellen Parametern, wie z.B. dem pH-Wert ohne größere Schwierigkeit anwendbar. Für die Detektion des pH-Wertes wurde diese Möglichkeit geschaffen. Elementspezifische Analysen mittels Atomabsorptionsspektrometrie und/oder ICP-OES oder UV/VIS-Detektion können nur mit vorheriger Probenahme durchgeführt werden. Deshalb wurde an die Apparatur die Möglichkeit eines Autosamplingsystems gekoppelt. Mit diesem werden in periodischen Abständen Proben entnommen und der separaten Analyse später manuell zugeführt. Die Probenahme kann jedoch zeitversetzt oder direkt erfolgen. Hierfür sind die Analysendauer und das Samplingintervall entscheidend. Prinzipiell wäre eine direkte Kopplung inklusiver Verdünnung technisch möglich, aber aufgrund der für jedes Analysenproblem (Element) zu variierenden AAS-Methode sehr aufwändig.

c) Anlagenbeschreibung

Der Aufbau der gesamten Anlage ist in Abbildung 29 gezeigt. Die Apparatur wurde modular konzipiert. Die Anlage umfasst eine Dosiereinheit (Membrandosierpumpe), den Reaktor (Glasreaktor als Doppelwandgefäß in drei verschiedenen Ausführungen koppelbar) sowie eine Detektionseinheit für die pH-Wert-Erfassung bzw. einen wahlweise zuschaltbaren Probensammler. Entscheidend ist eine unkomplizierte Adaption des Reaktors zur Ermittlung von Durchbruchkurven für verschiedenste stationäre Phasen, da die weiteren Anlagenteile durch geeignete Parameterwahl (Volumenstrom, Beprobungsintervall, etc.) angeglichen werden können. Im Folgenden werden die einzelnen Anlagenteile separat beschrieben.

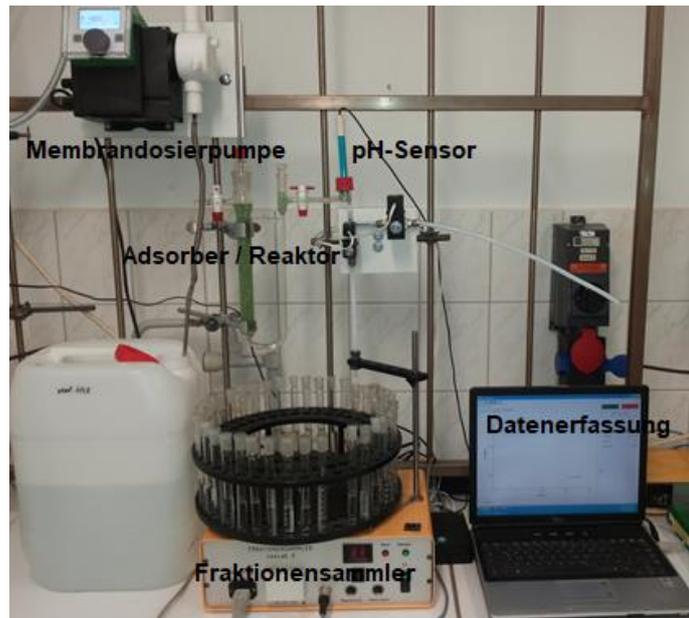


Abbildung 29 Apparatur zur Ermittlung der Sorption von Metallen aus der wässrigen Phase mit der Möglichkeit der online pH-Wert-Detektion und Datenerfassung dieser sowie einer automatisierten Probenahme für die spätere manuelle Analyse mit ausgewählter Detektion.

#### *Membrandosierpumpe*

Für die Dosierung der wässrigen Lösungen, Modell- und Realwässer wurde die Membrandosierpumpe Ritmo 033 der Fa. Fink Chem + Tec GmbH & Co.KG verwendet. Für die medienberührenden Teile (Membran, Dosierkopf) wurde Teflon als Material gewählt, welches sich durch seine hohe Chemikalienbeständigkeit auszeichnet. Die Membrandosierpumpe besitzt einen Einstellbereich des Volumenstroms von  $0,012 - 12 \text{ L h}^{-1}$  und deckt damit den Anforderungsbereich bei variablem Säulendurchmesser ab.



Abbildung 30 Membrandosierpumpe Ritmo 033 der Firma Fink Chem + Tec GmbH & Co.KG gekoppelt an Kleinstsäule aus Vorversuchen.

### *Reaktor*

Für die ersten Tests wurde in der Apparatur ein Glasreaktor (vgl. Abbildung 30) eingesetzt, welcher einen Innendurchmesser von 0,5 cm aufweist. Die maximale Betthöhe beträgt 15 cm. Zusätzlich wurden zwei weitere Reaktoren mit Fritteneinsatz als Doppelwandvariante von der Firma NORMAG Labor- und Prozesstechnik GmbH Ilmenau bezogen (im Rahmen des Unterauftrages). Die Durchmesser wurden mit 0,5 cm und 2 cm festgelegt und die Bettlängen sind variabel gestaltbar bis max. 30 cm (vgl. Abbildung 32).

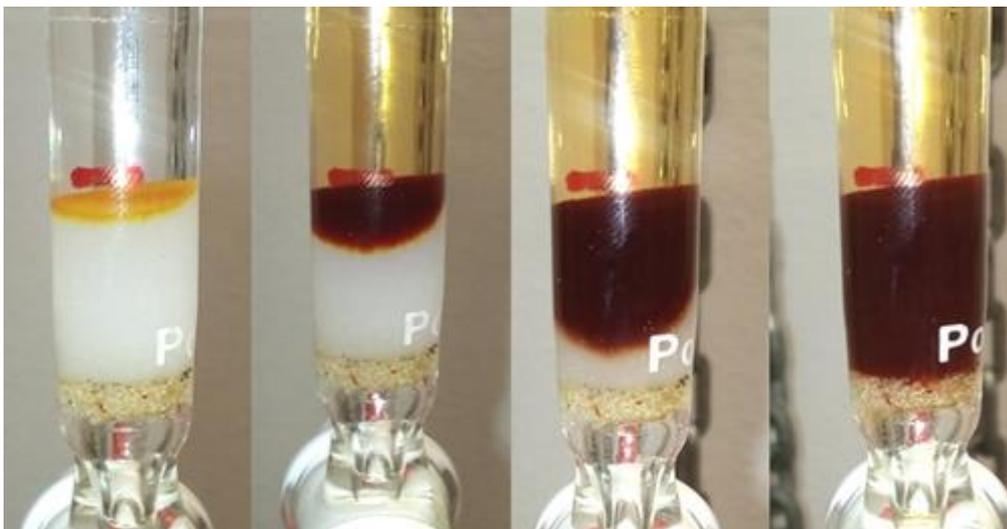


Abbildung 31 Glasreaktor ohne Doppelwand als Reaktor gefüllt mit stationärer Phase unterschiedlicher Beladung.



Abbildung 32 Glasreaktor mit Doppelwand zur Temperierung als Reaktor.

#### *Detektoren zur kontinuierlichen Messung am Reaktor-Ausgang*

Zur Bestimmung des Durchbruchs kann u.U. ein pH-Detektor eingesetzt werden. Aufgrund des sehr geringen pH-Wertes sowie der nur kleinen relativen Änderung des pH-Wertes wird diese Detektionsmöglichkeit nur bei ausgewählten Metallen verwendet. Als Beispiel wird in der Abbildung 16 der Durchbruch von Palladium aus einer Palladiumchloridlösung gezeigt. Deutlich erkennbar ist die Veränderung des pH-Wertes während der Sorption an der stationären Phase und des Austauschs von  $2\text{H}^+$  und  $\text{Pd}^{2+}$  in der wässrigen Phase. Die Änderung des pH-Wertes ist dem eigentlichen Durchbruch von Palladium zeitlich nachläufig, da zunächst eine Reaktion und anschließende Durchmischung gewährleistet werden muss.

Für den online-Detektion des pH-Wertes wurde ein zur Verfügung stehender Einplatinen-Mikrocontroller Arduino Uno der Fa. ARDUINO (Italien) verwendet. Das analoge Signal des pH-Sensors wurde eingelesen und ausgewertet. Der pH-Sensor SEN0161 der Fa. DFRobot (China) (vgl. Abbildung 33) misst mit einer Genauigkeit von 0,1 pH (25 °C) im Messbereich 0 - 14 pH. Die Kalibrierung des Sensors erfolgte mit Standard-Pufferlösungen. Die Signale des pH-Sensors werden über ein Verstärkermodul an den Mikrocontroller weitergegeben und über eine werksseitige Programmierung als pH-Werte ausgegeben. Zur Visualisierung der Daten wurde eine Software entwickelt. Die Daten können als txt-Datei gespeichert und somit in weiteren Auswerteprogrammen (Excel, Origin) eingefügt werden.

Neben der klassischen Bestimmung per AAS und/oder ICP-OES können bei z.B. Verwenden von Pd ebenso UV/VIS-Spektroskopie eingesetzt werden. Dabei werden die Proben zunächst gesammelt und im Anschluss analysiert. Dies bietet jedoch den Nachteil, dass oftmals nicht direkt der Durchbruch ermittelt werden kann und somit die Zeit bis zum Erreichen des Gleichgewichtes zu kurz oder zu lang sein kann.

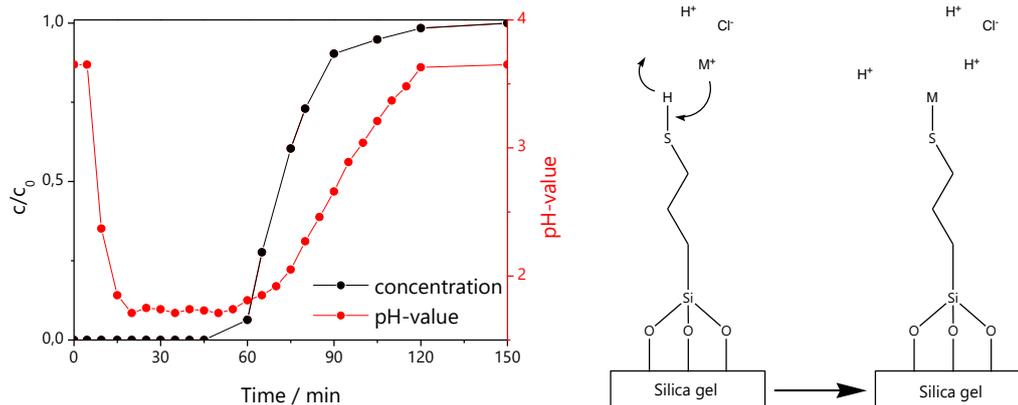


Abbildung 33 Links: Konzentration-Zeit- sowie pH-Wert-Zeit-Verlauf während der Sorption von Palladium an der stationären Phase KG60-2SH bei 25 °C, rechts: Postulierter Mechanismus der Bindung einwertiger Metallionen aus salzsaurer Lösung.

### Probenahme mit Fraktionensammler

Für die separaten Analysen besteht die Möglichkeit Proben in konstanten Zeitabständen zu sammeln. Die Ansteuerung der Magnetventile der Fa. DOE (Italien) sowie des Fraktionensammlers neoLab 3 der Fa. neoLab Migge Laborbedarf-Vertriebs GmbH erfolgte ebenfalls über den Arduino Uno. Die Schalteinheit ist in Abbildung 34 dargestellt. Der Zeitabstand der Probenahme kann vor Versuchsbeginn über die eigens entwickelte Software vorgegeben werden. Die Magnetventile sind dabei so geschaltet, dass wechselseitig einer der beiden Strömungskanäle geöffnet ist. Über die Öffnungsdauer des Stromes in die Sampler und den Volumenstrom kann das Volumen der Proben variiert werden.

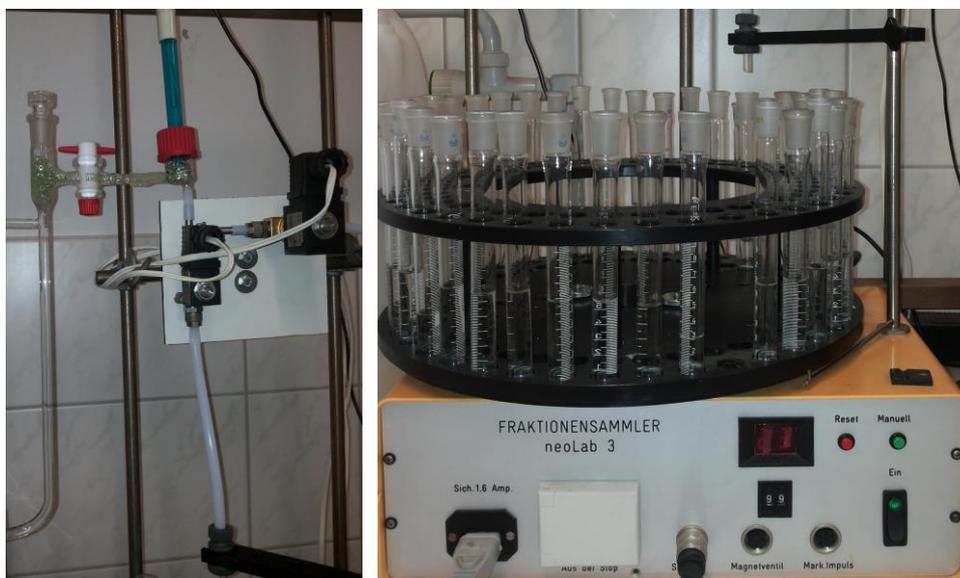


Abbildung 34 Links: Ventilverschaltung zur zeitlich regelbaren Probenahme, rechts: Fraktionensammler neoLab 3 der Firma neoLab Migge Laborbedarf-Vertriebs GmbH.

## 2. Untersuchungen an der Apparatur zur Ermittlung der Sorption an der stationären Phase

Für die weiterführenden Tests in einer stationären Phase wurden neue Materialien basierend auf den Erkenntnissen der Voruntersuchungen synthetisiert. Ziel dabei war es, eine SH-Gruppendichte von ca. 0,5 - 2 pro nm<sup>2</sup> zu erreichen, um eine möglichst hohe Zugänglichkeit zu erzeugen. Außerdem wurde statt der MCM-41-Materialien ein Hybridmaterial bestehend aus MCM-41 (50%) und dem Silikagel (50%) verwendet. Das Porensystem des reinen MCM-41 zeigte in den Vorversuchen hinsichtlich der Adsorption des Silbers bezogen auf die Menge nicht die besten Eigenschaften, was vermutlich auf schlechtere Stofftransporteigenschaften zurückzuführen war. Deswegen sollte nun ein poröses silikatisches Material mit bimodalem Porensystem getestet werden.

Tabelle 11 Adsorptionseigenschaften von Palladiumchlorid an funktionalisiertem Kieselgel und 50% MCM-Material.

Material	Oberfläche AS / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	SH-Gruppen / mmol <sup>+</sup> g <sup>-1</sup>	Pd-Adsorption DBK / mmol g <sup>-1</sup>	Pd-SH-Verhältnis DBK	Pd-Adsorption statisch / mmol g <sup>-1</sup>	Pd-SH-Verhältnis statisch
KG-SH	290	0,71	0,64	0,89	0,24	0,34
50MCM-SH	650	1,35	0,76	0,56	0,77	0,56

Die Zusammenfassung der Ergebnisse in Tabelle 11 zeigt, dass die Adsorption von Palladium an den SH-Gruppen sehr gut funktioniert. Das einfache Kieselgel adsorbiert im dynamischen Versuch 0,64 mmol Pd pro Gramm eingesetzter stationärer Phase. Das Material mit 50 % MCM-41 adsorbiert mit 0,76 mmol pro Gramm etwas mehr Palladium. Dieses Ergebnis lässt sich für den MCM auch in den statischen Versuchen reproduzieren. Während die Ergebnisse des Silikagels um ca. die Hälfte reduziert sind. Dies könnte auf ein „leachen“ der SH-Gruppen hinweisen. Vergleicht man die Ergebnisse aus den dynamischen Versuchen zeigt sich erneut, dass die Adsorption im Verhältnis Pd/SH bei dem Silikagel besser ist als im Fall des MCM-41-Materials. Die Effizienz ist jedoch geringer. In Hinsicht auf die Verwendung der spezifischen Ankergruppen sollte deshalb auf die Verwendung von MCM-41-Materialien verzichtet werden. Die Größe der Ankermoleküle würde einen noch größeren negativen Einfluss auf die Sorptionseigenschaften bewirken. Als weiteres Ausgangsmaterial mit einer größeren Porenweite im Vergleich zum MCM-41 und einer größeren Oberfläche als das bisher verwendete Silikagel sollte weiterhin noch ein Silikagel mit 8 nm Porendurchmesser verwendet werden.

Die in 35 gezeigten Konzentrations-Zeit-Verläufe (Durchbruchkurven - DBK) zeigten ein weiteres Problem bei den dynamischen Versuchen. Beide Funktionen der funktionalisierten Materialien weisen einen Peak kurz nach dem Erstdurchbruch auf, der vermutlich auf eine inhomogene Säulenpackung zurückgeführt werden kann. Hier besteht in Hinblick auf die größeren Säulengeometrien ein Optimierungsbedarf im Bereich der Partikelgrößenverteilung.

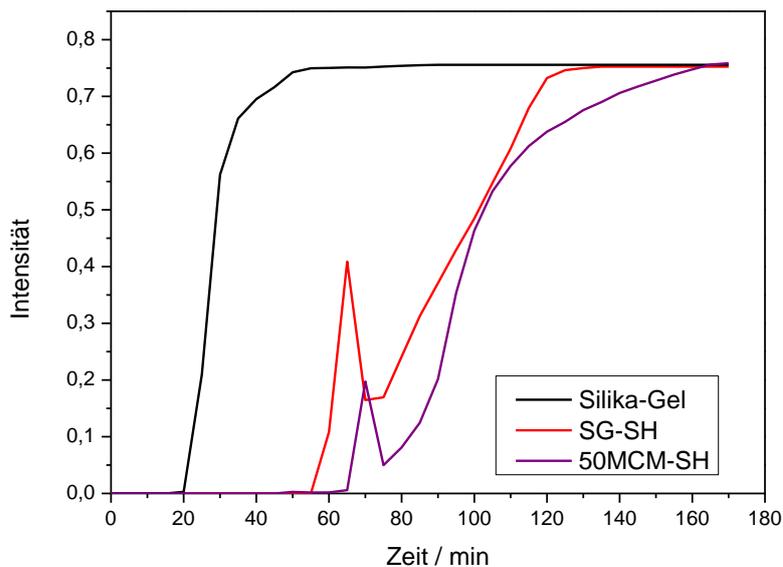


Abbildung 35 Durchbruchskurven von Palladiumchlorid verschiedener Materialien im dynamischen Versuch.

Die in den Vorversuchen zur Extraktion und Regenerierung gesammelten Erfahrungen wurden nun auf die größer dimensionierte Extraktionsapparatur übertragen. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von  $500 \text{ ml h}^{-1}$  wurden weitere Adsorptions- und Desorptionsvorgänge durchgeführt. Hierzu waren auch größere Mengen an Palladiumchloridlösung notwendig. Die Firma SAXONIA Edelmetalle GmbH (Mitglied im PA) stellte diese zur Verfügung.

Die Untersuchungen an dem Filtrat mittels AAS zeigt keine messbare Konzentration an Palladium in der Lösung. Somit konnte mit Hilfe der stationären Phase die gesamte in der Lösung vorhandene Menge an Palladium auf dem Trägermaterial adsorbiert werden. Wie in Abbildung 36 dargestellt kann der Fortschritt des Adsorptionsprozesses während des Versuchs optisch sehr gut nachverfolgt werden. Der obere Bereich der stationären Phase in 20 ist dunkelrot verfärbt, was für eine große Menge adsorbierten Palladiums spricht. Der untere Bereich ist von einer nach der ersten Beladung zurückbleibenden Grundbeladung leicht verfärbt unterscheidet sich aber vom oberen Teil mit hoher Konzentration an Palladium.

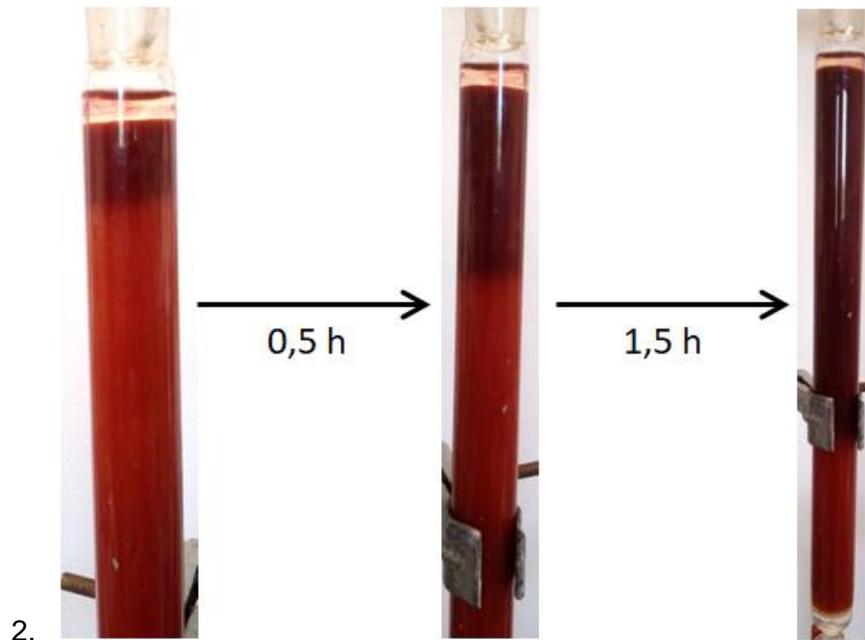


Abbildung 36 Extraktion von Palladium aus eine Palladiumchloridlösung im bench-scale-Maßstab.

Die Regeneration der stationären Phase wurde wie in den Vorversuchen durchgeführt. Die Konzentration des Palladium-Thioharnstoff-Komplexes ist in Kombination mit 5 % HCl zu hoch, so dass eine Kristallisation eingetreten ist (siehe Abbildung 37 links). Anhand der hellen Phasen in der stationären Phase und der Kristalle im Ausfluss der Säule ist eindeutig zu erkennen, dass die Desorptionsbedingungen ungeeignet sind. Das Palladium kann von der Säule gelöst werden, jedoch muss dafür sehr viel Extraktionsmittel eingesetzt werden. Als erste Maßnahme wurde auf die Verwendung von Salzsäure verzichtet, was zu einer deutlichen Reduzierung des extrahierten Palladiums geführt hat. Mit der Reduzierung der Salzsäure auf 0,1 M in der Thioharnstoff-Lösung, konnte die Extraktion ohne Kristallisation durchgeführt werden. Wie in Abbildung 0 rechts dargestellt, kann das Palladium von der Säule in Lösung gebracht werden um anschließend weiter bearbeitet zu werden.



Abbildung 37 Links: Kristallisation während der Extraktion des Palladiums durch die stationäre Phase, rechts: Extraktion des Palladiums mit 0,1 M HCl/Thioharnstofflösung.

Die erhaltene Lösung hatte eine Palladiumkonzentration von ca.  $40 \text{ g l}^{-1}$  womit eine 200fache Anreicherung von  $200 \text{ mg l}^{-1}$  auf  $40000 \text{ mg l}^{-1}$  erfolgte. Die Aufarbeitung der Lösung erfolgte durch Fällen des Palladiums als Palladiumhydroxid (Abbildung links). Der

somit erhaltene Feststoff wurde gründlich gewaschen um Reste des Thioharnstoffes zu entfernen und anschließend einer thermischen Behandlung unterzogen. Für die Umsetzung des Palladiumhydroxid zu Palladium wurde die Probe einer pyrometallurgischen Aufarbeitung unterzogen. Unter inerten Bedingungen findet eine Zersetzung des Palladiumhydroxids zu Palladiumoxid bei Temperaturen von ca. 500 °C statt. Anschließend wird Palladiumoxid bei ca. 800 °C zu metallischem Palladium umgesetzt. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur auf 1600 °C wird ein Palladiumnugget erhalten, wie er in 382 rechts zu sehen ist.



Abbildung 38 Links: Palladiumhydroxid gefällt aus Palladium-Thioharnstofflösung, rechts: Palladiumnugget (Durchmesser etwa 8 mm) geschmolzen aus Palladiumhydroxid.

Die Charakterisierung des erschmolzenen Nuggets, zeigt keine Peaks, die auf eine Verunreinigung mit Schwefel hinweisen. Es werden nur Palladium und Sauerstoff detektiert. Das Verhältnis der Massenprozentante von Palladium und Sauerstoff weist auf die Bildung einer PdO-Schicht auf der Oberfläche hin, was vermutlich durch nicht inerte Bedingungen beim Abkühlen der Probe in der Versuchsanlage geschuldet ist.

Tabelle 12 Ergebnisse der EDX-Messungen der rückgewonnenen Palladiumhaltigen Probe nach pyrometallurgischer Aufarbeitung.

Element	Atomkonzentration / %	Gewichtskonzentration / %
Sauerstoff	43,5	13,1
Palladium	41,4	83,1

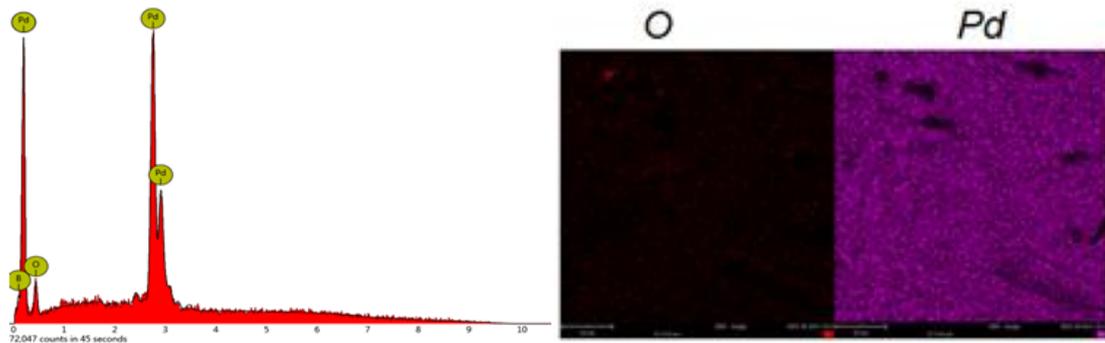


Abbildung 39 Links: EDX-Spektrum des hergestellten Palladiumnuggets, rechts: Elementmapping der charakterisierten Probe.

Nach der erfolgreichen Testung des Festphasenextraktionsmittels mit einer  $\text{PdCl}_2$ -Lösung wurden Versuche zur Selektivität bezüglich Palladium in Anwesenheit anderer Edelmetalle getestet. Dafür wurde zuerst eine Mischung aus Palladium und Platin hergestellt und die in Abbildung 40 dargestellte Durchbruchkurve aufgenommen. Wie deutlich zu erkennen ist, wird bevorzugt Palladium auf der Oberfläche adsorbiert. Während Platin einen frühen Durchbruch bis hin zum Erreichen der Eingangskonzentration der Ausgangslösung zeigt. Lediglich im letzten Drittel der Kurve im Bereich von  $150 - 200 \text{ mg l}^{-1}$  ist eine geringe Adsorption zu erkennen. Mittels ICP-OES wurde die Konzentration der Metalle auf der Oberfläche vor und nach der Regenerierung bestimmt, außerdem wurde die Konzentration der Metalle in der zur Regenerierung verwendeten Lösung bestimmt. Das nicht regenerierte Material ist mit ca. 7,2 Ma.-% Palladium und 0,4 Ma.-% Platin beladen (Abbildung 41). Durch das Regenerieren können ca. 5 Ma.-% Palladium und 0,2 - 0,4 Ma.-% Platin gelöst werden, während 2 Ma. % nach der ersten Regenerierung auf dem Träger verweilen. Wiederholt man das Verfahren, erhält man nach der 2. und 3. Regenerierung dieselben Werte wie nach der ersten Regenerierung. Die Restbeladung auf der Oberfläche bleibt nach der ersten Beladung konstant.

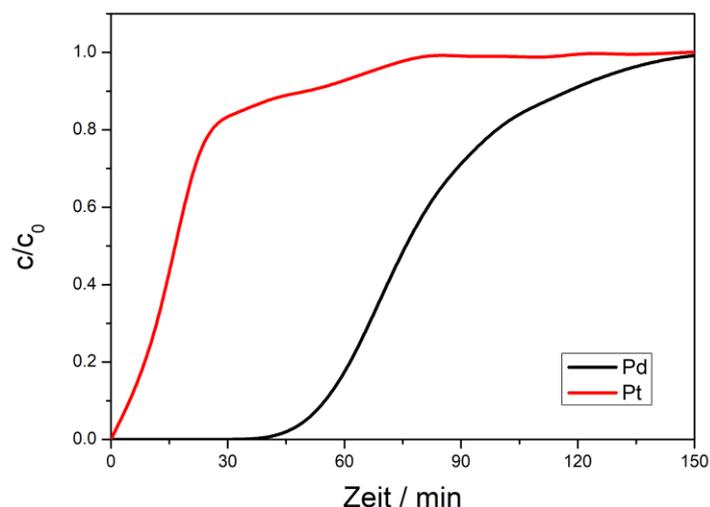


Abbildung 40 Sorption von Palladium und Platin an der stationären Phase KG60-2SH bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  aus salzsaurer Lösung pH-Wert = 1.

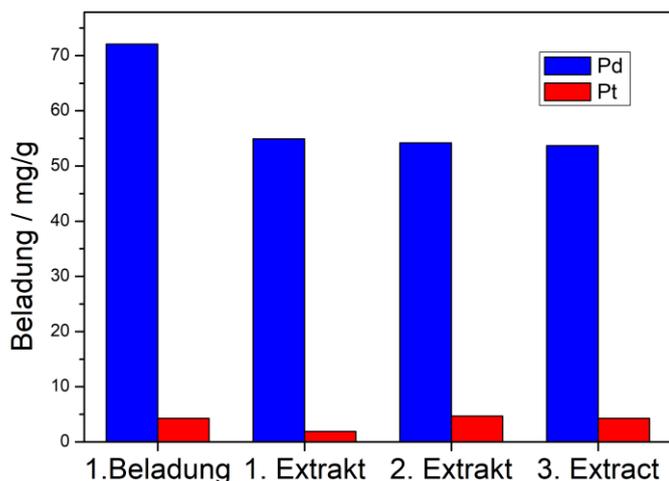


Abbildung 41 Ergebnisse der Beladungen von Palladium und Platin aus ICP-OES-Messungen des extrahierten Festphasenextraktiosmittels KG60-2SH.

Palladium kann mit einer Selektivität von 14,5 von Platin getrennt werden, bei gleicher Eingangskonzentration der Metallsalze. Ein Abtrennen von Palladium aus einer Palladium und Platin beinhaltenden Lösung ist somit möglich. Es kann zu Beginn der Sorption eine reine Platinfraktion erhalten werden (vgl. bis ca. Minute 35 in Abb. 23). Die finale Lösung des Reextraktes von der stationären Phase enthält > 92 % Palladium und < 8 % Platin. Somit hat ebenfalls ein Anreichern von Palladium stattgefunden.

Anschließend an die Versuche zur Trennung von Palladium und Platin aus der flüssigen Phase, wurde ein Gemisch von Palladium, Platin und Ruthenium getestet. Hierzu wurde wiederum das Kieselgel KG60-2SH verwendet. Die Konzentrationen des in Fraktionen gesammelten Extraktes wurden mittels ICP-OES bestimmt. Der Konzentrations-Zeit-Verlauf ist in Abbildung 42 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei diesem Versuch das Ruthenium einen direkten Durchbruch zeigt. Im Gegensatz zum vorhergehenden Versuch verändert sich allerdings das Verhalten des Platins gegenüber der stationären Phase. Platin bricht nicht wie vorher beobachtet direkt durch, sondern es wird ein Teil der zur Verfügung gestellten Menge an Platin adsorbiert, so dass eine Beladung von ca. 1 Ma-% erhalten werden konnte (Abbildung 43). Dem entsprechen wird auch die Kapazität für Palladium gesenkt, wodurch nur noch eine Beladung von 32 Ma-% erreicht wird. Die Regenerierung des Materials zeigt wie schon bei den vorhergehenden Versuchen beobachtet eine Verringerung der Kapazität bei der 2. Extraktion. Während die relative Zusammensetzung der Lösung ähnlich bleibt.

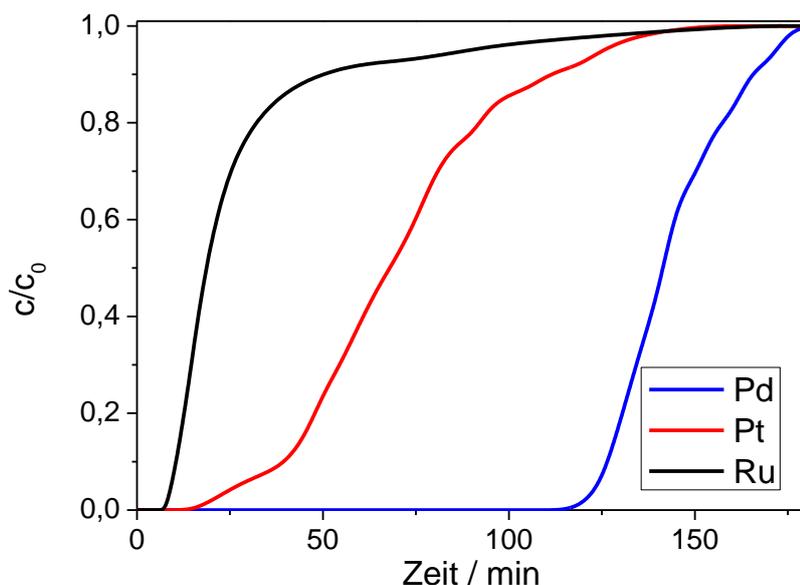


Abbildung 42 Konzentration-Zeit-Verlauf einer Mischung aus Palladium, Platin und Ruthenium an KG60-2SH bei 25 °C.

Die Veränderung der Konzentrationsverhältnisse durch die Anwesenheit des Rutheniums in der Lösung hat einen negativen Einfluss auf die Trennleistung des Kieselgels. Allerdings kann das System weiterhin für die Entfernung von Palladium aus dem Gemisch eingesetzt werden, da bis über 100 min keine Palladium Konzentration in der extrahierten Lösung gemessen werden konnte. Somit kann das eingesetzte Material zur Entfernung von Palladium aus der Lösung eingesetzt werden und die restliche Lösung zur Trennung von Palladium und Ruthenium weiter behandelt werden.

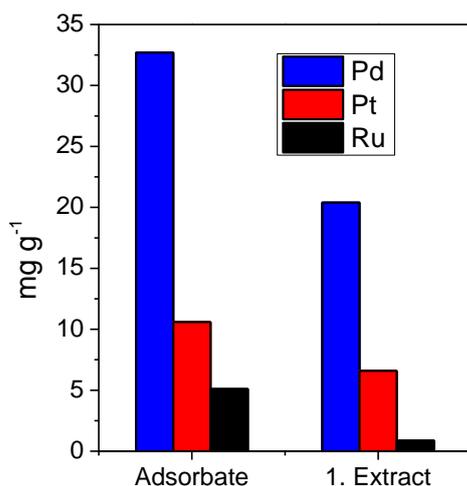


Abbildung 43 ICP-OES-Ergebnisse der stofflichen Zusammensetzung der extrahierten Komponenten nach dem 1. und 2. Extraktionszyklus der Palladium-, Platin- und Rutheniumhaltigen Lösung.

### **Zwischenfazit:**

**Es wurde eine Apparatur zur Ermittlung der Konzentrations-Zeit-Verläufe während der Sorption von Metallionen aus der wässrigen Phase an einer stationären Phase aufgebaut. Die Apparatur arbeitet kontinuierlich. Je nach verwendetem Metall bzw. Mischung mehrerer Metalle muss die Analytik nachfolgend durchgeführt werden.**

**Im Rahmen der Arbeitspakete 6 und 8 konnte ein Festphasenextraktionsmittel bereit gestellt werden, welches:**

- a) selektiv Palladium von Platin oder aus einer Mischung von Palladium, Platin und Ruthenium abtrennen kann und somit z.B. eine reine Platinphase generieren kann,**
- b) eine Anreicherung von Palladium im Idealfall um den Faktor 200 gewährleistet**
- c) Reextrahierbarkeit und somit Wiederverwendbarkeit zeigt und**
- d) einen nahezu konstanten Extraktionshub über mehrere Zyklen aufweist.**

## **2.9 Dokumentation der Ergebnisse und Anfertigung des Abschlussberichts / AP 9**

Institut für Nichtklassische Chemie e.V. und Universität Potsdam

- Durchgeführte Arbeiten

Die Arbeiten zum Abschlussbericht wurden abgeschlossen.

- Erzielte Ergebnisse

Die erhaltenen Ergebnisse der einzelnen Arbeitspakete wurden jederzeit dokumentiert und mit dem Projektpartner ausgetauscht (per Projekttreffen, per Skype-Konferenz oder per Mail).

## **3 Fazit**

**Obwohl die Materialien mit den ursprünglich anvisierten Ankergruppen aufgrund unvorhergesehener Schwierigkeiten bei der Synthese nicht hergestellt werden konnten, ist es gelungen ein Festphasenextraktionsmittel mit kleinerer Ankergruppe für Palladium zu entwickeln. Dieses besitzt im Hinblick auf Selektivität,**

**Aufnahmekapazität, Reextrahierbarkeit und Wiederverwendbarkeit alle gewünschten Eigenschaften.**

Im Rahmen des Projektes konnte somit eine Technologie entwickelt werden, mit der die Abtrennung und/oder Aufkonzentrierung von Palladium bereits jetzt möglich wäre. Erste Gespräche zur Weiterentwicklung des Verfahrens mit potentiellen Anwendern laufen bereits und sollen in nächster Zeit zur Einreichung gemeinsamer Projektvorhaben dienen.

**4 Gegenüberstellung der durchgeführten Arbeiten und des Ergebnisses mit den Zielen**

Nachfolgend werden die wesentlichen Arbeitsschritte der einzelnen Arbeitspakete sowie die resultierenden Ergebnisse zusammengefasst und mit den Zielen verglichen.

Darstellung der durchgeführten Transfermaßnahmen

AP	Arbeiten	Ziel	Ergebnis
1 Literatur-recherche	Recherche zu Syntheserouten für Ankergruppen und Trägermaterialien, Modifizierung der Ankergruppen, Sichtung optimaler Porensysteme und Porosität in Abhängigkeit der Ankergruppengröße	Erarbeitung eines Konzeptes zur Anbindung der Ankergruppen an den Oberflächen der Trägermaterialien  Erarbeitung einer Liste geeigneter Trägermaterialien und deren Syntheserouten	erfolgreich umgesetzt  erfolgreich umgesetzt
2 Synthese mesoporöser Trägermaterialien auf Silikat-Basis	Synthesen der ausgewählten Trägermaterialien in unterschiedlichen Partikelgrößen sowie Charakterisierung der Porensysteme	Synthese unterschiedlicher Trägermaterialien in Bezug auf Porenweite, 1D- und/oder 3D-Verknüpfung von Poren und Einbau von „Transport“-Porensystemen	erfolgreich umgesetzt

			Bereitstellung größerer Mengen an Trägermaterialien	erfolgreich umgesetzt
3	Synthese und Modifizierung vorhandener Ankergruppen	Synthesearbeiten der modifizierten Ankergruppen  Testung unterschiedlicher Syntheserouten	Bereitstellung von Ankergruppen zur Immobilisierung	teilweise erfolgreich umgesetzt
4	Immobilisierung der Ankergruppen auf den Trägermaterialien	Synthesearbeiten zur Immobilisierung der geplanten alternativer Ankergruppen	Bereitstellung von Extraktionsmaterialien (mit Ankergruppen immobilisierte Träger)  Bereitstellung von alternativen Ankergruppen auf den ausgewählten Trägern zur Ermittlung von Kapazität, Kinetik und Selektivität	teilweise erfolgreich umgesetzt  erfolgreich umgesetzt
5	Charakterisierung der immobilisierten Materialien	Charakterisierung mit unterschiedlichen Methoden (Texturanalyse, Extraktionskapazität, -kinetik und -selektivität, Anbindungseffizienz, RFA, REM-EDX..)	Homogenität der immobilisierten Ankergruppen  Ermittlung von reaktiven Oberflächenspezies  Ermittlung von Kapazitäten, Kinetiken und Selektivitäten  Ermittlung von Zugänglichkeit der Metalle an die reaktiven Zentren	erfolgreich umgesetzt  erfolgreich umgesetzt  erfolgreich umgesetzt  erfolgreich umgesetzt

6	Testung der Materialien	Ermittlung von Kapazitäten, Kinetiken und Selektivitäten in Bezug auf Edelmetallspezies (Rh, Pd, Pt) im statischen und im dynamischen Experiment	Aussagen zu Extraktionsgeschwindigkeit, nutzbaren Kapazität, Selektivitäten, Ermittlung geeigneter Strömungsgeschwindigkeiten	erfolgreich umgesetzt
7	Optimierung der Materialien	Variation von Syntheserouten zur effizienteren Anbindung der Ankergruppen, Erhöhung von Kapazität, Optimierung des Stofftransportes	Verbesserung von nutzbaren Kapazitäten und der Kinetik	erfolgreich umgesetzt
8	Aufbau einer Apparatur für die Festphasenextraktion	Aufbau einer Anordnung zur Ermittlung der Kapazitäten, Kinetiken und Selektivitäten am Festbett	Bereitstellung einer Apparatur zur Austestung der immobilisierten Trägermaterialien	erfolgreich umgesetzt
9	Dokumentation	Berichtsdokumentation sowie Bereitstellung von Dokumenten im Rahmen der Öffentlichkeitsarbeit	Bereitstellung von Berichten  Erstellung von Dokumenten für die Öffentlichkeitsarbeit	erfolgreich umgesetzt  erfolgreich umgesetzt

## **5 Getrennt nach Forschungseinrichtungen Angaben zu den aus der Zuwendung finanzierten Ausgaben für Personenmonate des wissenschaftlichen-technischen Personals gemäß Beleg über Beschäftigungszeiten (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans), für Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans) und für Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans)**

### **Forschungsstelle 1:**

- ein wissenschaftlicher Mitarbeiter vom 1.06.15 bis 31.05.17 in Vollzeit (40h)
- ein weiterer wissenschaftlicher Mitarbeiter vom 1.06.17 bis 31.05.18 (20h)

Mit diesen beiden Einstellungen wurden die 30 PM des Projektes ausgeschöpft.

- Mit den zugewiesenen Hilfskraftmitteln in Höhe von 21840 Euro wurden insgesamt sechs Hilfskräfte beschäftigt (reale Kosten 21843,12 Euro)
- Es wurde ein Flußsäure-Aufschlußsystem für 9825,83 gekauft (bewilligte Mittel: 9670 Euro).

### **Forschungsstelle 2:**

- wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans)  
Von der Forschungsstelle 2 wurde ab dem 01.07.2015 bis zum 31.05.2017 und vom 01.08.2017 bis zum 31.03.2018 ein wissenschaftlicher Mitarbeiter in Vollzeit beschäftigt (30 PM).

Zudem wurde ein zweiter Wissenschaftler im Zeitraum vom 01.10.2016 bis zum 30.06.2017 zu 60 % (24 Stunden/Woche) mit insgesamt 5,4 PM beschäftigt.

Die Personalausgaben entsprechend A.1 des Finanzierungsplanes betragen 134.686,52 € und lagen damit 4.186,52 € über dem Plan.

- Hilfskräfte (Einzelansatz A.3 des Finanzierungsplans)  
Von der Forschungsstelle 2 wurde ab dem 01.08.2015 bis zum 31.10.2015 zwei studentische Hilfskräfte (2015 insgesamt 1,2 PM) und je eine studentische Hilfskraft vom 01.03.2016 bis zum 30.09.2016, vom 01.04.2016 bis zum 30.06.2016 und vom 01.07.2016 bis zum 31.12.2017 (2016 insgesamt 2,2 PM) beschäftigt.

Die Ausgaben für Hilfskräfte entsprechend A.3 des Finanzierungsplanes betragen 8.500 € und lagen damit 3.660 € unter dem geplanten Budget.

Insgesamt wurden 143.186,52 € an Bruttoentgelten für Personal verausgabt. Gegenüber dem Plan von 142.660 € ergaben sich Mehrausgaben in Höhe von 526,52 €.

- Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans)

Es wurden von der Forschungsstelle 2 im Jahr 2016 ein Kleinreaktor bestehend aus 6 Reaktorräumen (temperierbare Glasreaktoren) beschafft. Dabei handelt es sich um eine Spezialanfertigung. Diese wurde für die Durchführung von Experimenten im Rahmen der Festphasenextraktion benötigt. Für die Anschaffung des Kleinreaktors waren 4.100 € geplant, die realen Ausgaben beliefen sich auf 4.081,70 €.

- Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans)

Die Leistungen Dritter sind 2016 und 2017 angefordert wurden. Diese umfassten die Partikelgrößenmessung mittels Laserbeugung und die Elementaranalyse mittels REM/EDX. Bezüglich der Anzahl der Messungen gab es Unterschiede zwischen der Planung und der Anzahl an realisierten Messungen, jedoch wurde die geplante Gesamtsumme (9.980 €) für die Fremdleistungen nicht überschritten, es wurden für die Messungen 9.938,88 € verausgabt.

## **6 Erläuterung der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit**

Die Arbeiten wurden wie geplant durchgeführt. Wie im Antrag dargestellt waren sie für die Durchführung des Projektes notwendig und angemessen.

Die Anzahl der Personalmonate für wissenschaftliches Personal wurde 30 auf 35,4 erhöht (18 %). Die notwendige Erhöhung ergab sich aus den folgenden Gründen:

- 1) Es wurden weitere silikatische Materialien (poröses Silika) in die Untersuchungen einbezogen. Dazu gehörten auch die Charakterisierung der primären Einsatzprodukte und die Variation der Textureigenschaften dieser Materialien.
- 2) Die von der von der Universität Potsdam funktionalisierten Materialien (Bestimmung der textuellen Eigenschaften und des Funktionalisierungsgrades [P- und S-Gehalt], Bestimmung der Beladungskapazität und Selektivität, kinetische Untersuchungen) mussten charakterisiert werden.
- 3) Es erfolgte eine Austestung der zusätzlichen Materialien in der bench-scale Apparatur.

## **7 Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU sowie ihres innovativen Beitrags und ihrer industriellen Anwendungsmöglichkeiten**

Im Rahmen des Forschungs- und Entwicklungsvorhabens wurden neue Materialien zur selektiven Entfernung von Edelmetallen aus wässrigen Lösungen entwickelt. In Unterschied zum primären Konzept wurden jedoch Ankergruppen geringerer Größe an den anorganischen Träger fixiert, die jedoch auch die angestrebten Eigenschaften bezüglich Selektivität, Kapazität und Regenerierbarkeit zeigen.

Die Arbeiten wurden im Projektbegleitenden Ausschuss (PA) intensiv diskutiert. Dabei wurden die folgenden Verwertungsmöglichkeiten herausgearbeitet. Die Synthesekonzepte für die Anbindung von organischen Ankergruppen an anorganische Träger können in abgewandelter Form von ChiroBlock (Mitglied des PA) genutzt werden.

Die Anwendung der neuen Materialien bleibt nicht nur auf die Isolierung von Edelmetallen in der Metallurgie, z.B. der Wiedergewinnung von Metallen aus Altkatalysatoren durch SAXONIA oder GMR (beide im PA) beschränkt, sondern könnte auch zur Anreicherung dieser aus Bergbauwässern eingesetzt werden. Die Selektivität verspricht auch die Gewinnung der Metalle aus gering konzentrierten Wässern, die im Bergbau bei der Wasserhaltung unter Tage oder bei Spülprozessen anfallen. Der hohe Anreicherungsgrad ermöglicht die Isolierung der Edelmetalle auch aus Wässern mit geringen Konzentrationen. Hierzu sind jedoch weitere Arbeiten zur Optimierung und Weiterentwicklung der Materialien notwendig.

Eine weitere Anwendung wird in der Isolierung von Metallen aus organischen Phasen, z.B. Rohöl, durch die neu entwickelten Materialien gesehen. Hier kann sowohl die Gewinnung der Metalle als Wertstoff als auch die Entfernung die Zielrichtung sein (Interesse von EDL als Mitglied des PA). Beispielsweise wäre zur Verbesserung der Weiterverarbeitbarkeit von Vakuumrückständen aus der Erdölproduktion die Entfernung der Metalle vor der Destillation interessant, weil dann die Rückstände nach Extraktion mit Flüssiggasen durch katalytische Verfahren weiterverarbeitet werden könnten.

**8 Fortschreibung des mit dem Antrag vorgelegten Plans zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft (in tabellarischer Form mit Zeitangaben bzw. Zeithorizont), ergänzt um eine Einschätzung der Realisierbarkeit dieses Transferkonzeptes, das auch alle Arbeiten enthält, die im Zusammenhang mit dem Vorhaben veröffentlicht wurden oder in Kürze veröffentlicht werden sollen**

Es wurden die erhaltenen Ergebnisse im Projektbegleitenden Ausschuss diskutiert und den dort vertretenen KMU zur Verfügung gestellt. Potentiell interessierten Unternehmen vorwiegend aus dem Bereich der KMU soll in einer Dokumentation der Ergebnisse nach Projektlauf der Technologietransfer erleichtert werden.

Des Weiteren wurden und werden erhaltene wissenschaftliche Ergebnisse durch Veröffentlichungen in Fachjournalen und Fachzeitschriften oder in Fachbüchern allgemein zugänglich gemacht. Zusätzlich wurden und werden Erkenntnisse auf öffentlichen Tagungen als Vortrag oder Posterbeitrag, bei Kolloquien, Seminaren und Workshops einem breiten Publikum vorgestellt. Eine entsprechende Übersicht ist den nachfolgenden Tabellen zu entnehmen.

Darstellung der durchgeführten Transfermaßnahmen

Konkrete Maßnahme	Beitragsrahmen	Art des Beitrags	Termin
Maßnahme A	Tagungsbeitrag ProcessNet FG Adsorption	Posterbeitrag	Februar 2016
Maßnahme A	Tagungsbeitrag Dt. Zeolith-Tagung	Vortragsbeitrag	März 2016
Maßnahme A	Tagungsbeitrag FOA 2016	Posterbeitrag	Mai 2016
Maßnahme A	Tagungsbeitrag Porotec-Workshop	Posterbeitrag und Vortragsbeitrag	November 2016

Maßnahme A	Tagungsbeitrag ProcessNet FG Adsorption	Posterbeitrag	Frühjahr 2017
Maßnahme A	Tagungsbeitrag Dt. Zeolith-Tagung	Posterbeitrag	Frühjahr 2017
Maßnahme A	Tagungsbeitrag LIAN 2017	Posterbeitrag	Herbst 2017
Maßnahme A	Tagungsbeitrag ProcessNet FG Extraktion	Vortragsbeitrag	Frühjahr 2018
Maßnahme B	Schulung Mitarbeitern	von Seminar	1x Jährlich
Maßnahme B	Vorstellung Thematik	Vorlesungen	Jährlich
Maßnahme C	internationales Journal	Publikation	Januar 2018 erschieden
Maßnahme D	Projektbegleitender Ausschuss	Projekttreffen	Frühjahr 2016, 2017, Sommer 2018, Herbst 2018
Maßnahme E	Berichte	1.Zwischenbericht 2.Zwischenbericht 3.Zwischenbericht Abschlussbericht	2016 2017 2018 2018

## Darstellung der geplanten Transfermaßnahmen

Konkrete Maßnahme	Beitragsrahmen	Art des Beitrags	Termin
Maßnahme F	Schulung von Mitarbeitern	Seminar	1x Jährlich
Maßnahme G	nationales Journal	Publikation	geplante Einreichung Winter 2018
Maßnahme G	internationales Journal	Publikation	geplante Einreichung 2019
Maßnahme H	Öffentlichkeitsarbeit	Tätigkeitsbericht	2018
Maßnahme H	Öffentlichkeitsarbeit	Projektvorstellung Homepage	2018
Maßnahme H	Öffentlichkeitsarbeit	Diskussion mit Projektpartnern	2018

Die zur Austestung der Materialien gebaute Messanordnung (bench-scale Maßstab) verbleibt nach Ablauf des Projektes in der Forschungseinrichtung, so dass sowohl das INC als auch die Uni Potsdam Zugriff darauf haben. Hierbei müssen der Messablauf sowie die Auswertung und der Verbleib von gesammelten Daten konform zu der jährlich am INC stattfindenden Qualitätsmanagementüberprüfung der DEKRA (DIN EN ISO 9001:2008) dokumentiert werden. Dabei wird sichergestellt, dass Ergebnisse in Form von Arbeitsblättern oder Arbeitsbüchern gesammelt und archiviert werden.

Den Partnern des INCs sowie interessierten Unternehmen werden über die Homepage ([www.research.uni-leipzig.de/inc](http://www.research.uni-leipzig.de/inc)) die erzielten Ergebnisse des Vorhabens im jährlich zu verfassenden Tätigkeitsbericht zur Verfügung gestellt. Somit wird ebenfalls gewährleistet, dass der Transfer von Forschungsergebnissen in die Öffentlichkeit bereits während des laufenden Projektes realisiert werden kann. Mit dem Abschlussbericht des Projektes wird der Öffentlichkeit zudem die Möglichkeit gegeben, sich über den Erkenntnisgewinn im Rahmen dieses Projektes zu informieren. Der Abschlussbericht soll über die Homepage des INCs abrufbar sein.