

Entwicklung und Untersuchung grenzflächenaktiver
Zinkrizinoleat-Komplexe zur Adsorption von
Schadstoffen aus der Gasphase

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

vorgelegt von

Gordon Thie
aus Hattingen

Institut für Anorganische Chemie
der
Universität Duisburg-Essen

Essen, 2010

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von April 2004 bis Dezember 2009 unter Aufsicht von Herrn Prof. Dr. Günter Schmid am Institut für Anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

Tag der Disputation: 22.02.2010

Prüfungsvorsitzende: Frau Prof. Dr. Karin Stachelscheid

1. Gutachter: Herr Prof. Dr. Günter Schmid

2. Gutachter: Herr Prof. Dr. Heinz Rehage

Teile der Arbeit wurden bereits in vier Patentanmeldungen veröffentlicht:

“Solid odor adsorbent based on zinc ricin oleates and related compounds”,
Sohling, Ulrich; Ruf, Friedrich; Kuhn, Herbert; Thie, Gordon
Eur. Pat. Appl. (2009), EP 2108446 A1 20091014

„Odour adsorbers containing layered silicate, based on zinc ricinoleates and related compounds”,
Sohling, Ulrich; Ruf, Friedrich; Kuhn, Hubert; Thie, Gordon.
PCT Int. Appl. (2009), WO 2009124706 A2 20091015

“Surface-active metal complexes with organic carboxylic and phosphonic acids as cosmetic adsorbents for decontamination and deodorization”,
Kuhn, Hubert; Thie, Gordon
Ger. Offen. (2009), DE 102008010774 A1 20090625

“Preparation of surface active metal complexes on substrates for the adsorption of contaminants”,
Kuhn, Hubert; Thie, Gordon
Ger. Offen. (2009), DE 102008010775 A1 20090625

Für die Unterstützung meiner Arbeiten sowie der Übernahme des Erstgutachtens möchte ich mich im Besonderen bei Herrn Prof. Dr. Günter Schmid bedanken.

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Dr. Hubert Kuhn, der mir mit der Themenstellung den Zugang zu neuen, interessanten Bereichen der Chemie ermöglicht und mir mit stetiger Unterstützung und Diskussionsbereitschaft beratend zur Seite gestanden hat. Des Weiteren möchte ich Herrn Dr. Hubert Kuhn meinen Dank für das mir entgegengebrachte Vertrauen aussprechen.

Der Firma CAM-D Technologies GmbH und insbesondere Herrn Dr. Hubert Kuhn danke ich für die Förderung meiner Arbeit und die Möglichkeit die Dissertation während meines Anstellungsverhältnisses durchführen zu können.

Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung danke ich für die finanzielle Unterstützung des Projekts.

Herrn Prof. Dr. Heinz Rehage möchte ich gleichfalls für die Übernahme des Zweitgutachtens meinen Dank aussprechen. Für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes möchte ich weiterhin Frau Prof. Dr. Karin Stachelscheid danken.

Bei Herrn Frank Pfeifer möchte ich für die Hilfe bei der Anfertigung der ATR IR-Spektren ebenfalls bedanken.

Darüber hinaus danke ich Herrn Dr. Ulrich Sohling für die konstruktiven Gespräche und Unterstützung.

Für eine Einführung in den Bereich Zinkrizinoleat bzw. Schadstoffadsorption möchte ich des Weiteren Herrn Dr. Felix Müller sowie Herrn Jörg Peggau herzlich danken.

Ein ganz großes Dankeschön gilt meiner geduldigen Frau Ute, die mir während meiner Arbeit immer motivierend und unterstützend zur Seite stand.

Zuletzt möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die es mir durch ihre Unterstützung ermöglicht haben, Chemie zu studieren und damit auch die vorliegende Dissertation zu erstellen.

Meinen Eltern

1	EINLEITUNG	1
1.1	Problemstellung und Zielsetzung.....	8
2	GRUNDLAGEN	11
2.1	Metallseifen und Tenside.....	11
2.1.1	Eigenschaften und Herstellung von Metallseifen	11
2.1.2	Zinkkrizinoleat	12
2.2	Grenzflächen.....	18
2.2.1	Konturanalysen zur Ermittlung der Oberflächenspannung [50]	20
2.2.2	Aggregatbildung von Tensiden	21
2.2.3	Adsorption an Grenzflächen.....	22
2.2.3.1	Fluid/Fluid-Reaktionen	22
2.2.3.2	Absorptionsverstärkung durch chemische Reaktionen	23
2.2.3.3	Adsorption an Festkörpern [37, 38].....	26
2.2.3.4	Adsorption in gas/fest/flüssig-Systemen [31, 40, 45, 46]	28
2.3	Komplexbildner	30
2.4	Methoden.....	33
2.4.1	Molecular Modelling	33
2.4.1.1	Das COMPASS-Kraftfeld	34
2.4.2	ATR-IR-Spektroskopie	37
3	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	38
3.1	Durchführung der Messung	38
3.1.1	Gasadsorptionsmessungen alkoholischer Zinkkrizinoleat-Systeme	38
3.1.2	Adsorption von Ammoniak	40
3.1.2.1	Adsorption von Ammoniak durch in Propanol gelöstes Zinkchlorid	44
3.1.2.2	Bestimmung des Adsorptionsverhältnisses von ZnRi zu Ammoniak	46
3.1.2.3	Adsorption von Ammoniak mit Gasphasendurchmischung	48
3.1.3	Adsorption von Schwefelwasserstoff	51
3.1.3.1	Adsorption von Schwefelwasserstoff durch in Propanol gelöstes Zinkchlorid	55
3.1.3.2	Bestimmung des Adsorptionsverhältnisses von ZnRi zu Schwefelwasserstoff	56
3.1.3.3	Adsorption von Schwefelwasserstoff mit Gasphasen durchmischung.....	58
3.1.4	Adsorptionsmessung an mit Zinkkrizinoleat belegten Feststoffen.....	59
3.1.5	Adsorption von Ammoniak	60
3.1.5.1	Adsorption von Schwefelwasserstoff.....	63
3.1.6	Einfluss des Alkohols auf das Bindungsvermögen von Zinkkrizinoleat.....	65
3.1.6.1	Adsorption von Ammoniak an mit Zinkkrizinoleat belegtem Poraver verschiedener Ethanolgehalte	65
3.1.6.2	Adsorption von Schwefelwasserstoff an mit Zinkkrizinoleat belegtem Poraver verschiedener Ethanolgehalte	69
3.2	Molecular-Modelling-Berechnung des ethanolischen Zinkkrizinoleat-Systems	71
3.3	Gasadsorptionsmessungen wässriger Zinkkrizinoleat- Komplexbildner-Systeme	74
3.3.1	Adsorption von Schwefelwasserstoff	75
3.3.2	Vergleich des Schwefelwasserstoff-Bindungsvermögens von Zinkacetat und Zinkkrizinoleat in wässriger Lösung	78
3.3.3	Adsorption von Ammoniak	80
3.3.4	Vergleich des Ammoniak-Bindungsvermögens von Zink- acetat und Zinkkrizinoleat in wässriger Lösung	83
3.3.5	Adsorption von Ethanthiol	85
3.4	Der Einfluss der Feuchtigkeit auf das Bindungsvermögen von Zinkkrizinoleat	87

3.4.1	Adsorption von Ammoniak	87
3.4.2	Adsorption von Schwefelwasserstoff	90
3.4.3	Molecular-Modelling-Berechnung des wässrigen Systems Zinkrizinoat/IDS	92
3.5	Untersuchung des Mechanismus	94
3.6	Untersuchung der Grenzflächenaktivität	96
3.6.1	Messung des dynamischen Kontaktwinkels	96
3.6.2	Bestimmung der Oberflächenspannung	98
3.7	Einfluss der Komplexbildner auf die Löslichkeit von Zinkrizinoat	99
3.8	Trocknung des wässrigen Zinkrizinoat/IDS-Komplexes	103
3.9	Ergebnisse der ATR-IR-Spektroskopie	105
4	DISKUSSION.....	110
4.1	Zink-Alkoholbindungen in Enzymen	121
5	AUSBLICK	123
5.1	Die Anwendung von Zinkrizinoat-Systemen in der Praxis.....	125
6	ZUSAMMENFASSUNG	128
7	EXPERIMENTELLER TEIL.....	130
7.1	Verwendete Chemikalien und Geräte	130
7.1.1	Verwendete Messgeräte zur Messung der Gasadsorption.....	132
7.1.2	Aufbau der Versuchsanordnung	133
7.1.3	Durchführung der Adsorptionsmessungen	134
7.2	Herstellung der Lösungen/Feststoffe.....	134
7.2.1	Herstellung der wässrigen/alkoholischen Zinkrizinoat-Lösungen	134
7.2.2	Herstellung der festen mit Zinkrizinoat belegten Substrate	136
7.3	Kontaktwinkelmessung/Bestimmung der Oberflächen-spannung	137
7.3.1	Durchführung der Bestimmung der Oberflächenenergie und der Kontaktwinkelmessung	138
7.4	Durchführung der IR-Messungen	139
8	LITERATUR.....	140

1 Einleitung

Die Beseitigung von Schadstoffen aus der Atmosphäre sowie aus Flüssigkeiten und Abfällen spielt eine große Rolle.

Die Sorge vor gesundheitlicher Belastung und die durch die Medien der heutigen Zeit gesteigerte Sensitivität bezüglich der uns umgebender Schadstoffe in Luft und Umwelt, führt zu einer größeren allgemeinen Aufmerksamkeit gegenüber diesen Stoffen.

Ferner führen die immer höher werdenden Sicherheitsbestimmungen in der Industrie bezüglich der Belastung an Arbeitsplätzen sowie der Auflagen der Abgas- und Abwasserbehandlung zu der Entwicklung immer neuer Filtertechniken und Methoden zur Verhinderung und vor allem zur irreversiblen Bindung von Schadstoffen.

Der wesentliche Anteil der gasförmigen Schadstoffe, die ferner für eine sehr hohe Geruchsbelästigung in der Umwelt führen, wird größtenteils durch organische Sauerstoff-, Schwefel und Stickstoffverbindungen, wie Schwefelwasserstoff, Mercaptane, Dialkyl- und Diarylsulfide und Polysulfide sowie niedere aliphatische und aromatische Amine bzw. Substanzen mit schwefel- und stickstoffhaltigen funktionellen Gruppen abgedeckt. [1].

Oben genannte Schadstoffe entstehen insbesondere durch die Behandlung und Lagerung von Müll durch aerobe Gärungsprozesse und anaerobe Fäulnisprozesse. Dabei handelt es sich meist um schwefelhaltige Verbindungen, die durch aerobe und anaerobe Fäulnisprozesse entstehen, wie Mercaptane oder Schwefelwasserstoff. Vor allem im Agrarbereich, der Massentierhaltung und auch bei Biogasanlagen entstehen größere Mengen Ammoniak und niedere Amine mit hohem toxischen Potential.

Aber auch durch bakterielle und enzymatische Zersetzungsprozesse entstehen Schadstoffe wie Ammoniak, Amine und schwefelhaltige Substanzen, die darüber hinaus auch für eine erhebliche Geruchsbelästigung sorgen.

Die Entfernung dieser Schadstoffe spielt eine immer größere Rolle, so dass ein breites Spektrum an Adsorptionsmitteln und Filtertechniken zur Eliminierung dieser Schadstoffe zur Verfügung steht.

Im industriellen Bereich werden vermehrt Filtersysteme verwendet, um die Schadstoffkonzentration innerhalb der Abgase zu senken oder die Luft bei der Umwälzung in Klimaanlage zu reinigen. Auch das Prinzip der atmosphärischen Verdünnung durch hohe Kamine [3] wird dazu genutzt, um Abgase so zu verdünnen, dass die Schadstoffkonzentration herabgesetzt wird.

Insbesondere der Einsatz von Aktivkohle, als unpolares Adsorptionsmittel, führt in modernen Filteranlagen zur Entfernung von Schadstoffen aus der Gasphase [36]. Die Möglichkeit der Beschichtung der Aktivkohle mit verschiedenen Substanzen führt dabei zu selektiven Einsatzmöglichkeiten. Beispielweise führt die Beschichtung mit alkalischen Substanzen zur besseren Adsorption azider Verbindungen.

Darüber hinaus werden auch polare Adsorptionsmittel wie Schichtsilikate, Aluminiumoxid, Kieselgel sowie Zeolithe zur Adsorption von Gasen und Schadstoffen genutzt [36].

Die o.g. Adsorptionsmittel besitzen keine Selektivität bezüglich der Adsorption bestimmter Schadstoffe – so werden polare Schadstoffe an den polaren Adsorptionsmitteln und unpolare Schadstoffe an unpolaren Adsorptionsmitteln gebunden. Die Ad- oder Absorption sämtlicher Stoffe in Poren oder Schichtstrukturen erfolgt dabei durch polare oder apolare van-der-Waals-Wechselwirkungen [3].

Auch Cyclodextrine, eine Substanzklasse die zu den cyclischen Oligosacchariden zählt, finden Verwendung zur Adsorption von Schadstoffen.

Ein Nachteil des Einsatzes von Cyclodextrinen liegt in der Reversibilität der Schadstoffbindung. Adsorbierte Schadstoffe werden im Innern eines Cyclodextrin-Rings über elektrostatische Wechselwirkungen festgehalten und können bei Änderung der äußeren Einflüsse wie Temperatur oder bei Änderung der sie umgebenden Feuchtigkeit, die gebundenen Schadstoffe wieder freisetzen. Cyclodextrine werden daher vermehrt genutzt, um Stoffe kontrolliert in Umgebungen freizusetzen [60].

Die Verwendung von Metalloxiden wie CuO, ZnO und MgO kann im Bereich der Adsorption von Lösungsmitteln erfolgen. Adsorbiert werden an solchen Metalloxiden beispielsweise Toluol, Tetrachlormethan, Benzol sowie Alkane [62].

Weiterhin werden Oxide wie ZnO und Fe₂O₃, zur Adsorption von Ammoniak sowie zur Entschwefelung von Gasen genutzt [63, 64].

Zur Entfernung organischer Schwefelverbindungen ist außerdem der Einsatz von Metallsalzen wie Zinkacetat und Zinknitrat sowie Kupfernitrat und Kupferacetat bekannt [65].

Ferner werden Metallsalze in Verbindung mit polyfunktionellen Komplexbildnern umgesetzt um, in Gegenwart von Sauerstoff, eine Oxidation von Schadstoffen zu erreichen [66]

Auch die Bindung von Stickstoffoxiden sowie Schwefel-Verbindungen durch die Kombination von Zink(II)- und Eisen(II)-Salzen mit Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) wird in der Literatur beschrieben [67].

Weiterhin ist die Anwendung von Zinksalzen der Abietinsäure sowie von Zinksalzen hydroxylierter gesättigter und ungesättigter Fettsäuren in Flüssigkeiten bekannt [68]. Diese Zinkmetallseifen werden mit Hilfe von tertiären Aminen und ethoxylierten Fettalkoholen gelöst und als Schadstoffabsorber zur Absorption von schwefel- und stickstoffhaltigen Stoffen eingesetzt. Darüber hinaus werden auch die Löslichkeit und der daraus resultierende Einsatz von Zinkrizinoleat in Ethanol als Sprühlösung beschrieben.

Insbesondere Zinkrizinoleat wird zur Schadstoffadsorption verwendet. So wird Zinkrizinoleat auf Basis von aminhaltigen Solubilisatoren [8], welches eine wässrige Lösung von Zinkrizinoleat auf der Basis von alkoxylierten Aminen beschreibt, formuliert und als sprühbares Adsorptionsmittel für den Einsatz im Bereich der Geruchsauslöschung bei Textilien und im Wasch- und Reinigungsmittelbereich verwendet.

Darüber hinaus wird Zinkrizinoleat als flüssiger, wasserlöslicher Schadstoffabsorber in wässrigen Systemen mit amino-funktionellen Aminosäuren genutzt [7].

Im Bereich der festen Schadstoffadsorber ist bekannt, dass Zinkrizinoleat aus einer komplexen wässrigen Formulierung auf anodisiertes Aluminiumoxid aufgebracht werden kann. Der so entstandene, mit Zinkrizinoleat geträgerte, Feststoff kann im industriellen Bereich in der Adsorption von schwefel- und stickstoffhaltigen Verbindungen eingesetzt werden [9]. In der Erfindung wird postuliert, dass das in den Poren des anodisierten Aluminiumoxid gebundene Wasser zu einer möglichen

Aktivierung des Zinkrizinoleats bzw. der auf Wasser basierenden Aktivformulierung führen sollte [10].

Die Wirksamkeit dieser metallorganischen Metallseifen wurde darüber hinaus hinsichtlich der Adsorption von Mercaptanen, Schwefelwasserstoff und Aminen in einer Dissertation der Universität-Gesamthochschule Duisburg im Jahr 1997 untersucht [69]. Untersucht wurde hier Zinkrizinoleat als Feststoff in verschiedenen Körnungen als Adsorptionsmittel für die o.g. Schadstoffe. Dabei wurde eine Bindung der Schadstoffe an Zinkrizinoleat gemessen. Die bei der Reaktion gebildeten Produkte – in der Arbeit wurde angenommen, dass es sich um freiwerdende Riziniolsäure handelt - versiegelten die Oberfläche der Metallseifen, so dass eine vorzeitige Beendigung der Schadstoffaufnahme zu beobachten war.

Um eine effektive Entfernung von Schadstoffen zu gewährleisten ist es wichtig, diese chemisch zu binden und/oder einen Schadstoff mit Hilfe des Adsorbens zu einem anderen Produkt umzusetzen bzw. so zu deaktivieren.

Darüber hinaus laufen Adsorptionen aus der Gasphase in eine Flüssigkeit über Grenzflächenreaktionen ab, so dass die Schadstoffe zur Reaktion erst im wässrigen Medium gelöst werden müssen, um dann mit dem Schadstoffabsorber zu reagieren. Innerhalb der flüssigen Phase kommt es weiterhin zu vielen Konkurrenz-Reaktionen, die im Folgenden am Beispiel von Zink gezeigt werden sollen.

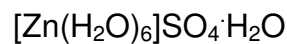
Um den nukleophilen Angriff von Geruchsstoffen an das Zink zu ermöglichen, ist der sterisch ungehinderte Zugang des Nukleophils zum Zink erforderlich.

Beim Einsatz von Metallsalzen, die meist in Hydratform vorliegen, führen die periodisch auftretenden geometrischen Strukturen zu einer Abschirmung des Metalls durch die im Kristallgitter vorliegenden Gegenionen. Des Weiteren ist zur Entfernung des anhaftenden Kristallwassers erst die Aufbringung von thermischer Energie notwendig. Auch durch das Lösen von Übergangsmetallionen in Wasser bildet sich eine Hydratschicht um das Metallion, die eine Reaktion mit Nukleophilen in Lösung verhindert.

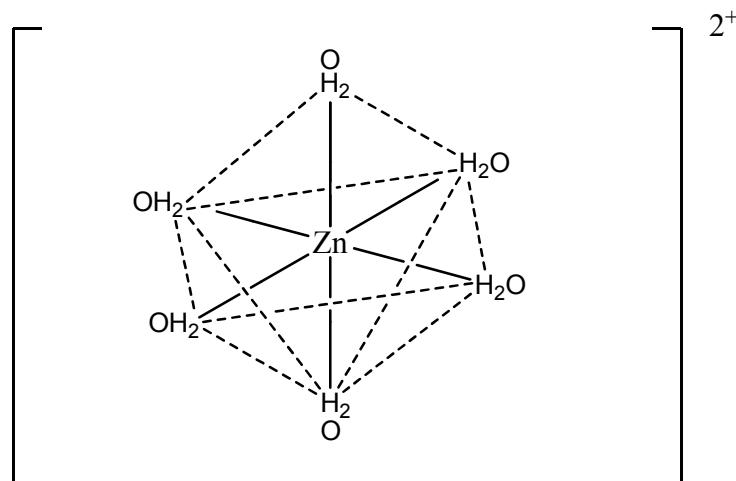
Einleitung

Beispielweise werden innerhalb der Kristallstruktur von Zinksulfat-Heptahydrat die meisten Zinkatome innerhalb der Kristallstruktur durch gebundene Gegenionen wie Sulfat und Kristallwasser abgeschirmt, dadurch ist eine Reaktion von Nukleophilen nur durch einen hohen Überschuss des Feststoffs möglich. Das im Zinksulfat-Heptahydrat vorliegende Kristallwasser kann erst bei 240 °C komplett entfernt werden.

Chemisch betrachtet muss für das Zinksulfat-Heptahydrat die folgende Formel angegeben werden:



Dabei sind sechs Wassermoleküle oktaedrisch als Hydrat an das Zink gebunden [77]:

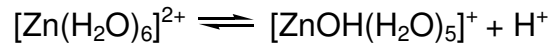


Das siebte Wassermolekül ist durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen an die anderen Wassermoleküle oder das Anion gebunden [77].

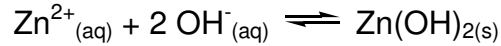
Viele auf Stickstoff basierende Geruchsstoffe werden außerdem durch den pH-Wert der sie umgebenden wässrigen Lösung verändert.

Das Ammoniak/Ammonium-Gleichgewicht liegt nur im alkalischen Bereich auf der Seite des Ammoniaks – eines osmogenen nukleophilen Zielmoleküls.

Im alkalischen Bereich findet die Bildung von festem Zinkhydroxid als Konkurrenzreaktion statt, so dass eine Reaktion von Zink mit Ammoniak in wässriger, alkalischer Lösung nur in großem Überschuss stattfinden kann:

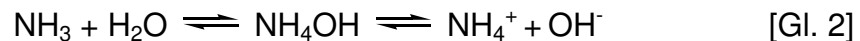


[Gl. 1]

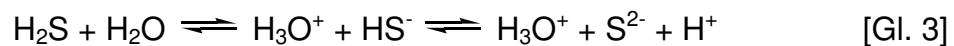


Des Weiteren zeigen Nucleophile wie Ammoniak und Schwefelwasserstoff in wässriger Phase Konkurrenzreaktionen, die der Desodorierung bzw. Schadstoffbindung entgegenwirken.

Ammoniak in Lösung reagiert beispielsweise mit Wasser zu Ammoniumhydroxid, welches über ein pH-abhängiges Gleichgewicht erst bei pH-Werten >11 komplett auf der Seite des Ammoniumhydroxyd liegt. Eine Bindung des Ammoniak-Gases tritt dabei in Konkurrenzreaktion mit der Bildung von Ammoniumhydroxid:



Ein ebensolches pH-abhängiges Gleichgewicht stellt auch die Reaktion von Schwefelwasserstoff in wässriger Lösung dar. Im Gegensatz zum Ammoniak ist die Löslichkeit von Schwefelwasserstoff in Wasser nicht vergleichbar gegeben, dennoch liegt der Schwerpunkt des Gleichgewichts bei wässrigen Schwefelwasserstoff-Lösungen im sauren pH-Bereich.



Dazu kommt, dass die Löslichkeit von Ammoniak in Wasser ca. 541 g/l beträgt, so dass zur Desodorierung ein relativ großer Überschuss an Adsorptionsmittel vorliegen muss.

Schwefelwasserstoff ist in Wasser nahezu unlöslich, somit ist ein Übergang der Moleküle aus der Gasphase über die Grenzfläche Wasser/Luft nicht gewährleistet. Die Adsorption von (in geringen Mengen) in Wasser gelöstem Schwefelwasserstoff ist darüber hinaus aufgrund der geringen Schadstoffdichte innerhalb der wässrigen Phase erschwert.

Um die Problematik der Konkurrenzreaktionen von wasserlöslichen Schadstoffen in der wässrigen Phase zu umgehen und auf der anderen Seite die Adsorption von nicht wasserlöslichen Schadstoffen aus der Gasphase zu ermöglichen, ist es notwendig, ein grenzflächenaktives Adsorptionsmittel auf Basis einer metallorganischen Verbindung zu entwickeln. Die Verwendung einer nicht wasserlöslichen metallorganischen Verbindung führt dazu, dass das Adsorptionsmittel selbst keine Wasserlöslichkeit aufweist und störende Konkurrenzreaktionen im wässrigen Medium ausbleiben.

1.1 Problemstellung und Zielsetzung

Zinkrizinoleat ist ein in der Industrie weit verbreiteter und vor allem nicht toxischer Wirkstoff, gehört zu der Stoffgruppe der Metallseifen und ist damit unlöslich in wässriger Umgebung.

Als reiner Feststoff ist Zinkrizinoleat weder gut zu verarbeiten noch weist er ein zufriedenstellendes Bindungsvermögen gegenüber Schadstoffen auf. Die Adsorption von Schadstoffen durch flüssige Systeme mit grenzflächenaktiven Wirkstoffen ist darüber hinaus von großem Interesse, um Schadstoffe aus der Gasphase koordinativ zu binden und so endgültig zu entfernen.

Zwar sind einige wässrige Formulierungen mit Zinkrizinoleat entwickelt worden, allerdings sind diese entweder sehr komplex und beeinträchtigen durch den Einsatz von Tensiden die Wasser/Luft-Grenzfläche oder beinhalten Amine, durch deren Verwendung schon ein beträchtlicher Anteil des zur Verfügung stehenden Zinks im Zinkrizinoleat gebunden wird.

Die Wirksamkeit eines Schadstoffadsorbers wird innerhalb einer wässrigen Lösung durch Probleme der Wasserunlöslichkeit von Schadstoffen sowie konkurrierender Hydratationseffekte der wasserlöslichen Schadstoffe im wässrigen Medium beeinträchtigt.

Darüber hinaus weisen Metallionen innerhalb einer wässrigen Lösung kein oder nur ein geringes Bindungsvermögen gegenüber Schadstoffen auf und sind darüber hinaus nicht grenzflächenaktiv. Zur Vereinfachung des Übergangs von Schadstoffen, insbesondere niedermolekularer Verbindungen wie Amine, Sulfide und Mercaptane aus der Gasphase in die wässrige Phase ist es also notwendig, eine grenzflächenaktive Verbindung mit einem hohen Bindungsvermögen zu Schadstoffen zu entwickeln, die die o.g. Schadstoffe irreversibel bindet und aus der Atmosphäre entfernt.

Die Entwicklung eines solchen grenzflächenaktiven und damit wasserlöslichen Systems, bestehend aus Metallseifen - insbesondere von Zinkrizinoleat, würde in der industriellen Verwendung zur Lösung von weitreichenden Schadstoffproblemen und vor allem zur Entwicklung neuer Wirkstoffe und Produkte führen.

Die bisherigen in der Literatur beschriebenen Untersuchungen bezüglich des Zinkrizinoleats wurden mit Schwerpunkt auf die adsorptive Wirksamkeit des Zinkrizinoleats gegen nukleophile Schwefel- und Stickstoffverbindungen durchgeführt. Dabei wurde eine grenzflächenaktive Reaktion des Zinkrizinoleats nicht untersucht. Ferner wurden die bisherigen und vor allem komplexen Formulierungen des Zinkrizinoleats mit Hilfe von anderen grenzflächenaktiven Verbindungen ermöglicht, die eine separate grenzflächenaktive Wirksamkeit des Zinkrizinoleats ausschlossen.

Ausgehend von der Metallseife Zinkrizinoleat, die in vielen Untersuchungen und Veröffentlichungen hinsichtlich der adsorptiven Wirksamkeit gegenüber nukleophilen Schwefel- und Stickstoffverbindungen untersucht wurde, soll in dieser Arbeit eine Möglichkeit gefunden werden, Zinkrizinoleat grenzflächenaktiv bzw. wasserlöslich zur Verfügung stellen zu können. Darüber hinaus soll die Adsorption von nukleophilen Schwefel- und Stickstoffverbindungen – insbesondere durch die Messungen der Adsorption von Ammoniak und Schwefelwasserstoff sowie Ethylmercaptan aus der Gasphase an das grenzflächenaktive Zinkrizinoleat untersucht werden.

Ferner ist es möglich, Zinkrizinoleat in Ethanol bei Raumtemperatur zu lösen. Auch dieses System soll auf die adsorptive Wirksamkeit untersucht werden und ein möglicher Mechanismus der Adsorption von nukleophilen Schadstoffen aus der Gasphase in dieses System soll daraus abgeleitet werden.

Mit Hilfe von unterstützenden Molecular-Modelling-Methoden soll eine mögliche Struktur der Zinkrizinoleat-Komplexe sowie eine mechanistische Erklärung für die Adsorption von nukleophilen Schadstoffen an den beiden verschiedenen Systemen gefunden werden.

Der Einsatz von dynamischen Kontaktwinkelmessungen soll eine mögliche Grenzflächenaktivität der entwickelten Metallkomplexe belegen.

Die Aufnahme von ATR-IR-Spektren der in der Arbeit hergestellten Verbindungen soll genutzt werden um die Struktur der Stoffe aufzuklären sowie weitere Erklärungen für den Mechanismus der Adsorption von Nukleophilen aus der Gasphase zu finden. Ein Vergleich der beiden Systeme, wässrig und alkoholisch, soll gleichfalls Aufklärung darüber bringen, welches System besser zur Adsorption von Nukleophilen geeignet ist und welche unterschiedlichen Verwendungszwecke daraus resultieren.

2 Grundlagen

2.1 Metallseifen und Tenside

2.1.1 Eigenschaften und Herstellung von Metallseifen

Die Verseifung von Übergangsmetall- und Erdalkalikationen mit Fettsäuren führt zu Metallseifen, deren Einsatzschwerpunkt in der industriellen Verwendung liegt [70].

Die Salze der Stearinfettsäure bilden dabei den größten Teil der hergestellten Produkte aus. Von Bedeutung sind allerdings noch die Ölfettsäure und die Talgfettsäure. Ferner spielen für spezielle Anwendungen Sondertypen wie Laurinsäure oder Hydroxystearinsäure eine Rolle.

Metallseifen können aufgrund des breiten Spektrums der Grundeigenschaften in den verschiedensten Bereichen eingesetzt werden. Folgende Eigenschaften der Metallseifen sind dabei besonders hervorzuheben [70]:

- hervorragende Gleitwirkung
- Fähigkeit einiger Metallseifen, Gele zu bilden
- Trennwirkung der Metallseifenpulver
- wasserabweisend
- stabilisierend
- konservierend

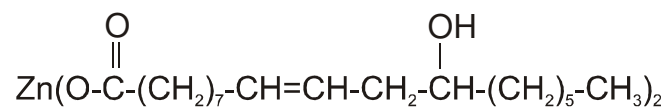
Aufgrund der oben genannten Eigenschaften finden die Metallseifen insbesondere in der Bau-, Schmierstoff-, Kunststoff- und Pharmaindustrie Anwendung. Aber auch in der kosmetischen Industrie werden Metallseifen eingesetzt.

Im Folgenden wird näher auf einen Spezialfall unter den Metallseifen, das Zinkrizinoleat, eingegangen.

2.1.2 Zinkrizinoleat

Zinkrizinoleat (CAS-Nummer: 13040-19-2; IUPAC-Bezeichnung: Zink(Z,12R)-12-hydroxyoctadec-9-enoate) gehört als Stoffklasse zu den Metallseifen und ist ein hochwirksames Desodorierungsmittel.

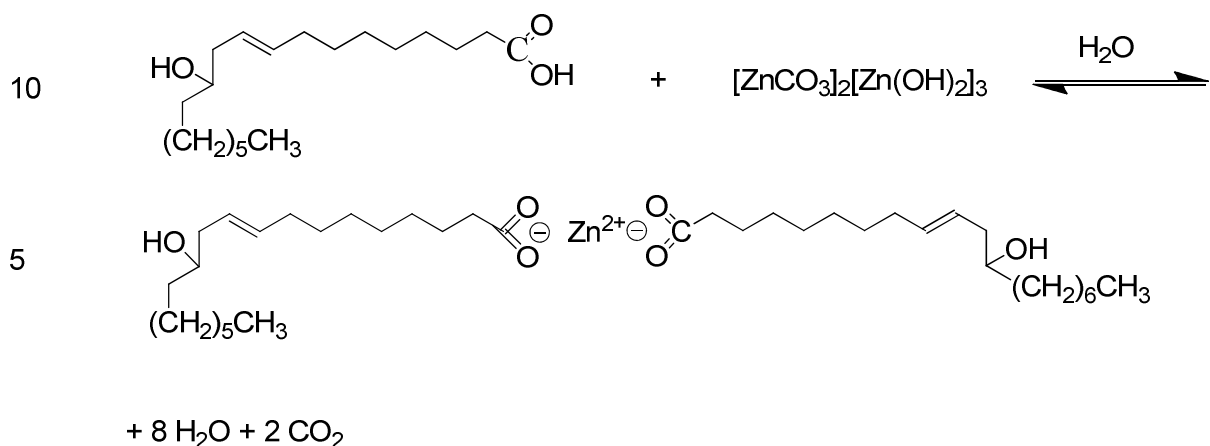
Im weiteren Verlauf der Arbeit soll statt des IUPAC-Namens die Abkürzung ZnRi verwendet werden.



Zinkrizinoleat

Es handelt sich um eine wachsartige Substanz mit einem Schmelzpunkt von ca. 71 °C und einer Schüttdichte von 600 kg/m³ [18]. Die Herstellung von ZnRi erfolgt durch Verseifung eines Zinksalzes mit der Rizinolsäure, der Umsetzung von basischem Zinkcarbonat mit der Rizinolsäure oder durch Umsetzung von Zinkoxid mit Rizinolsäure unter thermischen Bedingungen [17]:

a) Herstellung durch Umsetzung von Rizinolsäure mit Zinkcarbonat

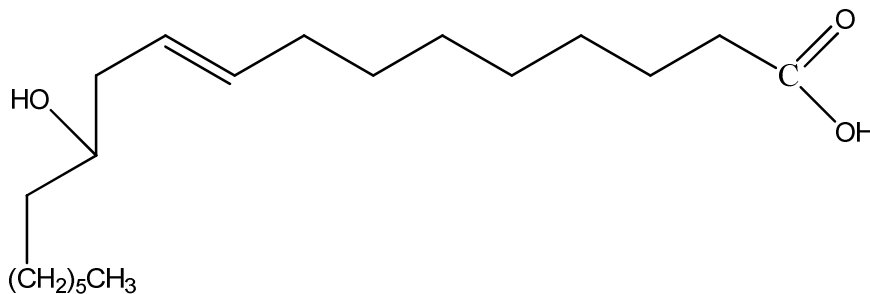


Acylglycerolen der Ölsäure (7 %), Linolsäure (3 %), Palmitinsäure (2 %) und Stearinsäure (1 %).

Rizinusöl selber findet sowohl Anwendung in der kosmetischen Industrie als auch in der Pharmazie unter den Namen „*castor-oil*“ und „*Ricini oleum*“.

Die Doppelbindung in cis-Stellung sorgt für eine Streckung des Moleküls.

Das Außergewöhnliche an Rizinolsäure ist, dass sie als einzige natürlich vorkommende Fettsäure eine Hydroxid-Gruppe trägt [16]. Am zwölften Kohlenstoff-Atom befindet sich ein Stereozentrum. Rizinolsäure ist also in Form der *R*- und *S*-Enantiomeren zugänglich.



Rizinolsäure [12-Hydroxy-cis-9-Octadecensäure]

Durch die geringe Toxizität mit einem LD50 bei oraler Aufnahme von >2000 mg/kg und den nicht sensibilisierenden und Haut- bzw. Augen reizenden Eigenschaften [17] findet Zinkrizinoleat Anwendung im Haushalts-Bereich sowie in der Kosmetik.

Die hohe Abbaubarkeit von 99 % (Methode OECD 301D) [17] sorgt ferner für einen problemlosen Einsatz in alltäglichen Produkten sowie den unproblematischen Einsatz im Haushalt.

Wegen der Verwendung in geringen Konzentrationen ist auch die Entsorgung der desodorierenden Produkte auflagenfrei.

Die Wirkung von ZnRi als Desodorierungsmittel ist schon seit längerer Zeit bekannt [4].

Die adsorptive Wirkung von ZnRi wurde zufällig bei Untersuchungen einer Reihe von zinkhaltigen Verbindungen auf ihre Eignung als fungizide Bestandteile weißer

Anstrichfarben entdeckt, wobei auffiel, dass ZnRi weder bakterizide noch fungizide Eigenschaften aufwies, aber den von den Bakterien- bzw. Pilzkulturen ausgehenden Geruch verringerte [19].

ZnRi findet als Deodorant-Zusatz Anwendung mit dem es möglich ist, Schad- bzw. Geruchsstoffe wie Ammoniak und Amine – direkt durch Applizierung auf die Haut - zu entfernen. Laut Da. Grillo hielt die desodorierende Wirkung dabei so lange an, bis die Absorptionsfähigkeit des ZnRi-Depots auf der Haut aufgebraucht wurde [5].

Der erstmals von der Fa. Grillo in der Literatur beschriebene Wirkungsmechanismus basiert auf der Wirkung von ZnRi als eine Art „Einschlussverbindung“ [5]. Die Applizierung von ZnRi als wasserunlösliches Wachs erfolgte durch Erhitzen und feine Verneblung der Verbindung. Eine Anwendung im wässrigen Medium war nicht möglich [5]. Darüber hinaus war eine zufriedenstellende Wirksamkeit des ZnRi nur bei hoher Wirkstoffmenge zu erreichen.

Die aktuellste Formulierung von Zinkrizinoleat, welche auf einer wässrigen Formulierung basiert und auch in Deodorantien und der Industrie eingesetzt werden kann, wurde von der Fa. Goldschmidt in Essen entwickelt [7]. Im Patent EP 1319394 A1 wird eine wässrige Lösung von ZnRi mit einer amino-funktionellen Aminosäure als Lösungsvermittler und Aktivator beschrieben.

Mit Hilfe von Molecular Modelling wurde eine Erklärung dafür gefunden, wie ZnRi in der reinen Ölphase besteht und welcher mögliche Wirkungsmechanismus dem desodorierenden Effekt unterliegt [2].

Die Ermittlung der wahrscheinlichen Struktur von ZnRi erfolgte über Molecular-Modelling-Methoden [2].

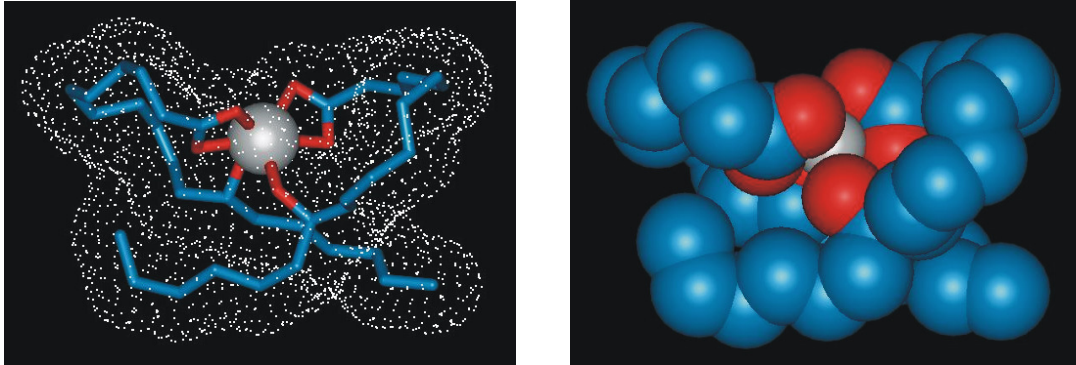


Abb. 1: Zinkrizinoleat simuliert in der reinen Ölphase [2] blau = Kohlenstoff, rot = Sauerstoff, grau = Zink

Abbildung 1 zeigt die Simulation von ZnRi in der reinen Ölphase bzw. einen Ausschnitt aus der Ölphase. Beide Hydroxid-Gruppen (rot) des Rizinolsäure-Restes sowie die Carboxylat-Gruppen (rot) sind fest am Zink-Zentrum (grau) gebunden. Die dadurch resultierende sterische Abschirmung des Zink-Atoms macht es unzugänglich für nukleophile Verbindungen.

Die Simulationen von ZnRi und eines Ammoniak-Moleküls in wässriger Umgebung ergaben eine neue Struktur des ZnRi.

Das durch einen sterischen Schirm von zwei Carboxylat- und zwei Hydroxid-Gruppen abgeschirmte Zink wird durch eine komplette und eine teilweise Dissoziation der Carboxylat-Funktionen in eine offene, für Nukleophile zugängliche Form, welche in Abbildung 2 dargestellt ist, überführt:

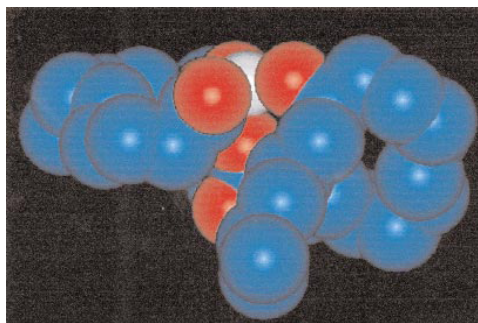


Abb.2: offene Struktur des ZnRi [2]

Eine weitere Simulation mit Ammoniak in Gegenwart von ZnRi in wässriger Umgebung zeigte die Bildung eines Adduktes von ZnRi mit Ammoniak und die Abspaltung der am ZnRi verbliebenen Hydroxid-Gruppen (Abbildung 3).

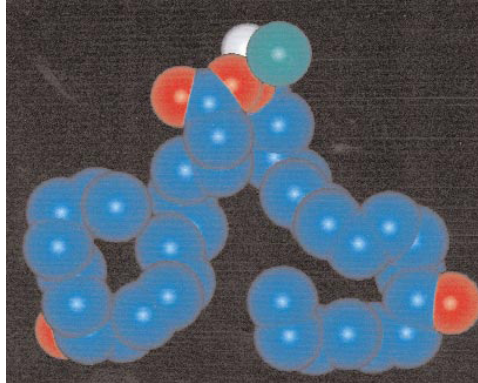


Abb. 3: ZnRi als Ammoniak-Addukt [2]

Zink = grau, Kohlenstoff = blau, Sauerstoff = rot und Ammoniak = türkis

Die durch Ammoniak resultierende erhöhte Löslichkeit des ZnRi, welche durch die Abspaltung der beiden Hydroxid-Gruppen erklärt werden konnte, stand in Einklang mit den praktischen Ergebnissen, dass Amine und Ammoniak die Löslichkeit von ZnRi in Wasser erhöhten [2]. Der genaue Wirkungsmechanismus des ZnRi im Bezug auf Festkörper- und Grenzflächen-Reaktionen wurde bisher weder praktisch noch mit Molecular-Modelling-Methoden untersucht.

Im Gegensatz zu nicht selektiven Adsorptionsmitteln wie Aktivkohlen, Schichtsilikaten oder Metalloxiden führt die Verwendung eines selektiven Schadstoffadsorbers wie ZnRi dazu, dass nur Stickstoff- und Schwefelhaltige nukleophile Stoffe wie Amine, Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Mercaptane gebunden werden.

2.2 Grenzflächen

Amphiphile Moleküle, also hydrophil und lipophil wirkende Substanzen, können neben einer Aggregation in der flüssigen Phase bei bestimmten Konzentrationen über die Bildung von Micellen oberhalb der CMC (kritische Micellbildungskonzentration) auch an Grenzflächen adsorbieren.

Tenside, Emulgatoren aber auch Lipide zeigen dieses Verhalten in wässrigen Lösungen. Die Adsorption von solchen Verbindungen an der Grenzfläche geht mit der Senkung der Grenzflächenspannung, im Fall Wasser/Luft der Oberflächenspannung, einher.

An der Grenzfläche befindliche Moleküle befinden sich in einem spezifischen energetischen Zustand, der die Oberflächenspannung definiert. In der kondensierten Phase kompensieren sich die vektoriellen Kräfte der Moleküle gegenseitig.

An der Oberfläche Wasser/Luft hingegen wirken nur vektorielle Kräfte in Richtung kondensierter Phase, was eine Erniedrigung der Energie durch eine Verringerung der Oberfläche zur Folge hat [26]:

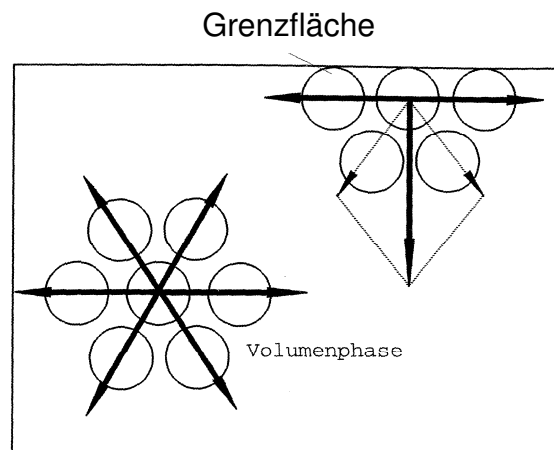


Abb. 4: Vektorielle Definition der Oberflächenspannung [26]

Die freie Oberflächenenergie ist definiert als reversible Arbeit, welche man bei konstantem Volumen und Temperatur aufwenden muss, um die Oberfläche einer Flüssigkeit zu vergrößern [6]:

$$\sigma_{ij} = \left. \frac{\partial F}{\partial A_{ij}} \right|_{V,T} \quad [\text{Gl. 4}]$$

σ = Oberflächenenergie

∂F = Arbeit

∂A = Oberfläche

Die Young'sche Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen der Oberflächenspannung eines Feststoffs, der Oberflächenspannung der Flüssigkeit, der Grenzflächenspannung zwischen Feststoff und Flüssigkeit und dem Kontaktwinkel.

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cos \Theta \quad [\text{Gl. 5}]$$

γ_{sg} = Oberflächenspannung des Festkörpers

γ_{sf} = Grenzflächenspannung der Grenzfläche fest/flüssig

γ_g = Oberflächenspannung der Flüssigkeit

Die Formel besagt, dass die Benetzungstendenz sich aus der Bestimmung des Randwinkels, den die Flüssigkeiten mit der festen Oberfläche bilden, ableiten lässt.

γ ist die Grenzflächenspannung, θ entspricht dem vorherrschenden Kontaktwinkel.

Je höher die Benetzung ist, desto kleiner ist der Kontaktwinkel. Über den Vergleich der dynamischen Kontaktwinkel verschiedener Tensidlösungen auf gleichen Oberflächen ist es außerdem möglich, Rückschlüsse auf unterschiedlichen Oberflächenenergien von Tensid-Lösungen zu ziehen.

2.2.1 Konturanalysen zur Ermittlung der Oberflächenspannung

[50]

Ein an einer Spritzenkanüle hängender Tropfen nimmt aufgrund seiner Oberflächenspannung eine charakteristische Form und Größe an.

Die Gravitationskraft, die im hydromechanischen Gleichgewicht in einer bestimmten Höhe auf den Tropfen wirkt, entspricht dem Laplace-Druck, der sich aus der Krümmung der Tropfenkontur an dieser Stelle ergibt.

Mit Kenntnis der Krümmungsradien an einem bestimmten Punkt der Tropfenkontur (P), sowie der Bogenlänge (s) und dem Winkel ϕ kann die praktisch ermittelte Tropfenkontur über numerische Integrationsverfahren an eine Gleichung angepasst werden, welche die Tropfenkontur beschreibt.

Wenn das relative Größenverhältnis eines gemessenen Tropfens zum entsprechenden theoretischen Tropfenprofil bestimmt wird, kann ferner auch die Grenzflächenspannung bzw. im Fall flüssig/gasförmig die Oberflächenspannung bestimmt werden.

Abbildung 5 zeigt die Geometrie eines hängenden Tropfens sowie die zur Konturanalyse notwendigen Parameter:

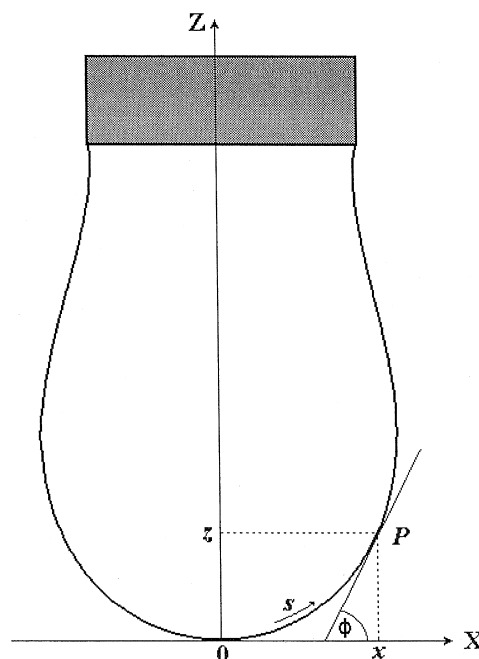


Abb. 5: Geometrie eines hängenden Tropfens [49] wobei P = Punkt in der Tropfenkontur, s = Bogenlänge, ϕ = Winkel

2.2.2 Aggregatbildung von Tensiden

Beim Lösen eines Tensids in Wasser kommt es zu verschiedenen Strukturbildungen, die in Abhängigkeit von der Tensidkonzentration in drei Phasen unterschieden werden können [34, 35]:

1. Zustandsgebiet:

In einer verdünnten Tensid-Lösung werden unterhalb der CMC, der kritischen Mizellbildungskonzentration, Adsorptionsschichten gebildet. Durch Anlagerung der Adsorptionsschichten an der Grenzfläche zwischen flüssiger und Gas-Phase kommt es zur Erniedrigung der Benetzungsspannung.

2. Zustandsgebiet:

Durch Erhöhung der Tensidkonzentration und Erreichen der kritischen Mizellbildungskonzentration bilden sich die o. g. Aggregate in Form von Mizellen. Dabei können die Mizellen eine Stab-, Kugel- oder Disken-Form annehmen. Die Bildung der Mizellen erfolgt dabei unter Entropiezunahme, da bei der Mizellenbildung die lipophilen Molekülanteile von Wasser befreit werden.

3. Zustandsgebiet:

Bei weiterer Erhöhung der Tensidkonzentration kommt es zur Bildung von lyotropen Mesophasen, die aus Zusammenlagerung von kugel- und stäbchenförmigen Mizellen gebildet wird. Die sich bildende Struktur wird als kubische, hexagonale oder lamellare Phase bezeichnet.

Abbildung 6 zeigt die verschiedenen Zustandsgebiete bei steigender Tensidkonzentration:

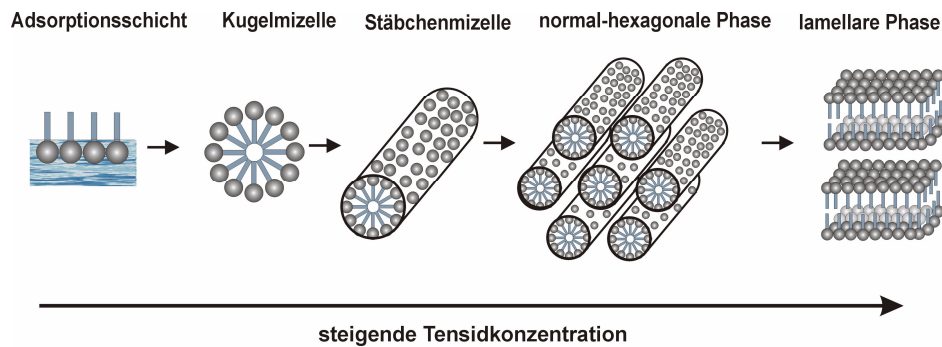


Abb. 6: Verschiedene Strukturbildungen bei steigender Tensidkonzentration [26]

2.2.3 Adsorption an Grenzflächen

2.2.3.1 Fluid/Fluid-Reaktionen

Durch das Anlagern eines tensidisch wirkenden Adsorbens an Grenzflächen Wasser/Luft können bestimmte Zielmoleküle, auch wenn diese nicht wasserlöslich sind, an der Grenzfläche gebunden und in die kondensierte Phase transportiert werden.

Im Gegensatz zur Absorption, einem reinen Volumeneffekt, werden dabei keine Stoffe (Absorptive) in das Absorbens, also den absorbierenden Stoff, eingelagert, sondern außerhalb des Stoffes angelagert. Der gebundene Stoff wird in diesem Fall als Adsorptiv bezeichnet [28]. Bei der Adsorption handelt es sich somit um einen reinen Oberflächeneffekt.

Der Einfluss von oberflächenaktiven Substanzen auf die Kinetik der Adsorption eines Gases wurde in Bezug auf gerührte und statische Systeme in verschiedenen Veröffentlichungen behandelt [29, 30, 31, 32].

Die Ergebnisse zeigten, dass die Durchlässigkeit einer Monolayer-Schicht eines grenzflächenaktiven Stoffes von dem Zustand der Schicht, also fest, flüssig oder gasförmig, abhängt.

Darüber hinaus unterscheiden sich die Adsorptionsraten der Gase mit Änderung der Monoschicht bzw. durch Einsatz verschiedener grenzflächenaktiver Stoffe.

Burnett und Himmelblau [33] zeigten ferner in ihren Versuchen, dass die Bildung einer wasserlöslichen Monoschicht auf einer wässrigen Phase zu einer Erhöhung der Absorption verschiedener Gase wie z.B. Ammoniak führte.

2.2.3.2 Absorptionsverstärkung durch chemische Reaktionen

Bei der Absorption eines Gases in ein Lösemittel finden Stofftransporte durch die Grenzfläche flüssig/gasförmig statt, die von zwei verschiedenen Modellen beschrieben werden können [36, 37]:

- a) **Zweifilmmodell** nach Lewis und Whitmann
- b) **Surface-Renawal-Theory** nach Danckwert

Das Zweifilmmodell, gezeigt durch Abbildung 7, nimmt zwei an der gas/flüssig-Grenzfläche bestehende laminare Grenzschichten an, in denen der Stofftransport lediglich durch Diffusion erfolgt. Der gesamte Stofftransportwiderstand wird dabei auf beide Grenzschichten bezogen. Das Zweifilmmodell ist überdies ein statisches Modell, welches von einem Phasengleichgewicht an der Grenzfläche ausgeht.

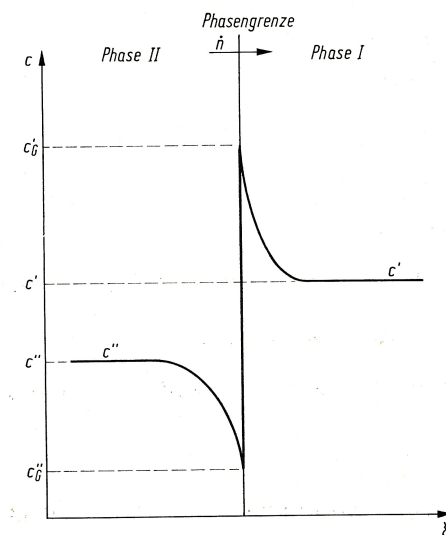


Abb. 7: Konzentrationsverlauf beim Stofftransport [36]

Die Surface-Renewal-Theory nach Danckwert geht nicht mehr von laminaren Grenzflächen aus, sondern betrachtet Fluidelemente, die sich während einer bestimmten Zeit, an der sich die Fluide an der Grenzfläche befinden, durch Stofftransport erneuern. Danckwert postulierte eine Häufigkeitsverteilung der Verweilzeit für einzelne Elemente und eine ständige Erneuerung der Phasengrenzfläche.

Der Stoffübergang vom Adsorptiv in das Adsorbat kann durch eine chemische Reaktion an der Grenzfläche beschleunigt werden.

Ausgehend von einer irreversiblen Reaktion, in der das Adsorptiv durch einen grenzflächenaktiven Stoff (A) an der Grenzfläche umgewandelt wird, ergibt sich mit einem Überschuss des Adsorptiv (B) an der Grenzfläche eine Reaktion pseudo erster Ordnung bezüglich der Komponente (C), die an der Grenzfläche entsteht:



ν = Reaktionsgeschwindigkeit

k = Geschwindigkeitskoeffizient

Der direkte Vergleich der Stoffaustauschgeschwindigkeit der beiden Phasen mit Berücksichtigung einer chemischen Reaktion bzw. der Betrachtung einer reinen physikalischen Absorption ergibt den *Enhancement-Faktor E*.

$$E = \frac{J_1(\text{mit reaktion})}{J_1(\text{ohne reaktion})} \quad \text{[Gl. 7]}$$

J = Stoffaustauschgeschwindigkeit

Ausgehend davon, dass die Reaktion an der Grenzfläche stattfindet und nicht in der flüssigen Phase, kann die Konzentration in der flüssigen Phase als Null betrachtet werden.

Daraus ergibt sich dann für die Stofftransportgeschwindigkeit mit Reaktion:

$$J_1 = E k_1 c^* \quad [\text{Gl. 8}]$$

J = Stoffaustauschgeschwindigkeit

E = Enhancement Faktor

c^* = Gleichgewichtskonzentration an der Phasengrenzfläche

k = Geschwindigkeitskoeffizient

Um den Zusammenhang der Reaktionskinetik sowie der Stoffübergänge im Gas-Flüssig-System zu beschreiben, nutzt man die dimensionslose Hatta-Zahl (HA):

$$HA = \delta \sqrt{k/D} \quad [\text{Gl. 9}]$$

δ = Schichtdicke der Grenzschicht

k = Geschwindigkeitskonstante

D = Diffusionskonstante

δ stellt die Dicke der Grenzfläche, k die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion und D den Diffusionskoeffizient des Adsorptivs in der flüssigen Phase dar.

Hatta-Zahlen mit Werten >3 beschreiben Reaktionen, bei denen die Reaktion des Adsorptiv schon an der Grenzfläche stattfindet und der Stofftransport in die flüssige Phase zu vernachlässigen ist. Werte zwischen 0,3 und 3 beschreiben ein Gleichgewicht zwischen Reaktionen an der Grenzfläche sowie Reaktionen in der flüssigen Phase und Hatta-Zahlen $<0,3$ beschreiben reine Flüssigreaktionen bei welchen die Reaktionen an der Grenzfläche zu vernachlässigen ist.

2.2.3.3 Adsorption an Festkörpern [37, 38]

Die Tendenz von Flüssigkeiten, sich an Feststoffen anzulagern wird als Adsorption bezeichnet. Dabei wird zwischen der Adsorption durch Chemisorption oder Physisorption unterschieden. Chemisorptionsvorgänge finden statt, wenn das Adsorbat, also der zu adsorbierende Stoff an das Adsorbens (Substrat), durch eine chemische Bindung angelagert wird. Im Gegensatz zu der Physisorption, bei der das Adsorbat durch physikalische Wechselwirkungen (wie z.B. van-der-Waals-Kräfte) an das Adsorbens gebunden wird, kann die Chemisorption dazu genutzt werden, ein Adsorbat endgültig aus einem Medium zu entfernen. Die Enthalpie der Chemisorption ist im Vergleich zur Physisorption wesentlich höher, was zu einer stärkeren Bindung führt.

Für die Ermittlung von Gleichungen bei der heterogenen Katalyse werden oft Adsorptionsisothermen verwendet, welche sich durch den Verlauf des Bedeckungsgrades als Funktion des Druckes bei konstanter Temperatur ergeben.

Die einfachste Beschreibung einer Isothermen ist dabei die *Langmuir-Isotherme* [39], bei der davon ausgegangen wird, dass maximal eine Monolage adsorbierter Moleküle auf einer einheitlichen Oberfläche mit gleichwertigen Bindungsstellen entsteht. Dabei werden Wechselwirkungen zwischen den Bindungsstellen nicht berücksichtigt.

$$\frac{n_i}{n_{i,mon}} = \frac{K_i p_i}{1 + K_i p_i} = \frac{1}{1 + \frac{1}{K_i p_i}} \quad [\text{Gl.10}]$$

n = Anzahl adsorbierter Moleküle

K_i = Gleichgewichtskonstante

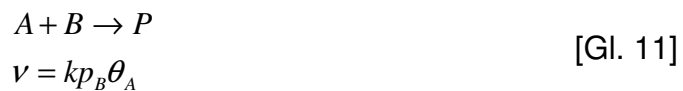
p = Druck

Die Geschwindigkeit mit der sich das Gleichgewicht, beschrieben durch Gleichung 10, einstellt hängt im Wesentlichen von der Diffusion des Adsorbats ab.

Durch Porosität, Molekulargewicht sowie Korngrößen des Adsorbens lässt sich die Geschwindigkeit der Adsorption durch Anpassung an das Adsorbat variieren.

Der Zusammenstoß bzw. die Reaktion zwischen einem in der Gasphase befindlichen Reaktanden und einem auf der Oberfläche adsorbierten Molekül wird durch den *Eley-Rideal-Mechanismus* erklärt.

Die Bildungsgeschwindigkeit v eines Produktes P hängt proportional vom Druck des Reaktanden B p_B und vom Bedeckungsgrad θ_A der Oberfläche mit A ab.



Die Berücksichtigung der Stöße von adsorbierten Teilchen wird durch den *Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus* erklärt und basiert auf einer Reaktion 2. Ordnung



$k =$ Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

Der Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus beschreibt die Adsorption von zwei Reaktanden, die gleichzeitig auf der Katalysatoroberfläche adsorbieren und dann zu einem Produkt P weiterreagieren.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Adsorptionsversuche beruhen auf der Adsorption von Molekülen aus der Gasphase auf, schon mit dem Adsorbat belegten, inerten Trägern. Diese Art der Adsorption wird näherungsweise am besten durch den o.g. Eley-Rideal-Mechanismus beschrieben.

2.2.3.4 Adsorption in gas/fest/flüssig-Systemen [31, 40, 45, 46]

Neben der Reaktion bzw. Adsorption an der Festkörperoberfläche können in einer heterogenen Reaktion von Suspensionen weitere Transportwiderstände die Adsorption und somit die effektive Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen:

Dazu zählen der Widerstand der flüssigen Phase, der den Stoffübergang des Adsorptivs an die äußere Oberfläche des Adsorbens behindert und der Transport des Adsorptivs in die inneren Poren des Adsorbens.

Ähnlich wie die Gleichgewichtseinstellung an der Phasengrenze gasförmig/flüssig kann der Schritt der eigentlichen Adsorption in der Regel als sehr schnell angenommen werden.

Die Reaktionsgeschwindigkeit „ r “ lässt sich durch die Limitierung des Stoffübergangs flüssig/fest und den Widerstand der Flüssigkeit bezogen auf das Adsorptiv „A“ folgend definieren:

$$r_{eff} = k_s a_s (c_A - c_{A0}) \quad [Gl. 13]$$

a = äußere Oberfläche des Adsorbens

r = Reaktionsgeschwindigkeit

c = Konzentration des Adsorptivs

k = Stoffübergangskoeffizient

Für Gase ergibt sich analog durch Substitution der Konzentration mit dem Partialdruck des Adsorptivs (p):

$$r_{eff} = k_s a_s (p_A - p_{A0}) \quad [Gl. 14]$$

p = Druck des Adsorptivs

Das in Abbildung 8 dargestellte Modell geht von der Annahme aus, dass die Beladung des Adsorbens gleichmäßig auf den Partikeln verteilt ist und nicht vom Partikelradius abhängt. Zugleich wird lediglich der Grenzfilm betrachtet.

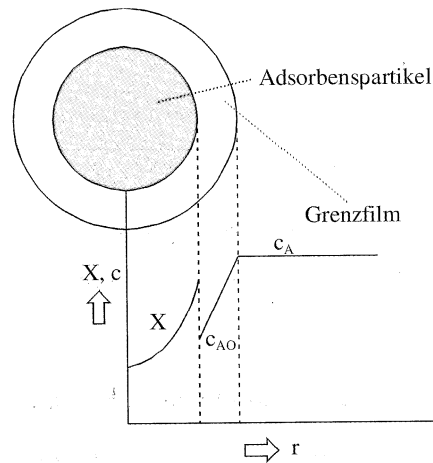


Abb. 8: Modell des Stoffübergangs [40]

Bei geschwindigkeitsbestimmender Reaktion der Adsorption des Adsorptivs am Adsorbens, ergibt sich für den einfachen Fall einer Reaktion erster Ordnung:

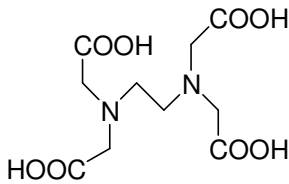
$$r_{eff} = k a_s c_{A0} \quad [Gl. 15]$$

- r = Reaktionsgeschwindigkeit
- k = Stoffübergangskoeffizient
- a = Oberfläche des Adsorbens
- c = Konzentration des Adsorptivs

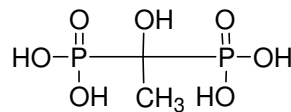
2.3 Komplexbildner

Um die härtebildenden Kationen wie Calcium und Magnesium aus wässrigen Lösungen zu binden, werden Komplexbildner bzw. Chelatoren eingesetzt. Die härtebildenden Kationen sind aufgrund der Bildung von Kalkablagerungen in den meisten Prozessen nicht erwünscht.

Die ersten, bekanntesten Komplexbildner basieren auf Acetaten und Phosphonaten.



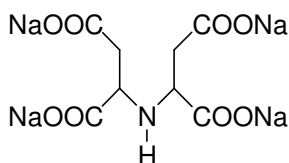
Ethylenediamintetraessigsäure (EDTA)



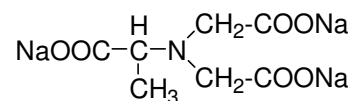
Hydroxyethan-(1,1-diphosphonsäure) (HEDP)

Komplexbildner bilden koordinative Bindungen mit mehrwertigen Metallionen. Der so entstandene Komplex ist ein Ergebnis einer Lewis-Säure-Base-Reaktion, in welcher das komplexierte Zentralatom die Lewis-Säure, der Ligand - also der Chelatbildner - die Lewis-Base darstellt.

In der weiteren Entwicklung von Komplexbildnern wurde der Schwerpunkt verstärkt auf die Verwendung von biologisch abbaubaren Systemen gesetzt. Im Vergleich zu EDTA oder HEDP, welche nur schwer abbaubar sind [20, 21], werden heute meist leicht abbaubare Komplexbildner wie Iminodisuccinat (IDS) oder „Methylglycindiessigsäure“ (Trilon[®] M) eingesetzt [22, 23], die ein wesentlich besseres ökologisches Gesamtprofil aufweisen.



N-(1,2-Dicarboxyethyl)asparaginsäure-Tetranatriumsalz (IDS)

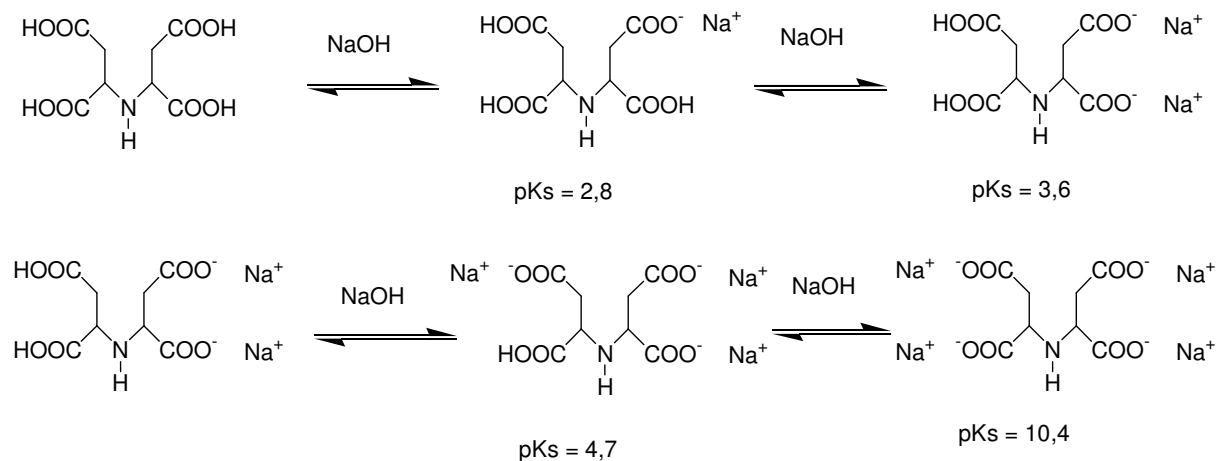


Alanin-N,N (biscarboxymethyl)-, Trisodiumsalz (Trilon[®] M)

Grundlagen

Die Komplexbildung von Metallionen sowie härtebildenden Ionen erfolgt bei unterschiedlichen Deprotonierungsstufen der Komplexbildner.

Am Beispiel von Iminodisuccinat sollen diese schematisch dargestellt werden:



Schema 1: pKs-Werte der Deprotonierungsstufen von IDS [27]

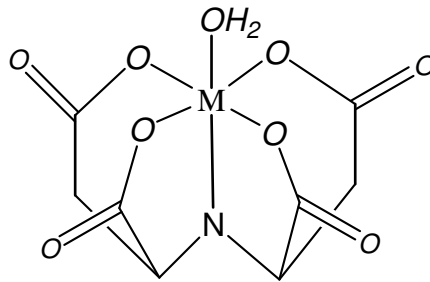
Im weiteren Verlauf der Arbeit werden, anstatt der Verwendung des IUPAC- bzw. INCI-Namens, für folgende Komplexbildner die folgenden Abkürzungen verwendet:

Komplexbildner	IUPAC-Name (der freien Säure)	Verwendete Abkürzung für den Rest der Arbeit
Iminodisuccinat Tetranatriumsalz (IDS)	N-(1,2-Dicarboxyethyl)asparaginsäure	IDS
HEDP	Hydroxyethan-(1,1-diphosphonsäure)	HEDP
Alanin-N,N (biscarboxymethyl)- Trinatriumsalz (Trilon [®] M)	Methylglycin-dicarboxyethansäure	Alcarb

Tab. 1: IUPAC- und INCI-Namen der verwendeten Komplexbildner sowie deren Bezeichnung im weiteren Verlauf der Arbeit.

IDS kann mit Metallionen einen fünffach koordinierten Komplex bilden. Ausgehend von der vollständigen Deprotonierung bzw. pK_{s4} ergibt sich eine oktaedrische Form durch eine Anlagerung eines Wassermoleküls, an die sechste Koordinationsstelle [47].

Die vier Carboxylat-Funktionen wirken dabei als Liganden mit Elektronendonoreigenschaften. Die fünfte koordinative Bindung erfolgt durch das Stickstoff-Atom. Ergebnis ist eine Komplexstruktur mit vier Chelatringen:



Der Einsatz von Komplexbildnern findet oft auch im Bereich der Stabilisierung von Formulierungen sowie als Solubilisierungsmittel Anwendung.

2.4 Methoden

2.4.1 Molecular Modelling

Molecular Modelling bezeichnet das computerunterstützte Modellieren von Struktur, Wechselwirkungen und Dynamik von Molekülen. Durch das Berechnen räumlicher Strukturen größerer Moleküle wie z. B. Biomoleküle ist der Einsatz leistungsfähiger Computersysteme erforderlich.

Durch Molecular Modelling können wichtige Informationen chemischer Systeme oder Moleküle, wie Konformation oder Energien simuliert werden.

Die bei Molecular Modelling genutzten Kraftfelder werden durch Anpassung an experimentelle und theoretische Daten erhalten und beruhen auf Gesetzen der klassischen Physik.

Der Vorteil dieser Kraftfelder ist, dass im Gegensatz zur klassischen quantenmechanischen Berechnung, sehr viel weniger Rechenzeit aufgewendet werden muss. Der Grund dafür liegt darin, dass die für die Berechnung relevanter Elektronenstrukturen schon im Kraftfeld parametrisiert sind, was eine enorme Einsparung von Rechenzeit zur Folge hat.

Der Nachteil der Kraftfeldmethode ist, dass nur parametrisierte Atomtypen berechnet werden können.

Zur Berechnung von Molekülstrukturen durch Geometrieoptimierung, also durch Aufsuchen der Struktur minimaler Energie und zur molekulardynamischen Simulation von Molekülbewegungen ist es notwendig, die potentielle Energie als Funktion der Atomkoordinaten zu berechnen.

Man unterscheidet drei verschiedene Methoden [11]:

a) *Molekularmechanik*

Die Molekularmechanik verwendet Kraftfelder, die durch die klassische Physik definiert werden, zur Beschreibung der potentiellen Energie als Funktion der Atomkoordinaten. Die Gültigkeit der Born-Oppenheimer-Näherung ist auch hier gegeben.

b) *ab-initio-Methode:*

Die *ab-initio-Methode* basiert auf der Lösung der Schrödinger-Gleichung für die Bewegung der Elektronen im Molekül. Daraus erhält man mittels der Born-Oppenheimer-Näherung die Potentialfläche für die Bewegung der Atome des Moleküls d. h. die potentielle Energie als Funktion der Atomkoordinaten.

c) *Semi-empirische Methode*

Semi-empirische Methoden basieren ebenfalls auf der Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung. Durch den Einsatz von experimentell gefundenen Parametern erfordert diese Methode weniger Rechenaufwand.

In der Arbeit wird das Molecular Modelling ergänzend zu den praktischen Messergebnissen bzw. zur Untersuchungen möglicher Wirkungsmechanismen und Strukturen verwendet. Bei dem in der Arbeit verwendeten Kraftfeld handelt es sich um das *COMPASS-Kraftfeld*, welches im nächsten Abschnitt beschrieben wird.

2.4.1.1 Das COMPASS-Kraftfeld

Kraftfelder, wie das genutzte *COMPASS-Kraftfeld* (condensed-phase optimized molecular potentials for atomistic simulations studies) [11] kommen zum Einsatz, um interatomare Wechselwirkungen zu berechnen. Durch die Nutzung von parametrisierten Kraftfeldern ist es möglich, sehr komplexe Systeme und kondensierte Systeme, d.h. Systeme mit einigen tausend bis Millionen Atomen, zu berechnen.

Dabei werden durch Kraftfelder Potentialfunktionen zur Beschreibung der Federkraft verwendet, um die interatomaren Wechselwirkungen zu berechnen [12, 13]. Um den Rechenaufwand komplexer Molekülsystem zu verringern, sind innerhalb des Kraftfelds Atome in verschiedene Atomtypen unterteilt und intraatomare Wechselwirkungen, wie Elektron-Kern und Elektron-Elektron Wechselwirkungen, werden vernachlässigt.

Ein solches Kraftfeld besteht aus Potentialfunktionen und kalibrierten Parametersätzen; dabei wird innerhalb von Kraftfeldern von mittleren Bindungsabständen, -winkeln und Diederwinkeln für verschiedene Kombinationen von Atomen ausgegangen.

Für chemische Bindung, Winkeldeformation, Verdrillung von Bindungssystemen, elektrostatische Wechselwirkungen aufgrund von Partialladungen und van der Waals-Wechselwirkungen werden daraus mit arithmetischen Beziehungen Energien berechnet.

Die potentielle Gesamtenergie eines berechneten Systems ergibt sich aus der Summe bindender (intramolekulare Wechselwirkungen) und nichtbindender (intermolekulare Wechselwirkungen) Potentiale:

$$E_{pot} = E_{inter} + E_{intra} \quad [Gl. 16]$$

Das *COMPASS*-Kraftfeld ist ein Kraftfeld der Klasse 2 und bezieht, im Vergleich zu anderen, einfacheren Kraftfeldern, Kopplungen zwischen Bindungslängen und Bindungswinkel und Torsionswinkel mit in die energetische Betrachtung ein und liefert damit eine höhere Genauigkeit und somit die Übertragbarkeit der Kraftfeldparameter auf neue chemische Systeme. Entwickelt wurde das *COMPASS*-Kraftfeld durch eine Kombination von empirischen und ab-initio Berechnungen [11].

Im Folgenden sind die Terme aufgeführt, auf denen die Berechnung der Gesamtenergie innerhalb des *COMPASS*-Kraftfelds beruht.

$$\begin{aligned}
 E_{total} = & \sum_b [k_2(b-b_0) + k_3(b-b_0)^3 + k_4(b-b_0)^4] + && \text{Term 1} \\
 & \sum_{\Theta} [k_2(\Theta-\Theta_0) + k_3(\Theta-\Theta_0)^3 + k_4(\Theta-\Theta_0)^4] + && \text{Term 2} \\
 & \sum_{\Phi} [k_1(1-\cos\Phi) + k_2(1-\cos 2\Phi) + k_3(1-\cos 3\Phi)] + \sum_{\chi} k_2\chi^2 + && \text{Term 3} \\
 & \sum_{b,b'} k(b-b_0)(b'-b'_0) + \sum_{b,\Theta} k(b-b_0)(\Theta-\Theta_0) + && \text{Term 4} \\
 & \sum_{b,\Phi} (b-b_0)[k_1 \cos\Phi + k_2 \cos 2\Phi + k_3 \cos 3\Phi] + && \text{Term 5} \\
 & \sum_{\Theta,\Phi} (\Theta-\Theta_0)[k_1 \cos\Phi + k_2 \cos 2\Phi + k_3 \cos 3\Phi] + && \text{Term 6} \quad [\text{Gl. 17}] \\
 & \sum_{b,\Theta} k(\Theta'-\Theta'_0)(\Theta-\Theta_0) + && \text{Term 7} \\
 & \sum_{\Theta,\Theta,\Phi} k(\Theta-\Theta_0)(\Theta'-\Theta'_0)\cos\Theta + && \text{Term 8} \\
 & \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + && \text{Term 9} \\
 & \sum_{i,j} \epsilon_{ij} \left[2 \left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^9 - \left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^6 \right] && \text{Term 10}
 \end{aligned}$$

Term 1-3 repräsentieren in der obigen Gleichung die bindenden Wechselwirkungen innerhalb des Moleküls mit Bezug auf Bindung (b), Torsionswinkel (θ), Winkel (Φ) und Schwingung (χ).

Die restlichen Terme 4-8 stellen die Kopplung der internen Koordinaten wie Bindung-Bindung, Bindung-Torsionswinkel, Torsionswinkel-Torsionswinkel-Winkel, Bindung-Winkel, Winkel-Torsionswinkel dar.

Term 9 und 10 beinhalten die nichtbindenden Wechselwirkungen des berechneten Systems, welche durch die Coulombschen Wechselwirkungen sowie durch das Lennard-Jones 9-6 Potential [14, 15] ausgedrückt werden.

Die Validierung des Kraftfeldes erfolgte durch die Berechnung von 178 isolierten Molekülen, 102 Flüssigkeiten und 69 molekularen Kristallen. Die Ergebnisse zeigen, dass das COMPASS-Kraftfeld gut zur Berechnung einer großen Anzahl von isolierten Molekülen, aber auch für kondensierte Phasen verwendbar ist [11].

2.4.2 ATR-IR-Spektroskopie

Zur Messung von Oberflächen oder festen Schichten von Polymeren oder Lacken wird die ATR (*attenuated total reflection*) - Spektroskopie genutzt. ATR Spektren erhält man durch das Messen der abgeschwächten Totalreflexion [52, 53, 54].

Die Messung der Intensität des reflektierten Lichtes einer Probe lässt dabei Rückschlüsse auf die Art der absorbierenden Probe zu.

Der große Vorteil dieses Verfahrens ist hierbei, dass die zu messenden Proben keinerlei Vorbehandlung unterzogen werden müssen und so Informationen einer unveränderten Probe oder eines Werkstücks erhalten werden können.

Die zu untersuchende Probe wird bei diesem Verfahren direkt in Kontakt mit dem ATR-Kristall oder Prisma, welches aus Ge- oder ZnGe-Verbindungen besteht, gebracht. Die Infrarot-Strahlung erfährt innerhalb des ATR-Kristalls mehrfache Reflexion und trifft mehrfach auf die zu untersuchende Probe. Durch die Reflexion an einer Grenzfläche entsteht eine evaneszente Welle, die, wenn sich eine Probe in direktem Kontakt zum ATR-Kristall befindet, mit dieser wechselwirken kann und die im ATR-Kristall geführte Lichtintensität abschwächt.

Am Ende des Kristalls tritt die IR-Strahlung wieder aus und wird über einen Detektor ausgewertet.

Die in dieser Arbeit aufgenommenen ATR-Infrarot-Spektren dienen zum Verständnis der Ergebnisse der experimentellen Messungen.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Durchführung der Messung

Die Gasadsorptionsmessungen erfolgten durch Messung der Adsorption eines Schadstoffs (Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Ethylmercaptan) durch den Einsatz von Adsorbentien als Flüssigkeit oder Feststoff.

Die Messung erfolgte innerhalb eines 500 ml Erlenmeyerkolbens. Detektiert wurde die nach der Adsorption resultierende Gasatmosphäre durch die Verwendung eines Dräger Schadstoffmessgerätes mit spezifischen elektrochemischen Sensoren.

Die genaue Erklärung der Versuchsdurchführung ist in Kapitel 7 der Arbeit aufgeführt.

3.1.1 Gasadsorptionsmessungen alkoholischer Zinkrizinoleat-Systeme

Die Löslichkeit von ZnRi in Alkoholen – insbesondere in primären Alkoholen, ermöglicht den Zugang zur Anwendung von Zinkrizinoleat in nicht wässrigen Lösungen und Applikationen.

ZnRi ist in Ethanol bei Raumtemperatur löslich.

Lösungsversuche mit Methylenchlorid, Diethylenglykolmonobutylether, Aceton sowie iso-Octan und Essigsäureethylester verliefen bei Raumtemperatur negativ. Zwar ist es möglich, ZnRi bei höheren Temperaturen in Lösung zu bringen, bei Raumtemperatur fällt das gelöste ZnRi aber sehr schnell wieder aus.

Zur Überprüfung der Adsorptionseigenschaften bezüglich ZnRi in alkoholischen Lösungen sind im Folgenden einige Diagramme und Ergebnisse aufgeführt, die die Adsorption von Ammoniak und Schwefelwasserstoff aus der Gasphase zeigen.

Ammoniak und Schwefelwasserstoff wurden für die Messreihe im Bezug zur praktischen Anwendung in der Realität zum Einsatz der Schadstoffadsorption bei

aeroben und anaeroben Prozessen sowie als Vertreter der schwefel- und stickstoffhaltigen nukleophilen Substanzklassen ausgewählt.

Die in den praktischen Adsorptionsmessungen verwendeten elektrochemischen Sensoren detektieren die verwendeten Schadstoffe wie Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Ethylmercaptan nur in bestimmten Messbereichen.

Messbereiche der elektrochemischen Sensoren:

Ammoniak	0-200 ppm
Schwefelwasserstoff	0-1000 ppm
Ethylmercaptan	0-40 ppm

Die Einsatzkonzentration der eingesetzten Ammoniaklösungen liegt bei den durchgeführten Messungen weitaus höher als der Messbereich des Ammoniak-Sensors. Dies dient dazu, innerhalb der Messreihen der Ammoniak-Adsorptionen einen großen Unterschied zwischen Blindwert und den verschiedenen Messlösungen erzielen zu können.

Im weiteren Verlauf der Arbeit werden wegen des begrenzten Ammoniak-Messbereichs des verwendeten elektrochemischen Sensors, die Ammoniak-Adsorptionsergebnisse des Träger-Schadstoffmessgerätes einzeln tabellarisch aufgeführt. Die durch die Einsatzmenge von Ammoniak resultierenden ppm-Werte werden berechnet und die Diagramme bezogen auf die berechneten Ammoniak-Mengen erstellt. Werte unterhalb von 200 ppm Ammoniak sind dabei aufgrund des Sensor-Messbereichs von 0-200 ppm als Absolutmesswerte anzusehen, die keiner Umrechnung bedürfen.

Bei der Darstellung der Schwefelwasserstoff-Ergebnisse ergeben sich solche Probleme nicht, da der Messbereich des elektrochemischen Schwefelwasserstoff-Sensors in keiner Messung überschritten wurde.

3.1.2 Adsorption von Ammoniak

Um die Adsorption von Ammoniak aus der Gasphase durch in primären Alkoholen gelöstem ZnRi zu zeigen, wurde 9 Gew.-% ZnRi in den primären Alkoholen 1-Propanol, 1-Nonanol und 1-Decanol gelöst und im Vergleich zu den reinen primären Alkoholen als Blindwert die Adsorption von Ammoniak aus der Gasphase gemessen.

Die durch das Messgerät erhaltenen Werte sind in der folgenden Tabelle 2 aufgeführt:

t [min]	NH ₃ 9 Gew.-% ZnRi, Propanol [ppm]	NH ₃ 9 Gew.-% ZnRi, Nonanol [ppm]	NH ₃ 9 Gew.-% ZnRi, Decanol [ppm]	NH ₃ Propanol, blind [ppm]	NH ₃ Nonanol, blind [ppm]	NH ₃ Decanol, blind [ppm]
10	33	77	112	>200	>200	>200
20	17	48	55	>200	>200	>200
30	17	28	30	>200	>200	>200

Tab. 2: Messwerte der Adsorption von Ammoniak durch ZnRi

Berechnung der adsorbierten Ammoniak-Menge:

Durch Auffüllen der Versuchapparatur mit Wasser und Differenzwägung erhält man ein Messvolumen von 703 ml. Ausgehend von 20 °C resultiert eine Luftdichte von 1,204 kg/m³ [57] sowie eine Ammoniak-Dichte von 0,72 kg/m³ [48].

Bezogen auf das Apparatur-Volumen und die eingesetzte Ammoniaklösung ergibt sich, bei angenommener vollständiger Verdampfung des Ammoniaks in die Gasphase sowie keiner erfolgten Adsorption des Ammoniaks an der Glaswand der Versuchapparatur, eine Konzentration von 1515 ppm.

Ergebnisse und Diskussion

Durch die Berechnung der Ammoniak-Werte nach Einsatzmenge, erhält man folgende Ergebnisse:

t [min]	NH ₃ 9 Gew.-% ZnRi, Propanol [ppm]	NH ₃ 9 Gew.-% ZnRi, Nonanol [ppm]	NH ₃ 9 Gew.-% ZnRi, Decanol [ppm]	NH ₃ Propanol, blind [ppm]	NH ₃ Nonanol, blind [ppm]	NH ₃ Decanol, blind [ppm]
10	33	77	112	1515	1515	1515
20	17	48	55	1515	1515	1515
30	17	28	30	1515	1515	1515

Tab. 3: Ergebnisse der Ammoniak-Adsorption bezogen auf die berechneten Ammoniak-Werte

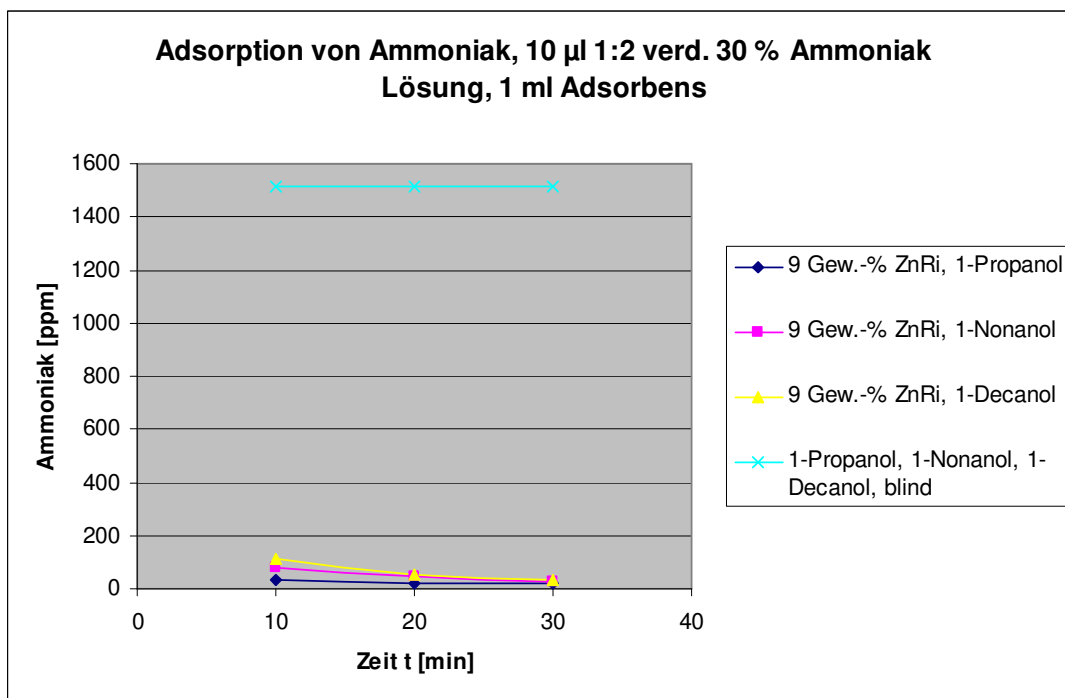


Abb. 9: Adsorption von Ammoniak aus der Gasphase an in primären Alkoholen gelöstem ZnRi

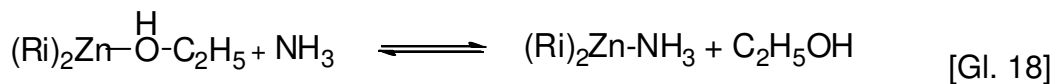
Abbildung 9 zeigt die Adsorption von Ammoniak aus der Gasphase in verschiedenen Alkoholen gelöstem ZnRi an. Die Blindwerte der Alkohole selber zeigen keine messbare Absorption.

Es zeigt sich, dass die Adsorption von Ammoniak an ZnRi scheinbar durch die Art des verwendeten Alkohols beeinflusst wird. Die adsorbierte Ammoniak-Menge nimmt in der Reihenfolge 1-Propanol, 1-Nonanol, 1-Decanol ab.

Die Adsorption von Ammoniak erfolgte innerhalb der Messapparatur unter Eigendiffusion und ohne Durchmischung der Adsorptionslösung.

Die messbare Adsorption von Ammoniak an in primären Alkoholen gelöstem Zinkrizinoleat deutet auf eine Aktivierung des ZnRi durch das Lösungsmittel hin.

Ausgehend von einem ZnRi-Alkohol-Addukt führt die Adsorption von Ammoniak an ZnRi darüber hinaus zu einem Niederschlag, der wahrscheinlich auf die Bildung eines in Alkohol unlöslichen ZnRi-Ammoniak-Komplexes hindeutet, hier am Beispiel von Ethanol gezeigt:



Ammoniak ist gasförmig sehr gut löslich in wässrigen, aber sehr viel schlechter löslich in alkoholischen Lösungen. Die Löslichkeit von Ammoniak nimmt im Bezug auf Wasser mit steigender Temperatur ab.

Die gute Löslichkeit von Ammoniak in Wasser resultiert aus der strukturellen Ähnlichkeit zu Wasser und der Möglichkeit über Wasserstoffbrückenbindungen elektrostatische Wechselwirkungen zu Wassermolekülen aufzubauen [55].

Der Unterschied in der Adsorption der verschiedenen Mengen Ammoniak innerhalb der Messreihen könnte durch den Einfluss der verwendeten primären Alkohole erklärt werden.

Primäre Alkohole ermöglichen über die OH-Gruppen schwache Wasserstoffbrückenbindung zu Ammoniak, wodurch eine geringe Löslichkeit von Ammoniak in Alkohol resultiert. Der im Vergleich zum Wasser höhere hydrophobe Anteil sorgt bei Alkoholen mit steigender Kohlenstoffzahl, also länger werdender Alkylkette, dafür, dass weniger Ammoniak über Wasserstoffbrückenbindungen gebunden werden kann.

Adsorptionsergebnis

Aus den Messwerten resultieren die folgenden berechneten Adsorptionen:

Adsorbens	Adsorbierte Menge Ammoniak nach 30 min [ppm]	Adsorbierte Menge Ammoniak nach 30 min [%]
1-Propanol, 1-Nonanol, 1-Decanol, Blindwert	0	0
9 Gew.-% ZnRi, 1-Propanol	1498 ppm	98,9 %
9 Gew.-% ZnRi, 1-Nonanol	1487 ppm	98,2 %
9 Gew.-% ZnRi, 1-Decanol	1485 ppm	98,0 %

Tab. 4: Adsorbierte Ammoniak-Mengen

Alle drei Adsorptionskurven zeigen nach 30 Minuten einen nahezu identischen Adsorptionswert an.

Innerhalb der Messung wurde 1 ml der jeweiligen Lösung als Adsorbens eingesetzt. Da die eingesetzten Alkohole unterschiedliche Dichten besitzen, ergeben sich aus den jeweils 9 Gew.-% ZnRi in den Alkoholen andere Stoffmengenverhältnisse von ZnRi zu Alkohol. Aufgrund der hohen Menge ZnRi ist dieser Unterschied aber vernachlässigbar.

Abgesehen von der unterschiedlichen Löslichkeit von Ammoniak in den verwendeten Alkoholen, kann man von einer identischen Wirksamkeit des ZnRi in verschiedenen primären Alkoholen ausgehen.

Das in dem Adsorptionsversuch eingesetzte Molverhältnis von Zink zu Ammoniak entspricht ca. 3:1.

3.1.2.1 Adsorption von Ammoniak durch in Propanol gelöstes Zinkchlorid

Zinkchlorid ist in Propanol ebenfalls bei Raumtemperatur löslich. Aufgrund der Löslichkeit von ZnRi in primären Alkoholen sowie der angenommenen Bildung eines ZnRi-Alkohol-Adduktes, sollte auch bei Zinkchlorid die Bildung eines solchen Adduktes resultieren.

Durch den zu ZnRi äquimolaren Einsatz von Zinkchlorid, bei gleicher Ammoniakkonzentration, soll dies durch die Adsorption von Ammoniak aus der Gasphase gezeigt werden.

Zur Adsorption eingesetzt wird dabei eine 1,86 Gew.-% Zinkchlorid-Lsg. sowie eine 9 Gew.-% ZnRi jeweils in 1-Propanol.

Die durch das Messgerät erhaltenen Werte sind in der folgenden Tabelle 5 aufgeführt:

Adsorbens	Ammoniak nach 10 min [ppm]
1-Propanol, Blindwert	>200 ppm
9 Gew.-% ZnRi, 1-Propanol	33 ppm
1,86 Gew.-% Zinkchlorid, 1-Propanol	16 ppm

Tab. 5: Messergebnisse der Adsorption von Ammoniak

Durch die Berechnung der Ammoniak-Werte nach Einsatzmenge, erhält man:

Adsorbens	Ammoniak nach 10 min [ppm]
1-Propanol, Blindwert	1515 ppm
9 Gew.-% ZnRi, 1-Propanol	33 ppm
1,86 Gew.-% Zinkchlorid, 1-Propanol	16 ppm

Tab. 6: Berechnete Ammoniak-Werte resultierend aus Tab. 5

Ergebnisse und Diskussion

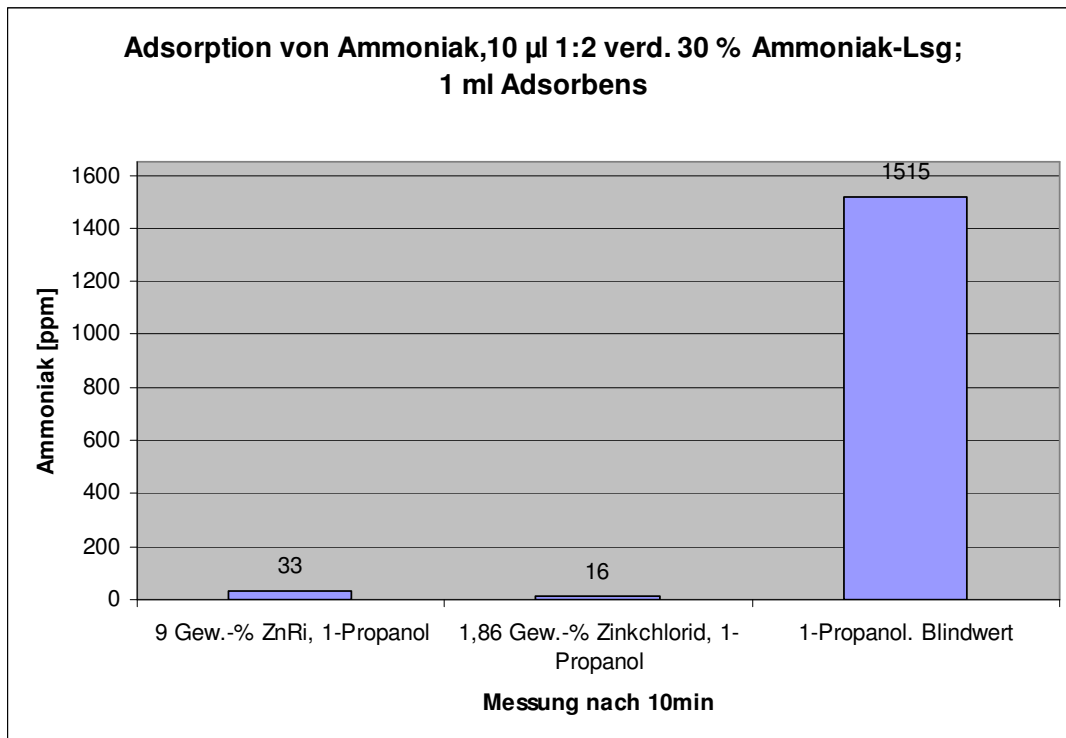


Abb. 10: Vergleich der Ammoniak-Adsorption von in 1-Propanol gelöstem ZnRi mit in 1-Propanol gelöstem Zinkchlorid.

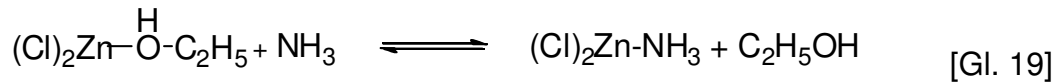
Aus der Adsorptionsmessung ergeben sich nach Umrechnung folgende adsorbierte Mengen Ammoniak:

Adsorbens	Adsorbierte Menge Ammoniak nach 10 min [ppm]	Adsorbierte Menge Ammoniak nach 10 min [%]
1-Propanol, Blindwert	0 ppm	0 %
9 Gew.-% ZnRi, 1-Propanol	1498 ppm	98,9 %
1,86 Gew.-% Zinkchlorid, 1-Propanol	1499 ppm	98,9 %

Tab. 7: Adsorbierte Ammoniak-Mengen

Die Adsorptionsergebnisse zeigen, dass in äquimolaren Molmengen in 1-Propanol gelöstes ZnRi sowie Zinkchlorid, vergleichbare Mengen Ammoniak adsorbieren. Innerhalb einer alkoholischen Lösung sind bei äquivalenten Mengen ZnRi sowie Zinkchlorid auch die Zink-Zentren in gleicher Weise zugänglich.

Daraus sollte eine zu Gleichung 18 analoge Reaktionsgleichung resultieren:



3.1.2.2 Bestimmung des Adsorptionsverhältnisses von ZnRi zu Ammoniak

Durch einen Adsorptionsversuch, bei dem äquimolare Stoffmengen Ammoniak sowie in 1-Propanol gelöstes ZnRi eingesetzt werden, kann das Adsorptionsverhältnis von Ammoniak zu ZnRi ermittelt werden.

Durch den Einsatz von 30 µl 1:10 verd. 30 % Ammoniak Lösung ergeben sich bei angenommener vollständiger Verdampfung des Ammoniak $3,26 \cdot 10^{-6}$ mol Ammoniak in der Gasphase. Zur Adsorption eingesetzt wurde eine 2,16 Gew.-% ZnRi Lösung in 1-Propanol, entsprechend $3,26 \cdot 10^{-6}$ mol ZnRi.

Die durch das Messgerät erhaltenen Werte sind in der folgenden Tabelle 8 aufgeführt:

Adsorbens	Ammoniak nach 30 min [ppm]
2,16 Gew.-% ZnRi in 1-Propanol	179 ppm
1-Propanol, Blindwert	>200 ppm

Tab. 8: Messwerte der Ammoniak-Adsorption

Daraus ergeben sich durch die eingesetzte Ammoniak-Menge durch Umrechnung:

Adsorbens	Ammoniak nach 30 min [ppm]
2,16 Gew.-% ZnRi in 1-Propanol	179 ppm
1-Propanol, Blindwert	2314 ppm

Tab. 9: Berechnete Ammoniak-Werte resultierend aus Tab. 8

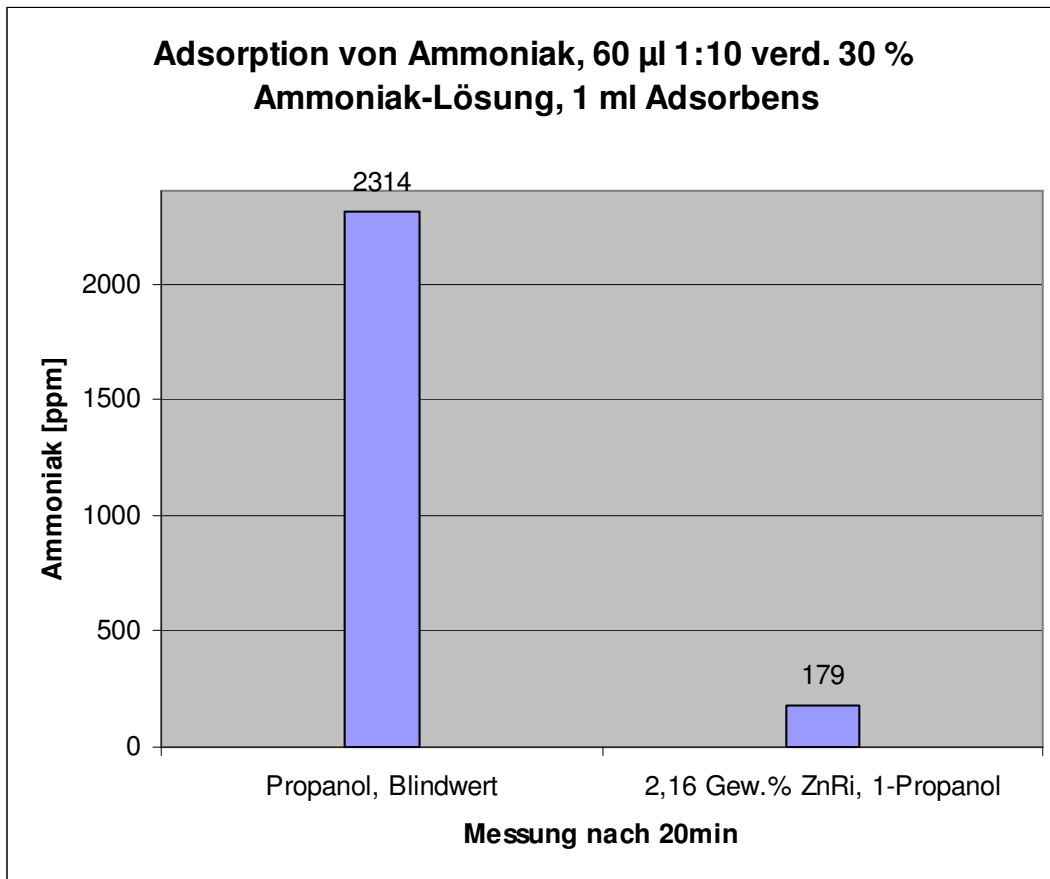


Abb. 11: Adsorption von Ammoniak an in 1-Propanol gelöstem ZnRi zur Bestimmung des Adsorptionsverhältnisses.

Daraus resultieren folgende Adsorptionen:

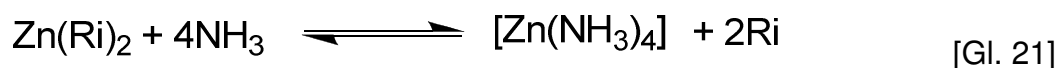
Adsorbens	Adsorbierte Menge Ammoniak nach 30 min [ppm]	Adsorbierte Menge Ammoniak nach 30 min [%]
2,16 Gew.-% ZnRi in 1-Propanol	2135 ppm	92,3 %
1-Propanol, Blindwert	0 ppm	0 %

Tab. 10: Adsorbierte Ammoniak-Mengen

Aus den Adsorptionswerten resultiert ein Adsorptionsverhältnis von ca. 1 mol Zinkrizinoleat zu 2 mol Ammoniak. Die allgemeine Formel 18 ergibt sich dann zu:



Während der Adsorption von Ammoniak tritt in der Flüssigkeit ein Niederschlag auf, der sich bei weiterer Zugabe von Ammoniak bzw. weiterer Einwirkung von Ammoniak wieder auflöst. Dies ist erklärbar durch die Bildung eines löslichen Zink-Tetrammin-Komplexes:



3.1.2.3 Adsorption von Ammoniak mit Gasphasendurchmischung

Um das Ergebnis der Adsorption von Ammoniak unter Eigendiffusion und mit zusätzlicher Durchmischung zu vergleichen, wurde mit Hilfe eines Magnetrührstabs innerhalb des Messkolbens die Gas- und Lösungsmittelphase durchmischt und die Adsorption von Ammoniak in beiden Systemen gemessen.

Die durch das Messgerät erhaltenen Werte sind in der folgenden Tabelle 11 aufgeführt:

Adsorbens	Ammoniak nach 10 min [ppm]
9 Gew.-% ZnRi in 1-Nonanol (mit Durchmischung)	23 ppm
9 Gew.-% ZnRi in 1-Nonanol (ohne Durchmischung)	112 ppm
1-Nonanol, Blindwert	>200 ppm

Tab. 11: Ergebnisse der Ammoniak-Adsorption

Ergebnisse und Diskussion

Durch die Extrapolation der Ammoniak-Werte nach Einsatzmenge, erhält man folgende Ergebnisse:

Adsorbens	Ammoniak nach 10 min [ppm]
9 Gew.-% ZnRi in 1-Nonanol (mit Durchmischung)	23 ppm
9 Gew.-% ZnRi in 1-Nonanol (ohne Durchmischung)	112 ppm
1-Nonanol, Blindwert	1515 ppm

Tab. 12: Extrapolierte Ammoniak-Werte resultierend aus Tab. 11

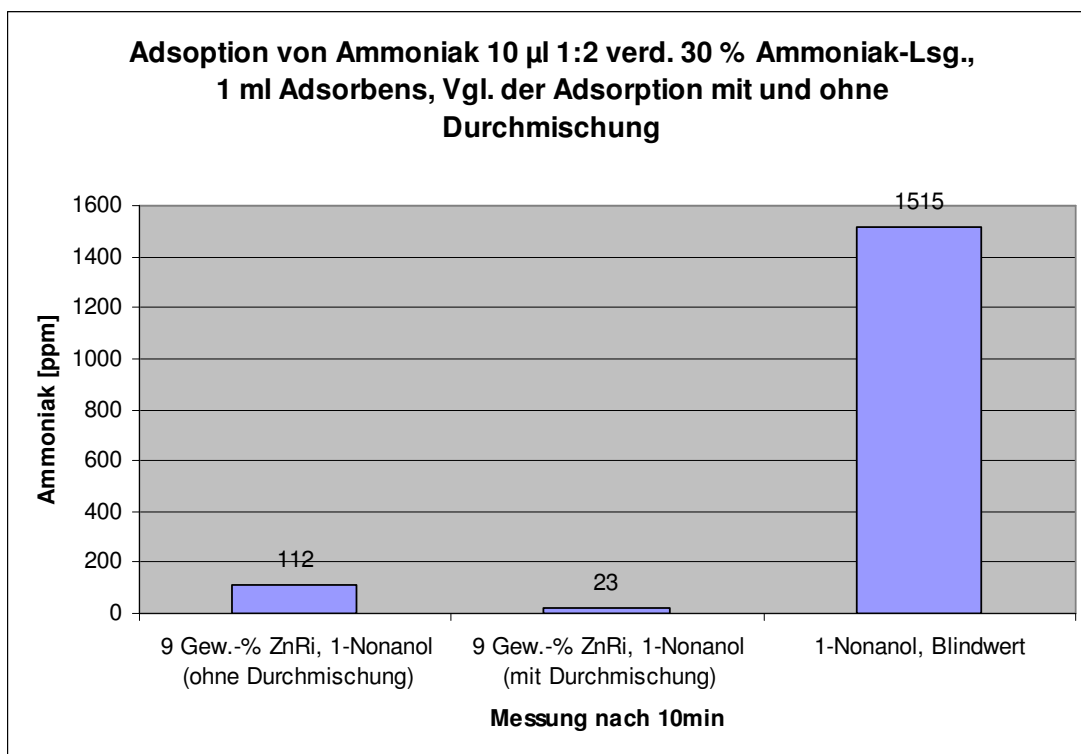


Abb. 12: Adsorption von Ammoniak an in 1-Nonanol gelöstem ZnRi mit und ohne Durchmischung

Das Ergebnis zeigt eine auf der Durchmischung basierende höhere Adsorption von Ammoniak an ZnRi. Einen Einfluss der Durchmischung auf den Blindwert ist nicht festzustellen.

Der Großteil des Ammoniaks wurde, wie in Tabelle 11 gezeigt, schon unter Eigendiffusion gebunden. Allerdings führt eine Herabsetzung des Partialdrucks des zu adsorbierenden Gases zu einer statistischen Erniedrigung der Stöße von

Ammoniak mit der Grenzfläche, was mit dem *Elay-Rideal-Mechanismus* (s. 2.2.3.3) erklärt werden kann.

Ohne Durchmischung wurden nach 10 Minuten 92,6 % der gesamten Ammoniak-Menge adsorbiert. Mit Durchmischung resultiert ein Wert von 98,5 % adsorbiertem Ammoniak.

Der Unterschied in der Adsorptionsmenge nach 10 Minuten könnte auch durch den Konzentrationsverlauf des Ammoniak/Luft-Gemisches in der Atmosphäre des Messkolbens erklärt werden.

Darüber hinaus führt auch die Durchmischung der Lösungsmittelphase zur schnelleren Erneuerung des Adsorbens ZnRi an der Grenzfläche flüssig/Gas, wodurch auch eine schnellere Adsorption des Ammoniaks erklärt werden kann.

3.1.3 Adsorption von Schwefelwasserstoff

Analog zu den Ammoniak-Adsorptionsmessungen wird im weiteren Verlauf das Bindungsvermögen von in primären Alkoholen gelöstem ZnRi zu Schwefelwasserstoff untersucht. Dazu wurden, wie bei den Ammoniak-Adsorptionsmessungen, 9 Gew.-% ZnRi in 1-Propanol, 1-Nonanol und 1-Decanol gelöst und die Adsorption von Schwefelwasserstoff aus der Gasphase untersucht.

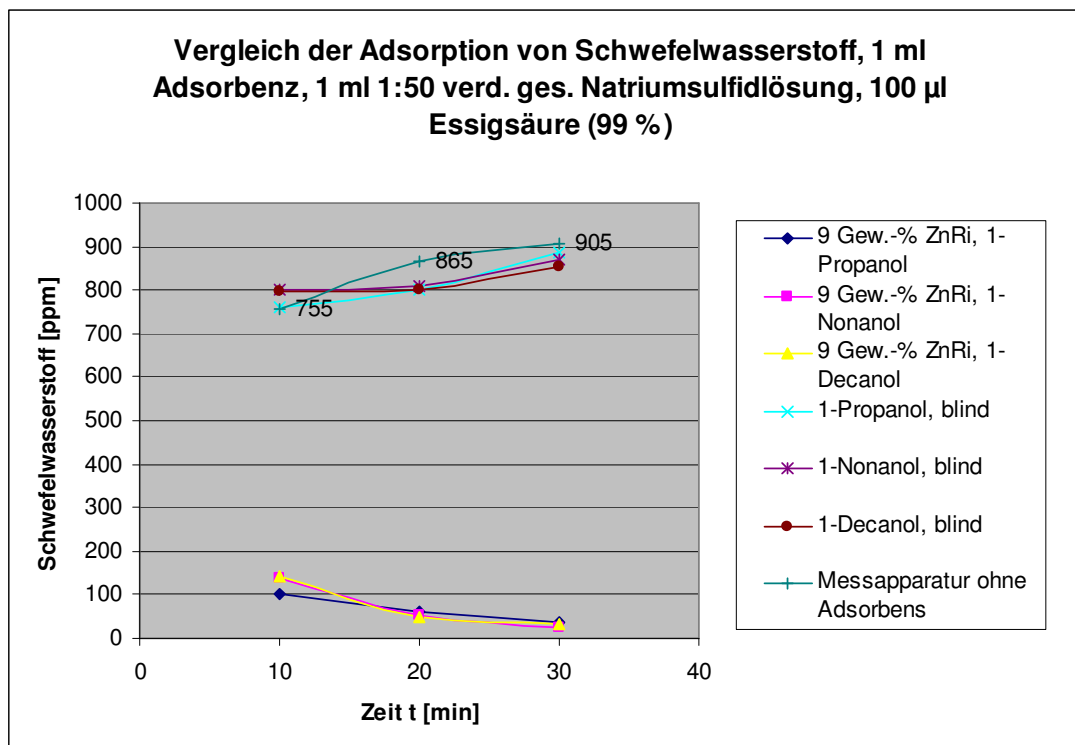
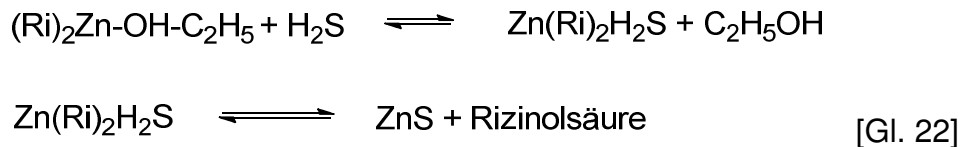


Abb. 13: Adsorption von Schwefelwasserstoff durch Zinkrizinoleat in alkoholischer Lösung

Abbildung 13 zeigt den Verlauf der Adsorption von Schwefelwasserstoff an in den primären Alkoholen 1-Propanol, 1-Nonanol und 1-Decanol gelöstem ZnRi. Der Verlauf der Adsorption der ZnRi-Lsg. ist nahezu identisch. Auch die Entwicklung der Schwefelwasserstoffkonzentration der Blindwertmessung sowie die bei Einsatz der primären Alkohole ohne ZnRi ist vergleichbar.

Die messbare Adsorption von Schwefelwasserstoff an in primären Alkoholen gelöstem Zinkrizinoleat deutet auf eine Aktivierung des ZnRi durch das Lösungsmittel hin.

Ausgehend von einem ZnRi-Alkohol-Addukt führt die Adsorption von Schwefelwasserstoff an ZnRi des Weiteren zu einem Niederschlag, der wahrscheinlich als Endprodukt auf die Bildung von in Alkohol unlöslichem Zinksulfid und Rizinolsäure, welche in Alkoholen löslich ist, hindeutet. Hier am Beispiel von Ethanol gezeigt:



Im Gegensatz zur Löslichkeit von Ammoniak in polaren bis schwach polaren Lösungsmitteln, ist die Löslichkeit von Schwefelwasserstoff in primären Alkoholen sowie in Wasser sehr viel geringer.

Bei 20 °C lösen sich im Vergleich zu Ammoniak mit ca. 702 Liter pro Liter Wasser nur ca. 6,72 g Schwefelwasserstoff pro Liter Wasser bei 0 °C [48]. Die Löslichkeit von Schwefelwasserstoff in Ethanol beträgt 11 l Gas pro Liter Ethanol [56]. Der Lösungsmittelleffekt kann hier nahezu ausgeschlossen werden, was sich auch in den Adsorptionsergebnissen, die in Abb. 13 gezeigt sind, widerspiegelt.

Die Messwerte im Einzelnen können aus der folgenden Tabelle 13 entnommen werden:

t [min]	H ₂ S 9 Gew.-% ZnRi, Propanol [ppm]	H ₂ S 9 Gew.-% ZnRi, Nonanol [ppm]	H ₂ S 9 Gew.-% ZnRi, Decanol [ppm]	H ₂ S Propanol, blind [ppm]	H ₂ S Nonanol, blind [ppm]	H ₂ S Decanol, blind [ppm]
10	101	138	143	760	800	795
20	60	53	48	800	810	800
30	37	24	33	885	870	855

Tab. 13: Messwerte der Adsorption von Schwefelwasserstoff durch Zinkrizinoleat

Die bei den Blindwerten steigende Schwefelwasserstoffkonzentration resultiert durch die ständige Neubildung von Schwefelwasserstoff aus der mit angesäuerten Natriumsulfidlösung gefüllten Petrischale.

Berechnung der adsorbierten Schwefelwasserstoff-Menge:

Durch Auffüllen der Versuchapparatur mit Wasser und Differenzwägung erhält man ein Messvolumen von 703 ml. Ausgehend von 20 °C resultiert eine Luftdichte von 1,204 kg/m³ [57].

Im Gegensatz zum Ammoniak-Sensor liegt der Messbereich des verwendeten Schwefelwasserstoff-Sensors wesentlich höher (0 ppm-1000 ppm).

Eine Umrechnung des eingesetzten Schwefelwasserstoffs kann so entfallen, da der Messwert für 30 Minuten innerhalb der Messbereichsgrenze des Sensors liegt.

Aus der Schwefelwasserstoffmessung resultieren folgende Adsorptionen:

Adsorbens	Adsorbierte Menge Schwefelwasserstoff nach 30 min [ppm]	Adsorbierte Menge Schwefelwasserstoff nach 30 min [%]
1-Propanol, 1-Nonanol, 1-Decanol, Blindwert	0 ppm	0 %
9 Gew.-% ZnRi, 1-Propanol	868 ppm	95,9 %
9 Gew.-% ZnRi, 1-Nonanol	881 ppm	97,3 %
9 Gew.-% ZnRi, 1-Decanol	872 ppm	96,4 %

Tab. 14: Adsorbierte Schwefelwasserstoff-Mengen

Als Blindwertmessung diente die Messung der Schwefelwasserstoffentwicklung innerhalb der Messapparatur ohne Adsorbens.

Nach 30 Minuten resultierte ein Wert von 905 ppm. Bezogen auf diesen Wert ergaben sich auch die adsorbierten Mengen Schwefelwasserstoff.

Das in dem Adsorptionsversuch eingesetzte Molverhältnis von Zink zu Schwefelwasserstoff, bezogen auf 905 ppm als Blindwert entspricht ca. 15:1.

Im Vergleich zur Messung der Ammoniak-Adsorption resultieren keine großen Schwankungen im Adsorptionsverlauf der Messung, was durch die sehr viel geringere Löslichkeit von Schwefelwasserstoff als beispielsweise Ammoniak in Alkoholen hindeuten kann.

Wenn man den Lösungsmittelleffekt vernachlässigt, zeigt sich hier deutlich, dass die Adsorptionsaktivität von ZnRi nicht von der Art des Alkohols abhängt.

Der Dichteunterschied der Alkohole, durch den bei Einsatz von 9 Gew.-% ZnRi in den Alkohol-Lösungen unterschiedliche Molverhältnisse des Alkohols zum ZnRi resultieren, kann durch die hohe Einsatzmenge des ZnRi vernachlässigt werden.

Der Verlauf aller drei Adsorptionskurven zeigt, dass innerhalb der ersten 10 Minuten der Adsorptionsmessung erhebliche Mengen Schwefelwasserstoff adsorbiert wurden.

Durch die im Vergleich zur Luft ($1,204 \text{ kg/m}^3$) höhere Dichte von Schwefelwasserstoff ($1,44 \text{ kg/m}^3$) [48] bildet sich in der Messapparatur ein anderer Konzentrationsverlauf als bei der Ammoniak/Luft-Atmosphäre aus. Die Ansammlung des Schwefelwasserstoffs an der Grenzfläche flüssig/gasförmig am Boden des Messkolbens sorgt für eine höhere Adsorptionsrate.

Eine Diffusion des Schwefelwasserstoffs durch die Grenzschicht flüssig/gasförmig ist scheinbar nicht notwendig, da die Reaktion sehr schnell an der Grenzfläche abzulaufen scheint.

Eine Diffusion in die Lösung und eine Reaktion in Lösung würde wahrscheinlich sehr viel langsamer verlaufen. Darüber hinaus wäre eine Diffusion des Schwefelwasserstoffs in die alkoholische Lösung durch die geringe Löslichkeit behindert.

3.1.3.1 Adsorption von Schwefelwasserstoff durch in Propanol gelöstes Zinkchlorid

Analog zu den Ammoniak-Adsorptionsmessungen in Kapitel 3.1.2.1 wird im Folgenden die Adsorption von Schwefelwasserstoff an in Propanol gelösten äquivalenten Mengen Zinkchlorid und ZnRi untersucht.

Zur Adsorption eingesetzt wird dabei eine mit 1-Propanol hergestellte 1,86 Gew.-% Zinkchlorid-Lsg. sowie eine 9 Gew.-% ZnRi-Lsg.

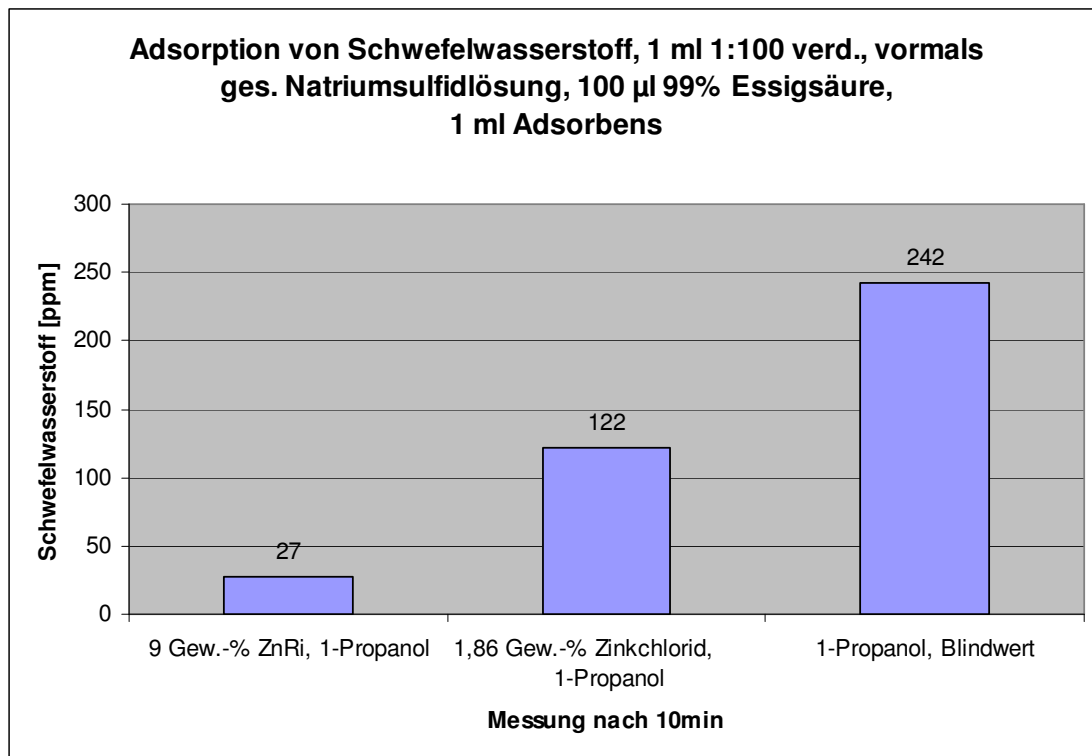


Abb. 14: Adsorption von Schwefelwasserstoff. Vergleich ZnRi und Zinkchlorid in 1-Propanol

Abbildung 14 zeigt die Adsorption von Schwefelwasserstoff an äquivalenten Mengen ZnRi und Zinkchlorid, gelöst in 1-Propanol. Die Adsorptionsergebnisse der in äquivalenten Molverhältnissen eingesetzten Menge Zinkchlorid und ZnRi in 1-Propanol zeigt, dass die Zinkchlorid-Lsg. im Vergleich zur ZnRi-Lsg. nur etwa 50 % der Menge Schwefelwasserstoff adsorbiert.

Aus der Adsorptionsmessung ergeben sich nach Umrechnung folgende adsorbierte Mengen Schwefelwasserstoff:

Adsorbens	Adsorbierte Menge Ammoniak nach 10 min [ppm]	Adsorbierte Menge Ammoniak nach 10 min [%]
1-Propanol, Blindwert	0	0
9 Gew.-% ZnRi, 1-Propanol	215 ppm	94,7 %
1,86 Gew.-% Zinkchlorid, 1-Propanol	120 ppm	49,6 %

Tab. 15: Adsorbierte Ammoniak-Mengen

Eine mögliche Erklärung für dieses Ergebnis ist, dass das Zink des ZnRi einen nukleophilen Angriff eher ermöglicht, als das Zink innerhalb des Zinkchlorids.

3.1.3.2 Bestimmung des Adsorptionsverhältnisses von ZnRi zu Schwefelwasserstoff

Um eine möglichst genaue Reaktionsgleichung bezüglich der Adsorption von Schwefelwasserstoff an Zinkrizinooleat in alkoholischer Lösung zu ermitteln, wurde ein Adsorptionsversuch mit äquimolaren Stoffmengenverhältnissen von Zinkrizinooleat zu Schwefelwasserstoff in der Gasphase des Reaktionsgefäßes durchgeführt. Dabei wurde die Schwefelwasserstoffadsorption 10 Minuten nach Beginn der Schwefelwasserstoffentwicklung ermittelt. Um das Adsorptionsverhältnis von Schwefelwasserstoff aus der Gasphase zu bestimmen, wurde – bezogen auf eine Menge von 242 ppm Schwefelwasserstoff – soviel ZnRi in alkoholischer Lösung vorgelegt, dass eine Umsetzung von 1 mol Zink zu 1 mol Schwefel ermöglicht wird.

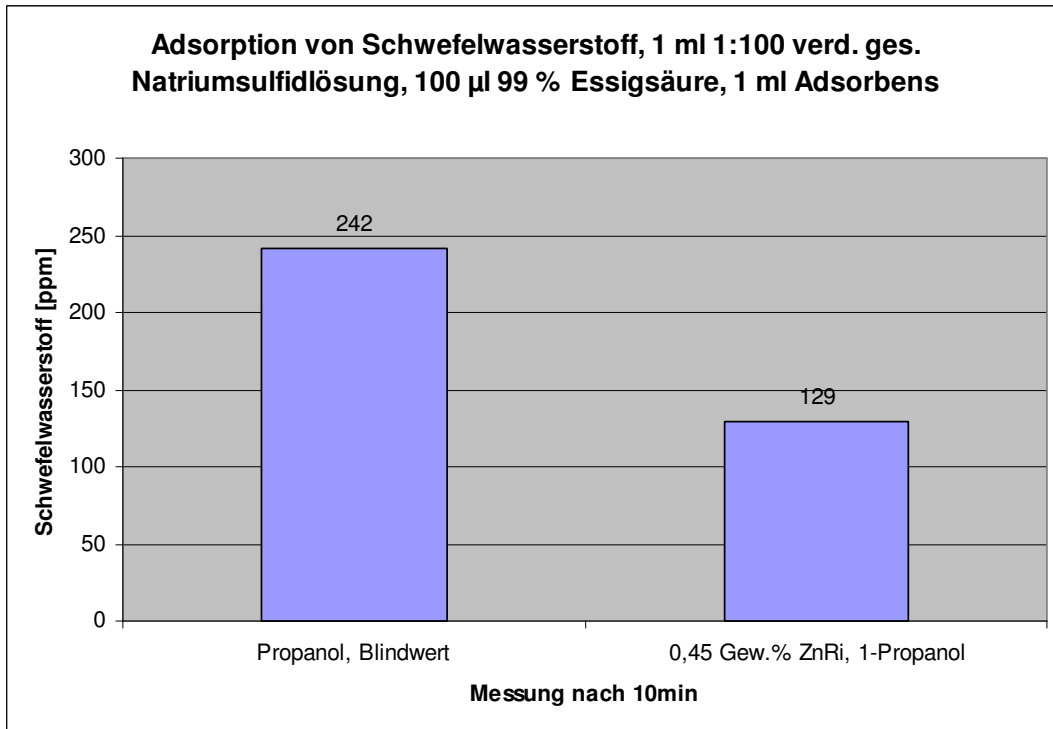


Abb. 15: Adsorption von Schwefelwasserstoff an in 1-Propanol gelöstem ZnRi zur Bestimmung des Adsorptionsverhältnisses.

Aus der Adsorptionsmessung resultieren folgende Adsorptionen:

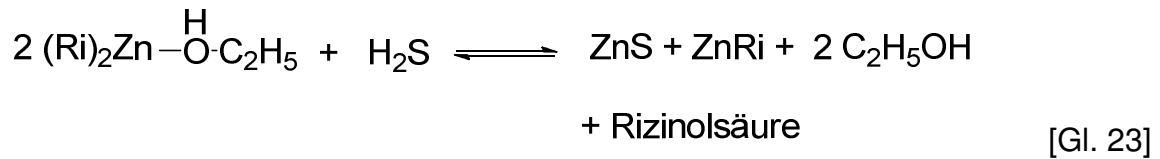
Adsorbens	Adsorbierte Menge Schwefelwasserstoff nach 10 min [ppm]	Adsorbierte Menge Schwefelwasserstoff nach 10 min [%]
0,45 Gew.-% ZnRi in 1-Propanol	113 ppm	46,7 %
1-Propanol, Blindwert	0 ppm	0 %

Tab. 16: Adsorbierte Ammoniak-Mengen

Aus den Adsorptionswerten resultiert ein Adsorptionsverhältnis von ca. 2 mol Zinkrizinoalat zu 1 mol Schwefelwasserstoff.

Durch die Ergebnisse einer Elementaranalyse konnte gezeigt werden, dass der entstandene Niederschlag der Reaktion von ZnRi mit Schwefelwasserstoff Zinksulfid bildet.

Aus Gleichung 22 ergibt sich damit Gleichung 23:



3.1.3.3 Adsorption von Schwefelwasserstoff mit Gasphasen durchmischung

Analog zu Kapitel 3.1.2.2 soll hier der Unterschied bei der Adsorption von Schwefelwasserstoff in Bezug auf die Eigendiffusion des Gases untersucht werden.

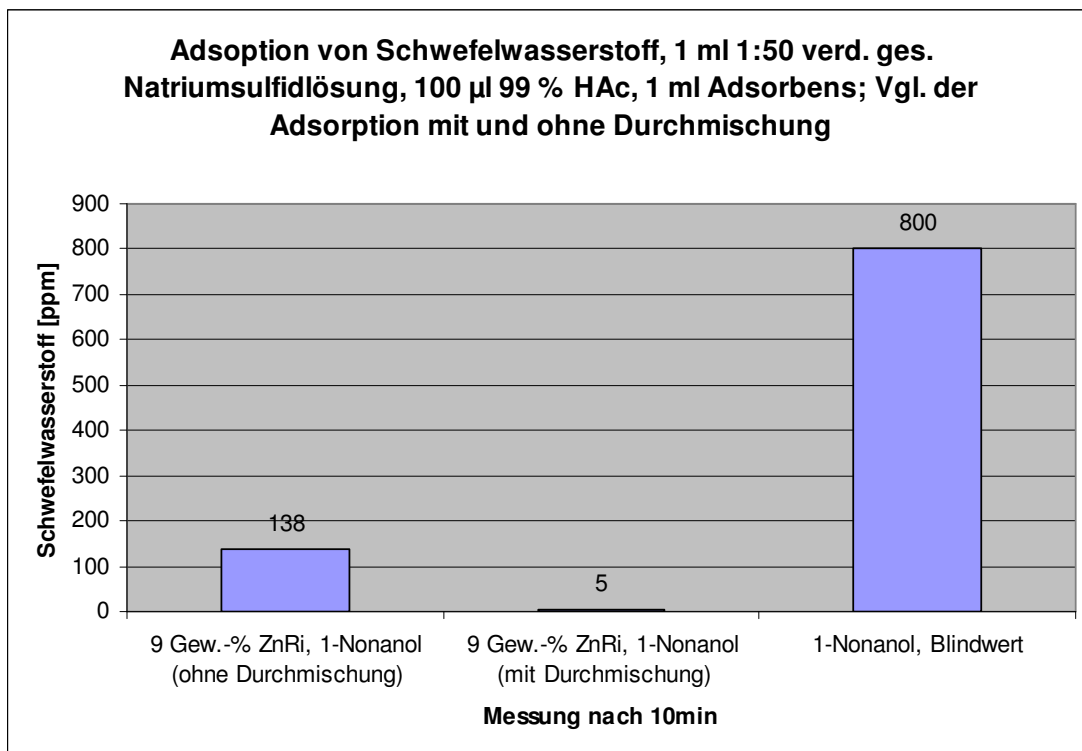


Abb. 16: Adsorption von Schwefelwasserstoff an in 1-Nonal gelöstem ZnRi mit und ohne Durchmischung

Abbildung 16 zeigt, dass die Durchmischung einer alkoholischen ZnRi-Lsg. im Vergleich zur Adsorption unter Eigendiffusion eine deutlich höhere Adsorption zeigt.

Der Großteil des Schwefelwasserstoffs wurde, wie in Tabelle 13 gezeigt, schon unter Eigendiffusion gebunden, allerdings führt eine Herabsetzung des Partialdrucks des zu adsorbierenden Gases zu einer statistischen Erniedrigung der Stöße von Schwefelwasserstoff mit der Grenzfläche, was mit dem *Elay-Rideal-Mechanismus* (s. 2.2.3.3) erklärt werden kann.

Vergleichbar zur Messung der Adsorption von Ammoniak bei Durchmischung der Gas- und Flüssigphase steigt die adsorbierte Menge Schwefelwasserstoff noch einmal an (von 97,3 % ohne Durchmischung auf 99,3 % mit Durchmischung), was analog der Ergebnisse der Ammoniak-Adsorptionsmessung wahrscheinlich durch eine auf der Durchmischung begründeten häufigeren Erneuerung der Oberfläche der alkoholischen Lösung mit noch nicht abreagiertem ZnRi erklärbar ist.

3.1.4 Adsorptionsmessung an mit Zinkrizinolet belegten Feststoffen

Durch das Abdampfen des Lösungsmittels einer alkoholischen ZnRi-Lösung (in diesem Beispiel Ethanol), kann, bei Anwesenheit eines Feststoffes, ZnRi auf die Oberfläche abgeschieden werden.

Die im Folgenden gezeigten Adsorptionsversuche mit durch ZnRi belegtem Feststoff wurden analog zu den vorausgegangenen Gasadsorptionsversuchen durchgeführt.

Als inerte und nicht poröser Feststoff wurde Poraver [70] mit einer Korngröße von 1-2 mm eingesetzt. Bei Poraver handelt es sich um einen in der Industrie verwendeten Füllstoff ohne große Oberfläche, der aus Altglas hergestellt wird. Durch die Verwendung eines solchen inerten Trägers können evtl. auftretende Störreaktionen des Feststoffes mit ZnRi sowie pH-Effekte ausgeschlossen werden. Darüber hinaus sollte aufgrund der geringen Oberfläche von 86 cm²/g [70] der Anteil der Adsorption des Trägers zu vernachlässigen sein.

Das Lösungsmittel Ethanol wurde während der Trocknung nur so weit vom Feststoff entfernt bis noch ein leichter Alkohol-Geruch wahrnehmbar war.

Die experimentelle Versuchsdurchführung sowie die Herstellung der geträgerten Feststoffe, werden in Kapitel 7 beschrieben.

3.1.5 Adsorption von Ammoniak

Im Folgenden wird die Adsorption von Ammoniak an mit ZnRi geträgerten Poraver gezeigt.

Die durch das Messgerät erhaltenen Werte sind in der folgenden Tabelle 17 aufgeführt:

Adsorbens	Ammoniak [ppm]
Blindwert, 10 min	> 200 ppm
Blindwert 20 min	> 200 ppm
3 % ZnRi, Poraver, 10 min	101 ppm
3 % ZnRi, Poraver, 20 min	81 ppm

Tab. 17: Messwerte der Adsorption von Ammoniak

Daraus ergeben sich durch die eingesetzte Ammoniak-Menge durch Umrechnung:

Adsorbens	Ammoniak [ppm]
Blindwert, 10 min	386 ppm
Blindwert 20 min	386 ppm
3 % ZnRi, Poraver, 10 min	101 ppm
3 % ZnRi, Poraver, 20 min	81 ppm

Tab. 18: Ergebnisse der Ammoniak-Adsorption bezogen auf die berechneten Ammoniak-Werte

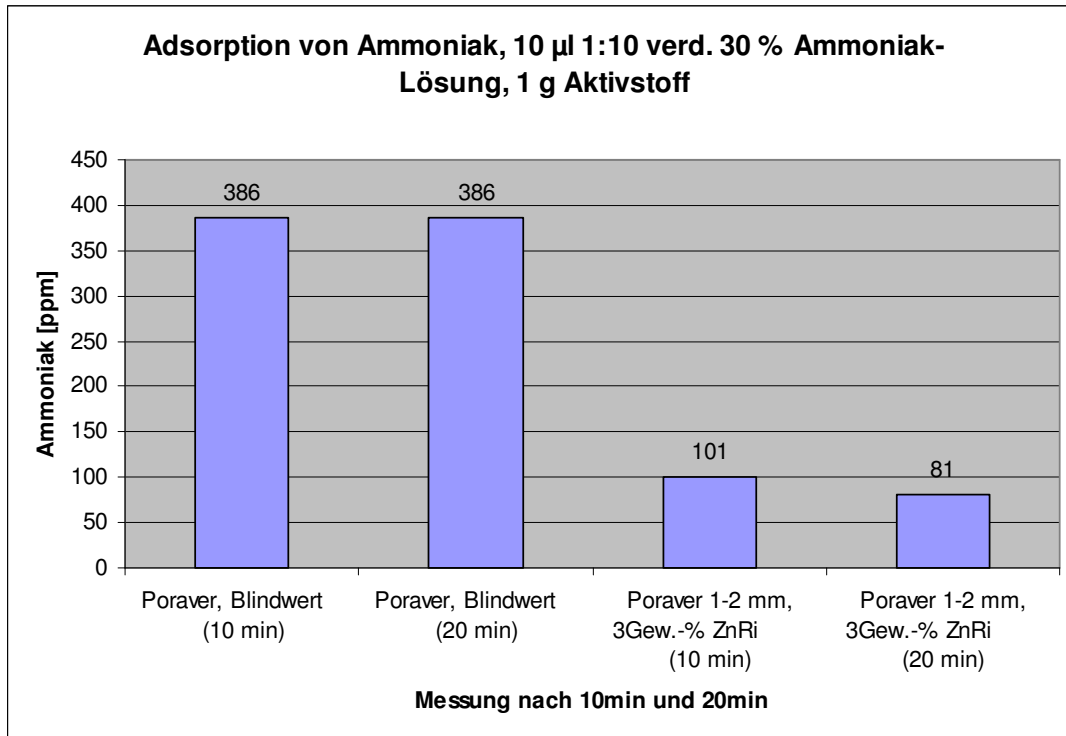


Abb. 17: Adsorption von Ammoniak an mit ZnRi geträgerten Poraver 1-2mm

In Abbildung 17 ist die Wirksamkeit von ZnRi in Bezug auf die Adsorption von Ammoniak gezeigt. Dargestellt sind die Adsorptionswerte nach jeweils 10 und 20 Minuten.

Deutlich ist zu erkennen, dass - im Vergleich zur Blindwertmessung - der belegte Feststoff eine Adsorption zeigt.

Adsorptionsergebnis

Aus den Messwerten resultieren die folgenden berechneten Adsorptionen:

Adsorbens	Adsorbierte Menge Ammoniak [ppm]	Adsorbierte Menge Ammoniak [%]
Blindwert, 10 min	0 ppm	0 %
Blindwert 20 min	0 ppm	0 %
3 % ZnRi, Poraver, 10 min	285 ppm	73,8 %
3 % ZnRi, Poraver, 20 min	305 ppm	79,0 %

Tab. 19: Adsorbierte Mengen Ammoniak

Durch die spezifische Oberfläche des Poraver ($86 \text{ cm}^2/\text{g}$) [70] folgt aus einer Belegung mit 3 Gew.-% ZnRi wahrscheinlich die Bildung mehrerer Schichten von Zinkrizinoleat. Dies führt dazu, dass ein direkter Vergleich zur Flüssigadsorption nicht gezogen werden kann.

Auch bei dieser Adsorptionsmessung wird deutlich, dass die größte Menge Ammoniak aus der Gasphase innerhalb der ersten 10 Minuten adsorbiert wird.

Trotz des hier im Molüberschuss von 4:1 eingesetzten ZnRi ergeben sich nicht so hohe Adsorptionen wie beim Flüssigsystem, was wahrscheinlich durch die geringere Oberfläche im Vergleich zum Flüssigsystem zu erklären ist.

Dazu kommt, dass die Aktivität des alkoholischen ZnRi-Systems mit sinkendem Alkohol-Anteil stetig abnimmt, was im Kapitel 3.1.6 im Einzelnen gezeigt wird.

3.1.5.1 Adsorption von Schwefelwasserstoff

Analog der Adsorptionsmessung von Ammoniak an mit 3 Gew.-% ZnRi aus ethanolischer Lösung belegtem Poraver 1-2 mm, wurde auch eine Adsorptionsmessung bezüglich der Adsorption von Schwefelwasserstoff mit dem geträgerten Material vorgenommen.

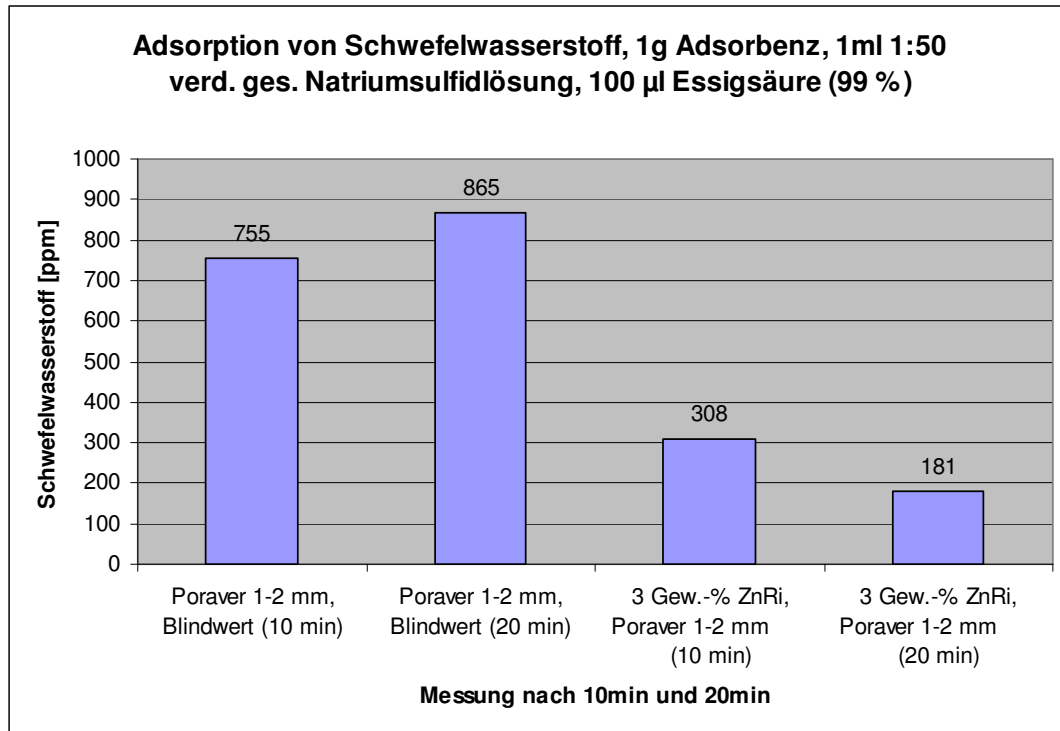


Abb. 18: Adsorption von Schwefelwasserstoff an mit ZnRi belegtem Poraver 1-2mm

In Abbildung 18 ist die Wirksamkeit von ZnRi in Bezug auf die Adsorption von Schwefelwasserstoff gezeigt. Deutlich ist zu erkennen, dass, im Vergleich zur Blindwertmessung, der belegte Feststoff eine Adsorption zeigt.

Wie bei der Flüssigadsorptionsmessung ist auch hier der Blindwert nach 20 Minuten etwas höher als der nach 10 Minuten, was durch ein ständiges Ausdampfen von Schwefelwasserstoff aus der mit angesäuerter Natriumsulfidlösung gefüllten Petrischale resultiert.

Adsorptionsergebnis

Aus der Messung resultieren folgende Werte:

Adsorbens	Adsorbierte Menge Schwefelwasserstoff [ppm]	Adsorbierte Menge Schwefelwasserstoff [%]
Blindwert, 10 min	0 ppm	0 %
Blindwert, 20 min	0 ppm	0 %
3 Gew.-% ZnRi, Poraver, 10 min	447 ppm	59,2 %
3 Gew.-% ZnRi, Poraver, 20 min	684 ppm	79,1 %

Tab. 20: Adsorbierte Mengen Schwefelwasserstoff

Analog zur Adsorption von Schwefelwasserstoff aus der Gasphase in die flüssige ZnRi-Phase (Kapitel 3.1.3) wird auch hier der größte Anteil des Schwefelwasserstoffs innerhalb der ersten 10 Minuten adsorbiert.

Die adsorbierten Mengen in Bezug auf den eingesetzten Schwefelwasserstoff sind vergleichbar mit den Ergebnissen der Adsorption von Ammoniak am belegten Feststoff.

Auch hier sind wieder die gleichen Gründe für die schlechtere Adsorption im Vergleich zur Flüssigkeit wie geringere Oberfläche des Poravers, sowie eine Beladung des Poraver-Materials weit über die spezifische Oberfläche des Materials zu nennen.

3.1.6 Einfluss des Alkohols auf das Bindungsvermögen von Zinkrizinoleat

Wie im vorigen Kapitel gezeigt, scheint die Adsorption von Ammoniak und Schwefelwasserstoff auf Feststoffen, die aus alkoholischer Lösung mit ZnRi belegt wurden, vergleichsweise weniger aktiv im Vergleich zu den flüssigen Systemen zu sein.

Gründe dafür wurden in der geringeren Oberfläche der Feststoffe sowie der Art der Belegung genannt.

Ein weiterer Punkt könnte die Aktivierung des ZnRi durch Ethanol sein.

Durch die Messung der Adsorption von mit ZnRi belegten Feststoffen verschiedener Trocknungsstufen kann der Unterschied im Bindungsvermögen von ZnRi gegen Ammoniak und Schwefelwasserstoff mit verschiedenen Ethanolgehalten gezeigt werden.

3.1.6.1 Adsorption von Ammoniak an mit Zinkrizinoleat belegtem Poraver verschiedener Ethanolgehalte

Die Messung des Bindungsvermögens von ZnRi auf Poraver mit verschiedenen Ethanolgehalten, soll den Einfluss des Lösungsmittels auf das Bindungsvermögen des ZnRi zeigen.

Durch das Trocknen eines aus ethanolischer ZnRi-Lösung belegten Feststoffs - in diesem Fall inertes, nicht poröses Poraver-Material [70] - erhält man durch verschiedene Trocknungszeiten des Feststoffs unterschiedliche Gewichtsprozent Ethanol auf dem Träger.

Die Gasphasenadsorptionsversuche wurden analog zu den vorausgegangenen Adsorptionsmessungen durchgeführt. Die genaue Versuchsbeschreibung der Trocknung bzw. der Vorgehensweise bei den Adsorptionsmessungen, kann im Kapitel 7 – Experimenteller Teil – nachgelesen werden.

Ergebnisse und Diskussion

Die durch das Messgerät erhaltenen Werte sind in der folgenden Tabelle 21 aufgeführt:

Adsorbens	Ammoniak [ppm]
Poraver, Blindwert	> 200 ppm
Poraver, 5 Gew.-% ZnRi, trocken	> 200 ppm
Poraver, 5 Gew.-% ZnRi, 5 Gew.-% Ethanol	29 ppm
Poraver, 5 Gew.-% ZnRi, 9 Gew.-% Ethanol	13 ppm

Tab. 21: Messwerte der Ammoniak-Adsorption

Daraus ergeben sich durch die eingesetzte Ammoniak-Menge durch Umrechnung:

Adsorbens	Ammoniak [ppm]
Poraver, Blindwert	1157 ppm
Poraver, 5 Gew.-% ZnRi, trocken	1157 ppm
Poraver, 5 Gew.-% ZnRi, 5 Gew.-% Ethanol	29 ppm
Poraver, 5 Gew.-% ZnRi, 9 Gew.-% Ethanol	13 ppm

Tab. 22: Ergebnisse der Ammoniak-Adsorption bezogen auf die berechneten Ammoniak-Werte

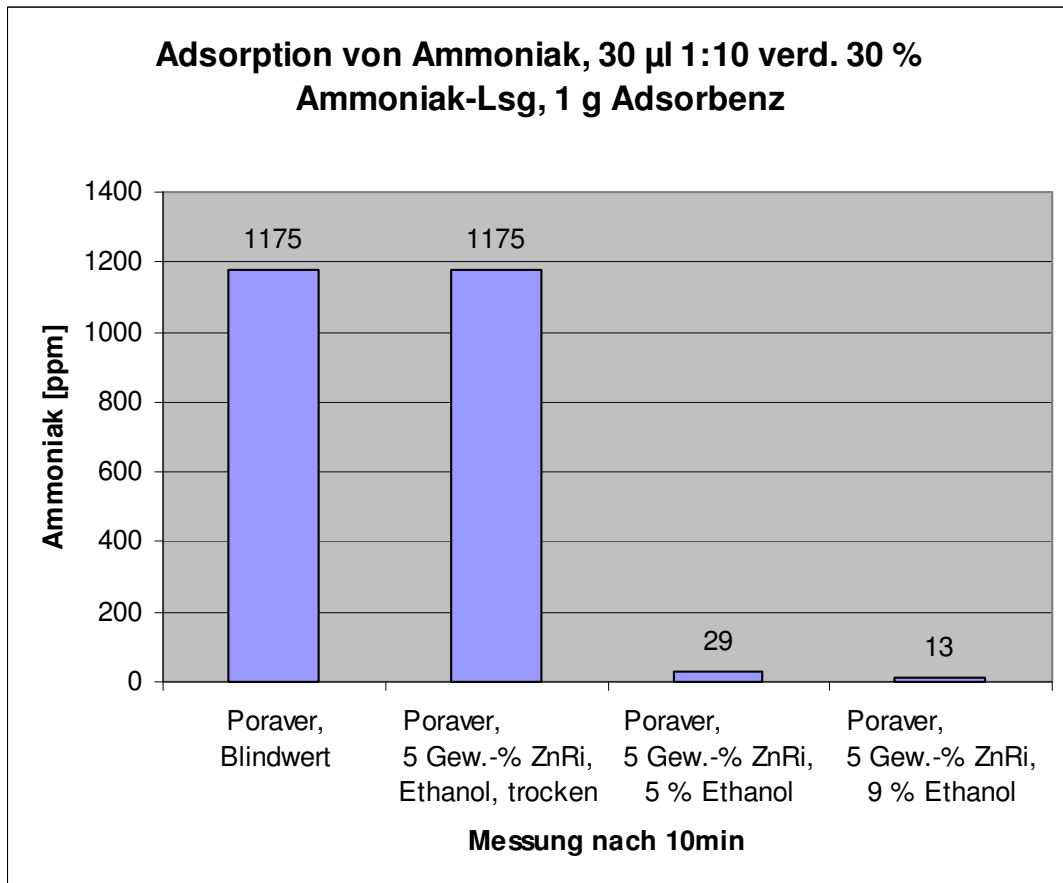


Abb. 19: Einfluss des Ethanol-Gehalts auf das Bindungsvermögen von ZnRi

Abbildung 19 zeigt den Einfluss des Ethanolgehaltes auf das Bindungsvermögen von ZnRi. Zu erkennen ist, dass komplett trockenes ZnRi keinerlei Adsorption gegenüber Ammoniak zeigt. Durch die Anwesenheit eines Restgehalts von Ethanol findet eine Adsorption an ZnRi statt.

Durch vollständige Entfernung des Ethanols erhält man einen Feststoff ohne Bindungsvermögen gegenüber Ammoniak.

Durch einen Ethanol-Anteil von 5 Gew.-% - bezogen auf den Feststoff – kann das Bindungsvermögen des ZnRi gegenüber Ammoniak wiederhergestellt werden. Die weitere Erhöhung des Ethanol-Anteils auf 9 Gew.-% führt zu einer zusätzlichen Verbesserung der Adsorption.

Adsorptionsergebnis

Aus den nach Einsatzmenge resultierenden Konzentrationen ergeben sich folgende Adsorptionen:

Adsorbens	Adsorbierte Menge Ammoniak [ppm]	Adsorbierte Menge Ammoniak [%]
Poraver, Blindwert	0 ppm	0 %
Poraver, 5 Gew.-% ZnRi, trocken	0 ppm	0 %
Poraver, 5 Gew.-% ZnRi, 5 Gew.-% Ethanol	1128 ppm	97,5 %
Poraver, 5 Gew.-% ZnRi, 9 Gew.-% Ethanol	1144 ppm	98,9 %

Tab. 23: Adsorbierte Mengen Ammoniak

Die Adsorptionsergebnisse sind hier vergleichbar mit den reinen Flüssigkeitsadsorptions-Versuchen aus Kapitel 3.1.2.

3.1.6.2 Adsorption von Schwefelwasserstoff an mit Zinkrizinolet belegtem Poraver verschiedener Ethanolgehalte

Analog zu den Ammoniak-Adsorptionsmessungen an mit ZnRi geträgerten Poraver mit verschiedenen Ethanolgehalten, soll auch der Einfluss des Lösungsmittels auf das Bindungsvermögen von ZnRi in Bezug auf Schwefelwasserstoff überprüft werden.

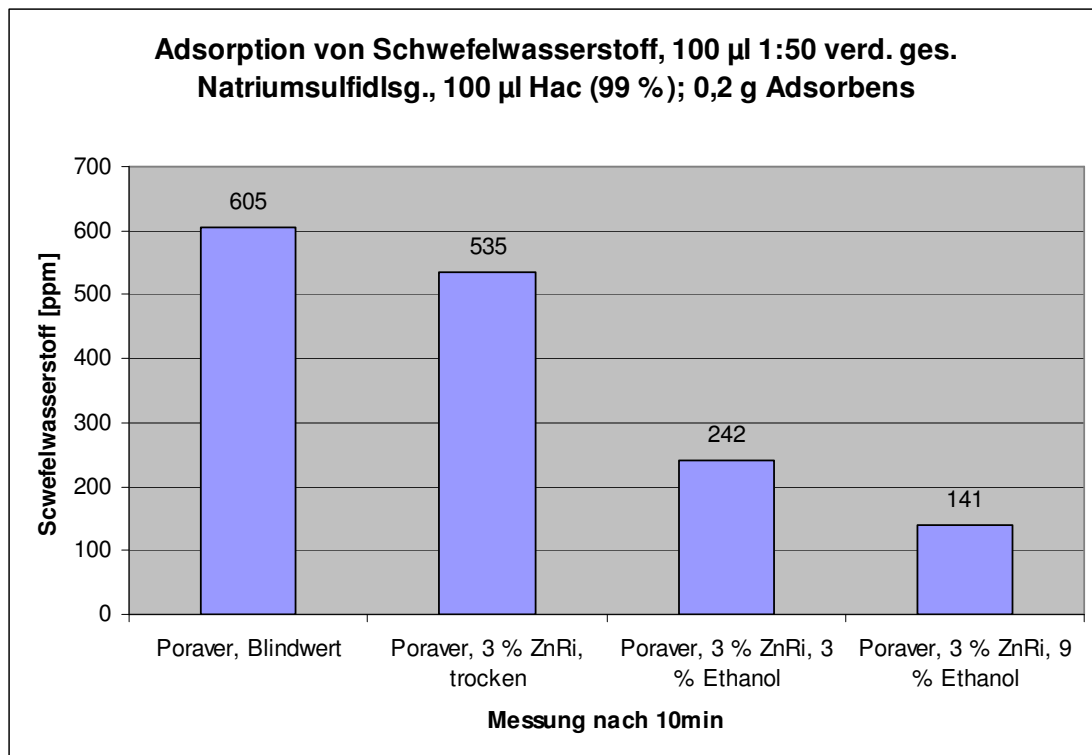


Abb. 20: Einfluss des Ethanol-Gehalts auf das Bindungsvermögen von ZnRi

Die Adsorption von Schwefelwasserstoff an den unterschiedlich getrockneten mit ZnRi belegten Poraver-Feststoffen, zeigt ähnliche Ergebnisse wie die der Ammoniak-Adsorption in den Messungen von Kapitel 3.1.6.1.

Wie bei der Ammoniak-Adsorption resultieren die besten Adsorptionsergebnisse durch die Anwesenheit von 9 % Ethanol auf dem Feststoff.

Im Gegensatz zur Adsorption von Ammoniak zeigt sich hier, dass auch der trockene Feststoff einen geringen Teil Schwefelwasserstoff adsorbiert. Wahrscheinlich ist dies auf die hohe Affinität von Schwefel zu Zink zurückzuführen, so dass auch hier kleine Mengen Zinksulfid bzw. $Zn(Ri)_2-H_2S$ -Addukt gebildet werden.

Adsorptionsergebnisse

Aus der Messung resultieren folgende Werte:

Adsorbens	Adsorbierte Menge Schwefelwasserstoff [ppm]	Adsorbierte Menge Schwefelwasserstoff [%]
Poraver, Blindwert	605 ppm	0 %
Poraver, 5 Gew.-% ZnRi, trocken	70 ppm	11,6 %
Poraver, 5 Gew.-% ZnRi, 5 Gew.-% Ethanol	363 ppm	60 %
Poraver, 5 Gew.-% ZnRi, 9 Gew.-% Ethanol	464 ppm	76,7 %

Tab. 24: Adsorbierte Mengen Schwefelwasserstoff

Auch die Ergebnisse der Schwefelwasserstoff-Adsorption zeigen, dass zur Aktivierung des ZnRi Alkohol notwendig ist. Eine geringe Grundaktivität scheint gegenüber niedermolekularen Schadstoffen wie beispielsweise Schwefelwasserstoff auch im trockenen Zustand zu bestehen.

3.2 Molecular-Modelling-Berechnung des ethanolischen Zinkrizinoleat-Systems

Simuliert wurde ein Molekül ZnRi in einer Box mit den Kantenlängen von 40 Å. Die Anzahl von Ethanolmolekülen betrug 386.

Zur Simulation verwendet wurde das COMPASS-Kraftfeld [11]. Die Berechnung verlief unter Normalbedingungen (T=298 K, p=101,3 kPa).

Die Dauer der Simulation bis zum Gleichgewicht betrug 400 ps. Die Simulation erfolgte in Zeitschritten von 1 fs.

Simuliert wurden zwei verschiedenen Strukturen von ZnRi mit Ethanol.

- die kompakte, geschlossene Form, in der die Hydroxid-Gruppen der Rizinolsäure am Zink-Atom gebunden sind (Abbildung 21).
- die offene Form, in der die Hydroxid-Gruppen der Rizinolsäure vom Zink-Atom abgespalten sind und das ZnRi als gestrecktes Molekül vorliegt (Abbildung 22).

Die Simulation zur Energiebestimmung der verschiedenen Formen von ZnRi in Ethanol erfolgt durch die Form der Startstruktur. Dabei wird die jeweils gewünschte Form von ZnRi, entweder offen oder geschlossen, als Molekül innerhalb des Molecular-Modelling-Programms aufgebaut und die Simulation innerhalb der Ethanol-Matrix gestartet. Die aus den Anfangsstrukturen resultierenden Endstrukturen lassen dann Rückschlüsse auf die mögliche bevorzugte Struktur anhand des Gesamtenergievergleichs zu.

In Abbildung 21 und 22 sind die beiden möglichen Formen des in ethanolischer Lösung vorliegenden ZnRi-Ethanol-Adduktes dargestellt.

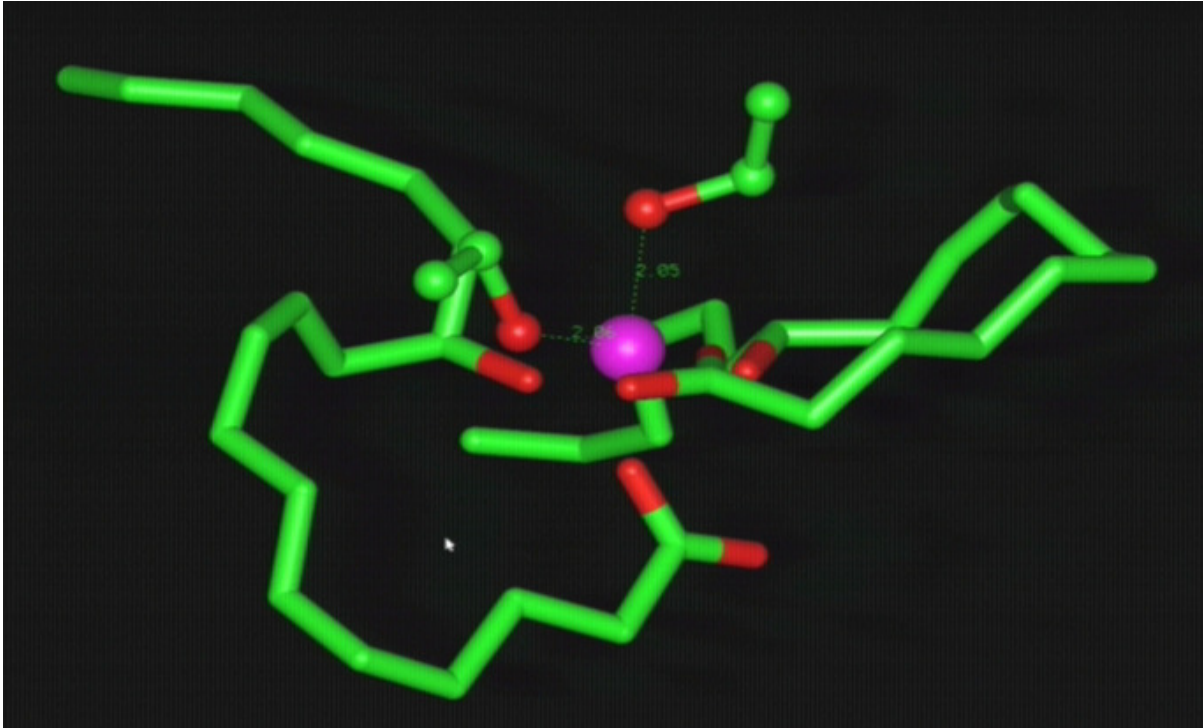


Abb. 21: Simulation von Zinkricinoleat in der geschlossenen Form. Zwei Ethanolmoleküle sind in einem Abstand von 2,06 Å und 2,05 Å koordinativ über den Sauerstoff an das Zink gebunden. Die beiden Hydroxid-Gruppen der Rizinolsäure-Seitenkette sind weiterhin am Zink gebunden.

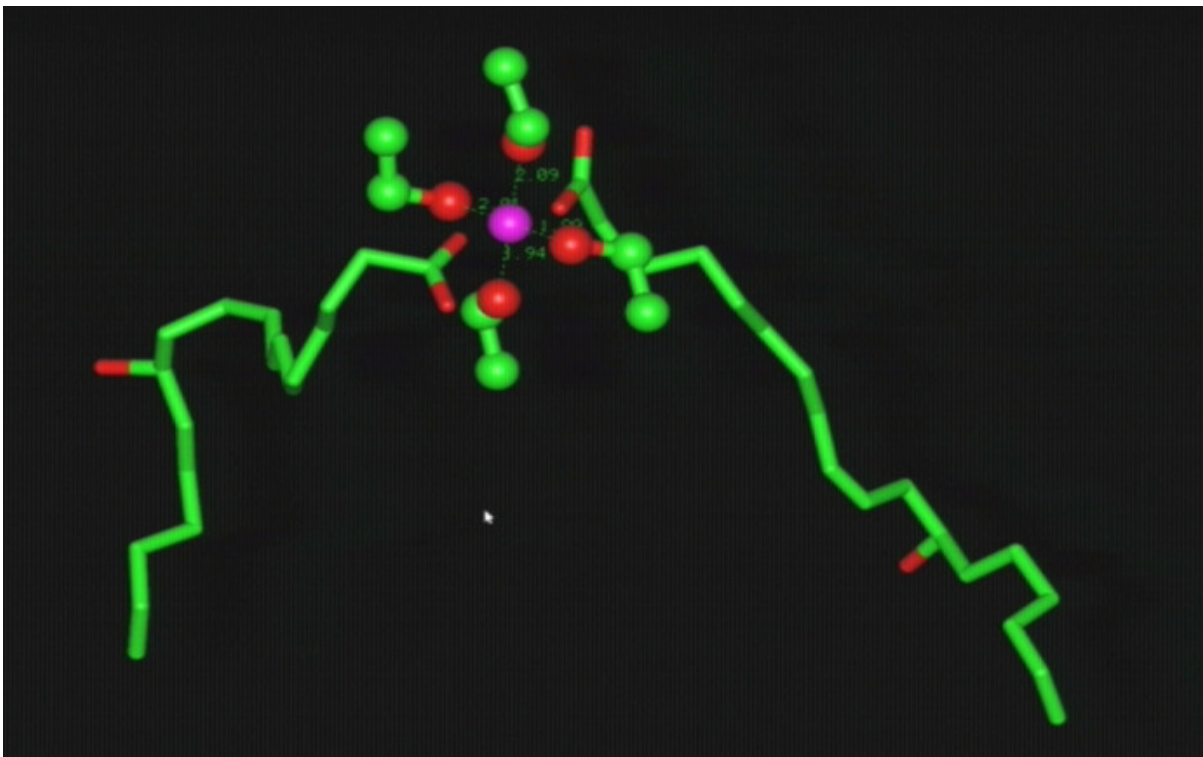


Abb. 22: Simulation von Zinkricinoleat in der offenen, gestreckten Form. Vier Ethanolmoleküle sind koordinativ in einem Abstand von 2,09 Å, 2,04 Å, 1,09 Å und 3,94 Å über den Sauerstoff an das Zink gebunden. Die beiden Hydroxid-Gruppen der Rizinolsäure-Seitenketten sind vom Zink abgespalten.

Die im Folgenden dargestellten Werte zeigen die Energien der Systeme an. Die mit „±“ nachgestellten Energien sind hier die maximalen Änderungen der Energien während der Simulation. Dabei handelt es sich nur um vereinzelte Maxima und Minima während der Simulation.

Die unten gezeigten potentiellen Energien der verschiedenen Systeme sind somit unterschiedlich.

Epot (kompakte Form s. Abb. 21) = -5563.88 ± 53.11 kcal/mol

Epot (offene Form s. Abb. 22)= -5547.52 ± 47.76 kcal/mol

Durch Vergleich der resultierenden Energien der Simulation kann gezeigt werden, dass die kompakte, geschlossene Form energetisch stabiler in der Ethanol-Phase vorliegt als die offene Form.

In alkoholischer Lösung werden beide Strukturen wahrscheinlich nebeneinander im Gleichgewicht vorliegen, wobei der Schwerpunkt des Gleichgewichts auf der Seite der geschlossenen Form liegen wird.

Im Verlauf der Simulation wurde kein Austausch der an das Zink gebundenen Ethanol-Moleküle beobachtet, was für ein stabiles ZnRi-Ethanol-Addukt in der Ethanol-Bulk-Phase spricht.

Die Molecular-Modelling-Ergebnisse zeigen in beiden Fällen eine für Nukleophile zugängliche Struktur von ZnRi. In beiden Fällen ist das Zink in den Komplexen frei zugänglich und nicht wie in der simulierten, reinen ZnRi-Phase (vgl. Abbildung 1) komplett durch die Carboxylat- und Hydroxid-Gruppen abgeschirmt.

Ethanol ist ein relativ schlechter Ligand, der sehr schnell von anderen Nukleophilen verdrängt werden kann. Dadurch ist es für Nukleophile mit einer hohen Affinität zum Zink möglich, Ethanol zu substituieren und stattdessen koordinativ eine Bindung zum Zink einzugehen.

Ferner sorgt der Ligand Ethanol dafür, dass die Geometrie der Rizinolsäure-Seitenketten in der alkoholischen Lösung im Vergleich zur reinen ZnRi-Phase (vgl. Abbildung 1) verändert wird und das Zink so zugänglicher für Nukleophile wird.

3.3 Gasadsorptionsmessungen wässriger Zinkrizinoleat-Komplexbildner-Systeme

Neben der spezifischen Löslichkeit von ZnRi in primären Alkoholen, ist es auch möglich ZnRi durch die Nutzung von Komplexbildnern in wässrige Lösung zu bringen. Analog zur Ausbildung der Zink-Ethanol-Bindung sollte auch mit Hilfe der Carboxylat- oder Phosphonat-gruppen der Komplexbildner eine Bindung an das Zink des ZnRi resultieren.

Die im Folgenden gezeigten Adsorptionsergebnisse aus der Gasphase wurden analog zu den Adsorptionsmessungen der alkoholischen ZnRi-Lösungen durchgeführt.

Die genaue Durchführung der praktischen Durchführung, ist in Kapitel 7 beschrieben.

3.3.1 Adsorption von Schwefelwasserstoff

Um zu überprüfen, ob das ZnRi in einer wässrigen Lösung aus ZnRi und IDS Schwefelwasserstoff bindet, wird die Adsorption von Schwefelwasserstoff aus der Gasphase gemessen.

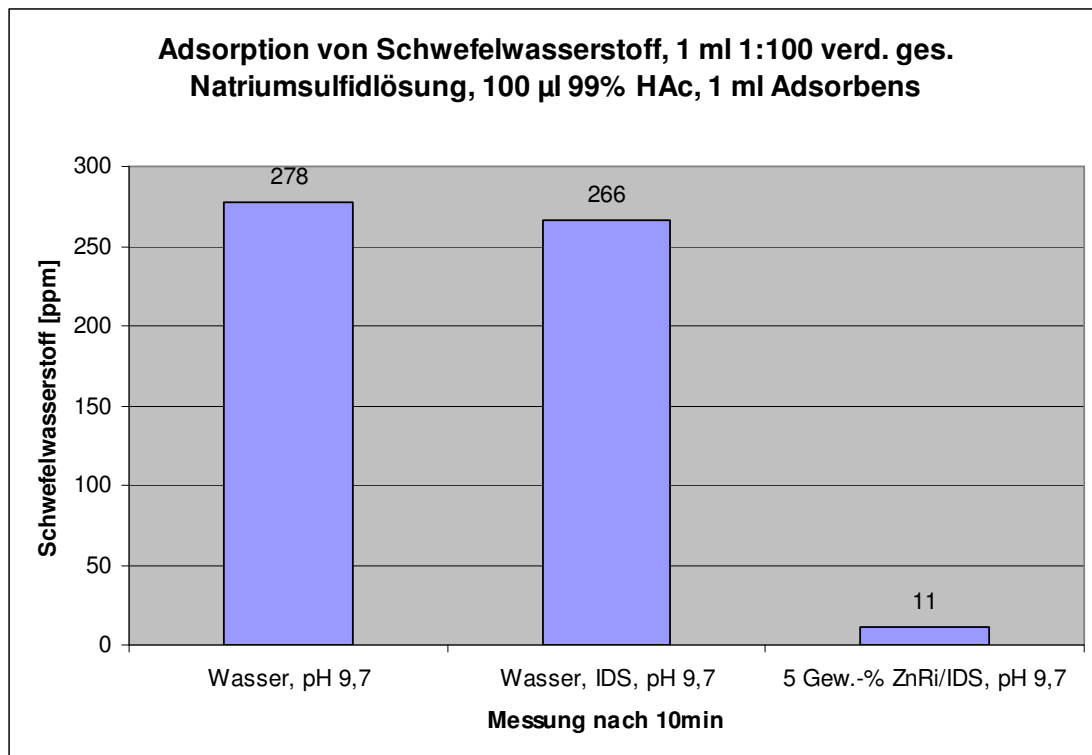


Abb. 23: Adsorption von Schwefelwasserstoff an mit IDS umgesetzten ZnRi in wässriger Lösung

Abbildung 23 zeigt das Bindungsvermögen einer durch den Komplexbildner IDS hergestellten wässrigen ZnRi-Lsg. Das durch IDS gelöste ZnRi zeigt eine im Vergleich zum Blindwert, von Wasser desselben pH-Wertes, messbare Adsorption von Schwefelwasserstoff. Die Adsorption des wässrigen IDS-Systems ist mit Wasser eines pH-Wertes von 9,7 vergleichbar.

Da der Komplex nur im alkalischen Milieu beständig ist wurde der Blindwert mit einer Wasser/IDS-Lösung durchgeführt, welche mit Natronlauge auf einen identischen pH-Wert im Vergleich zur Messlösung eingestellt wurde. Trotz der hohen Alkalität findet keine Lösung des Schwefelwasserstoffs in der wässrigen Phase statt. Durch den

Ergebnisse und Diskussion

Einsatz von mit Komplexbildnern aktivierten ZnRi steigt die Adsorption von Schwefelwasserstoff im Vergleich zum Blindwert drastisch an.

Nahezu das gesamte Schwefelwasserstoff-Gas wird während der Adsorptionsmessung innerhalb von 10 Minuten aus der Kolbenatmosphäre gebunden, was nur durch eine Grenzflächenreaktion zu erklären ist, da Schwefelwasserstoff keine gute Löslichkeit in Wasser besitzt.

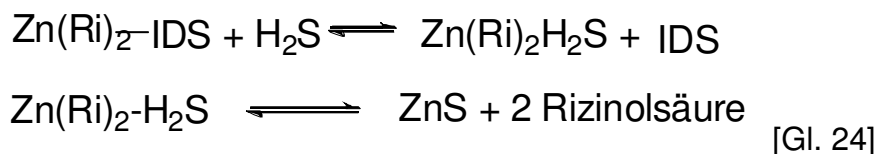
Adsorptionsergebnis:

Aus der Messung resultieren folgende Werte:

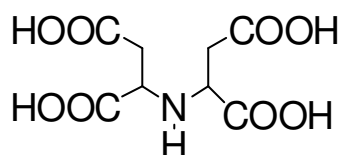
Adsorbens	Adsorbierte Menge Schwefelwasserstoff [ppm]	Adsorbierte Menge Schwefelwasserstoff [%]
Wasser, pH 9,7	0 ppm	0 %
Wasser, IDS, pH 9,7	12 ppm	4,3 %
5 Gew.-% ZnRi, IDS, pH 9,7	267 ppm	98,2 %

Tab. 25: Adsorbierte Mengen Schwefelwasserstoff

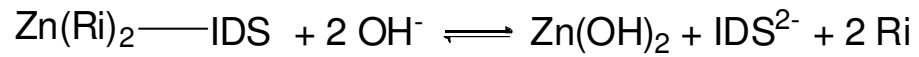
Analog zur Schwefelwasserstoffadsorption des alkoholischen ZnRi-Systems lässt sich aus einer Elementaranalyse des ZnRi/IDS Systems auf die Bildung von Zinksulfid schließen, sodass sich die Reaktionsgleichung folgendermaßen darstellen lässt:



IDS=

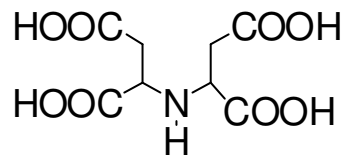


Darüber hinaus zeigen sich bei den Ergebnissen der Elementaranalyse noch Anteile von Kohlenstoff sowie von Sauerstoff. Dies deutet darauf hin, dass neben der Bildung von Zinksulfid auch noch Reste von ZnRi im Niederschlag zu finden sind. Ferner ist auch die Bildung von Zinkhydroxid nicht auszuschließen:



[Gl. 25]

IDS=



3.3.2 Vergleich des Schwefelwasserstoff-Bindungsvermögens von Zinkacetat und Zinkrizinoleat in wässriger Lösung

Um den Unterschied des Bindungsvermögens von Zink in Zinkacetat sowie in ZnRi darzustellen, wird im Folgenden die Adsorption von Schwefelwasserstoff an ZnRi/Alcarb sowie zu ZnRi äquimolarer Menge Zink aus Zinkacetat verglichen.

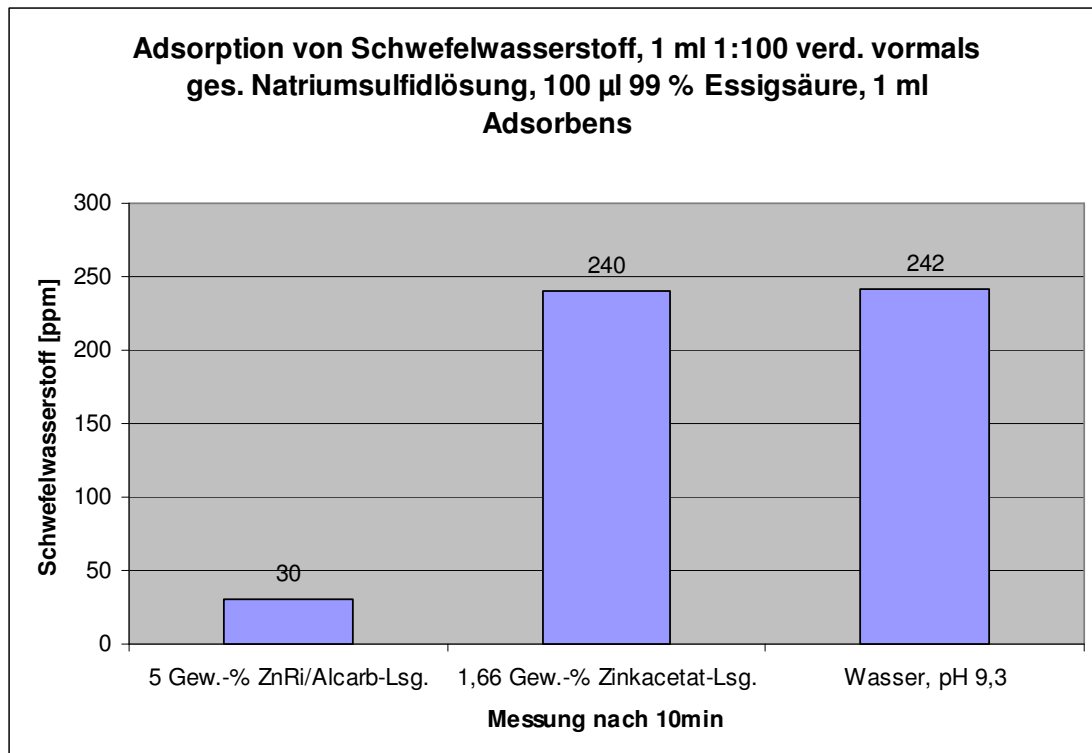


Abb. 24: Vergleich des Bindungsvermögens von Schwefelwasserstoff an Zinkacetat und ZnRi in wässriger Lösung.

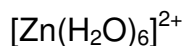
An den Adsorptionsergebnissen in Abbildung 24 ist deutlich zu erkennen, dass das ZnRi-System ein höheres Bindungsvermögen als Zinkacetat bezüglich des Schadstoffs Schwefelwasserstoff in wässriger Lösung aufweist. Die wässrige Lösung von Zinkacetat zeigt ähnliche Adsorption wie die von Wasser.

Adsorptionsergebnis:

Adsorbens	Adsorbierte Menge Schwefelwasserstoff [ppm]	Adsorbierte Menge Schwefelwasserstoff [%]
Wasser	0 ppm	0 %
1,66 Gew.% Zinkacetat- Lsg.	2 ppm	0,8 %
5 Gew.-% ZnRi/Alcarb- Lsg.	212 ppm	87,6 %

Tab. 26: Adsorbierte Mengen Ammoniak

Erklärt werden kann dies durch die Hydratation der Metallionen in wässriger Lösung, durch die der Zugang von Nukleophilen behindert wird [77]. In wässriger Lösung liegt Zink, wie schon auf Seite 5 gezeigt, als Hexa-Aqua-Komplex vor:



Aufgrund der schlechten Löslichkeit von Schwefelwasserstoff in Wasser kann ebenfalls davon ausgegangen werden, dass die Adsorptionsreaktion an der Grenzfläche ablaufen muss.

Das System ZnRi/Alcarb scheint im Vergleich zur Zinkacetat-Lsg. eine Adsorption an der Grenzfläche Gas/flüssig zu ermöglichen.

3.3.3 Adsorption von Ammoniak

Analog zur Adsorption von Schwefelwasserstoff soll auch die Adsorption von Schwefelwasserstoff in Bezug auf eine ZnRi-Komplexbildner-Lsg. und einer wässrigen Zinkacetat-Lsg. gemessen werden.

Die durch das Messgerät erhaltenen Werte sind in der folgenden Tabelle 27 aufgeführt:

Adsorbens	Ammoniak [ppm]
Blindwert, ohne Adsorbens	> 200 ppm
Wasser, pH 9,7	170 ppm
5 Gew.-% ZnRi, IDS, pH 9,7	71 ppm

Tab. 27: Messwerte der Ammoniak-Adsorption

Daraus ergeben sich durch die eingesetzte Ammoniak-Menge durch Umrechnung:

Adsorbens	Ammoniak [ppm]
Blindwert, ohne Adsorbens	1930 ppm
Wasser, pH 9,7	170 ppm
5 Gew.-% ZnRi, IDS, pH 9,7	71 ppm

Tab. 28: Ergebnisse der Ammoniak-Adsorption bezogen auf die berechneten Ammoniak-Werte

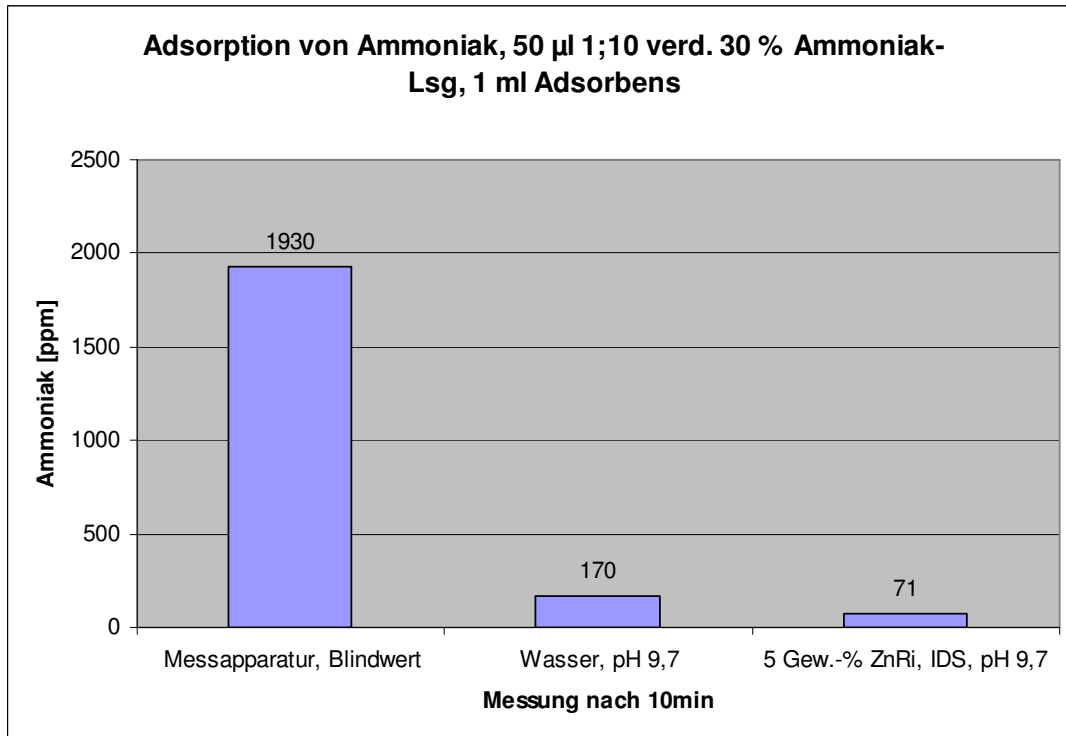


Abb. 25: Adsorption von Ammoniak an mit IDS umgesetzten ZnRi in wässriger Lösung

Abbildung 25 zeigt, dass auch die Adsorption von Ammoniak aus der Gasphase durch den Einsatz einer wässrigen ZnRi-Komplexbildner-Formulierung gegenüber dem Blindwert beschleunigt wird (Wasser mit pH 9,7).

Durch die hohe Löslichkeit von Ammoniak in Wasser resultiert hier kein großer Unterschied der Adsorption durch ZnRi, was aus Abbildung 25 ersichtlich wird.

Aus dem Diagramm lässt sich eine starke Konkurrenzreaktion zwischen der Lösung von Ammoniak in Wasser und der Adsorption durch ZnRi ablesen.

Wie aus der Abbildung 25 hervorgeht, steht die Lösung von Ammoniak in Wasser in Konkurrenz zur Adsorption von Ammoniak durch das ZnRi/IDS-System.

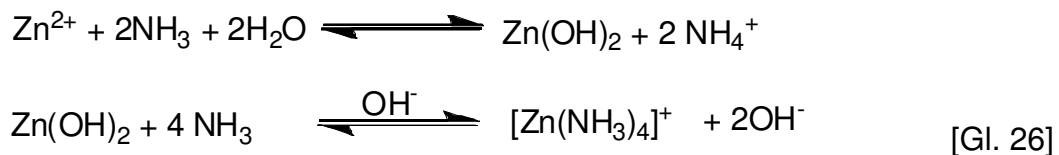
Adsorptionsergebnis:

Aus den nach Einsatzmenge resultierenden Konzentrationen ergeben sich folgende Adsorptionen:

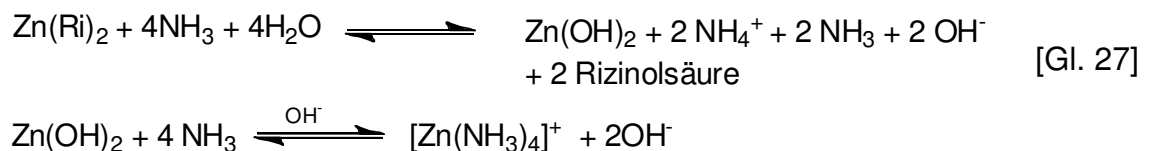
Adsorbens	Adsorbierte Menge Ammoniak [ppm]	Adsorbierte Menge Ammoniak [%]
Blindwert, ohne Adsorbens	0 ppm	0 %
Wasser, pH 9,7	1760 ppm	91,2 %
5 Gew.-% ZnRi, IDS, pH 9,7	1859 ppm	96,3 %

Tab. 29: Adsorbierte Mengen Ammoniak

Während der Adsorption von Ammoniak tritt in der Flüssigkeit ein Niederschlag auf, der sich bei weiterer Zugabe von Ammoniak bzw. weiterer Einwirkung von Ammoniak wieder auflöst. Dies ist erklärbar durch die Bildung eines löslichen Zink-Tetrammin-Komplexes, der sich durch Zugabe von Ammoniak aus einem Zinkhydroxid-Niederschlag bildet:



Mit der allgemeinen Gleichung 18 ergibt sich daraus Gleichung 27:



3.3.4 Vergleich des Ammoniak-Bindungsvermögens von Zinkacetat und Zinkrizinoleat in wässriger Lösung

Analog zur Adsorption von Schwefelwasserstoff, soll auch der Einfluss einer wässrigen Zinkacetat-Lsg. auf die Adsorption von Ammoniak im Vergleich zu einer wässrigen ZnRi/Komplexbildner-Lsg. überprüft werden.

Die durch das Messgerät erhaltenen Werte sind in der folgenden Tabelle 30 aufgeführt:

Adsorbens	Ammoniak [ppm]
Wasser, Blindwert	> 200 ppm
1,66 Gew.-% Zinkacetat-Lsg.	> 200 ppm
5 Gew.-% ZnRi/Alcarb-Lsg.	101 ppm

Tab. 30: Messwerte der Ammoniak-Adsorption

Daraus ergeben sich durch die eingesetzte Ammoniak-Menge durch Umrechnung:

Adsorbens	Ammoniak [ppm]
Wasser, Blindwert	2314 ppm
1,66 Gew.-% Zinkacetat-Lsg.	2314 ppm
5 Gew.-% ZnRi/Alcarb-Lsg.	101 ppm

Tab. 31: Ergebnisse der Ammoniak-Adsorption bezogen auf die berechneten Ammoniak-Werte

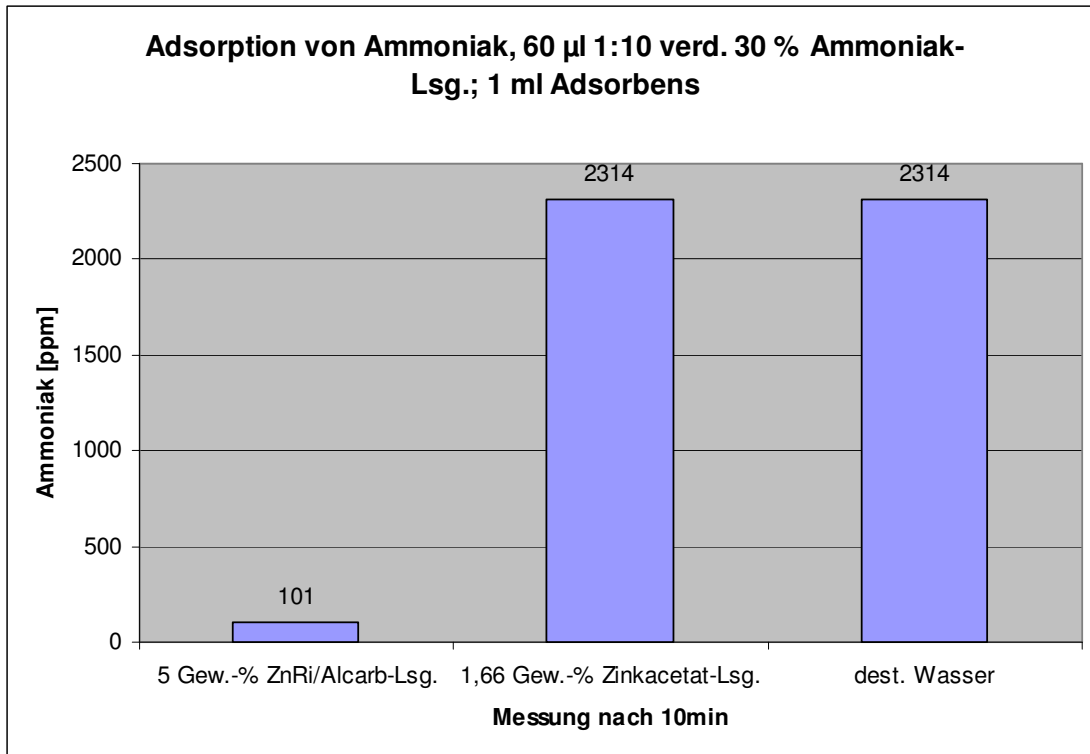


Abb. 26: Vergleich des Bindungsvermögens von Ammoniak an Zinkacetat und ZnRi in wässriger Lösung.

Abbildung 26 zeigt, dass durch Verwendung einer 5 Gew.-% ZnRi/Alcarb-Lsg. eine Adsorption von Ammoniak stattfindet. Die Adsorptionswerte einer zu ZnRi äquimolaren Menge Zink aus Zinkacetat sind vergleichbar mit der Adsorption von dest. Wasser.

Adsorptionsergebnis:

Aus den nach Einsatzmenge resultierenden Konzentrationen ergeben sich folgende Adsorptionen:

Adsorbens	Adsorbierte Menge Ammoniak [ppm]	Adsorbierte Menge Ammoniak [%]
Wasser, Blindwert	0 ppm	0 %
1,66 Gew.-% Zinkacetat-Lsg.	0 ppm	0 %
5 Gew.-% ZnRi/Alcarb-Lsg.	2213 ppm	95,6 %

Tab. 32: Adsorbierte Mengen Ammoniak

Analog zu der vergleichenden Schwefelwasserstoff-Adsorptionsmessung in Kapitel 3.3.1.1 ist auch hier der Unterschied der beiden Bindungsvermögen von Zinkacetat und ZnRi in wässriger Lösung erkennbar.

Als Grund dafür ist auch hier wieder die Hydratation der Zinkionen des in Wasser gelösten Zinkacetats anzuführen [77].

3.3.5 Adsorption von Ethanthiol

Durch die Messung der Adsorption von Ethylmercaptan kann der Effekt der Wasserlöslichkeit der vorausgegangenen Messungen ausgeschlossen werden.

Ethylmercaptan ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-SH}$) ist im Vergleich zu Schwefelwasserstoff und Ammoniak nicht in Wasser löslich.

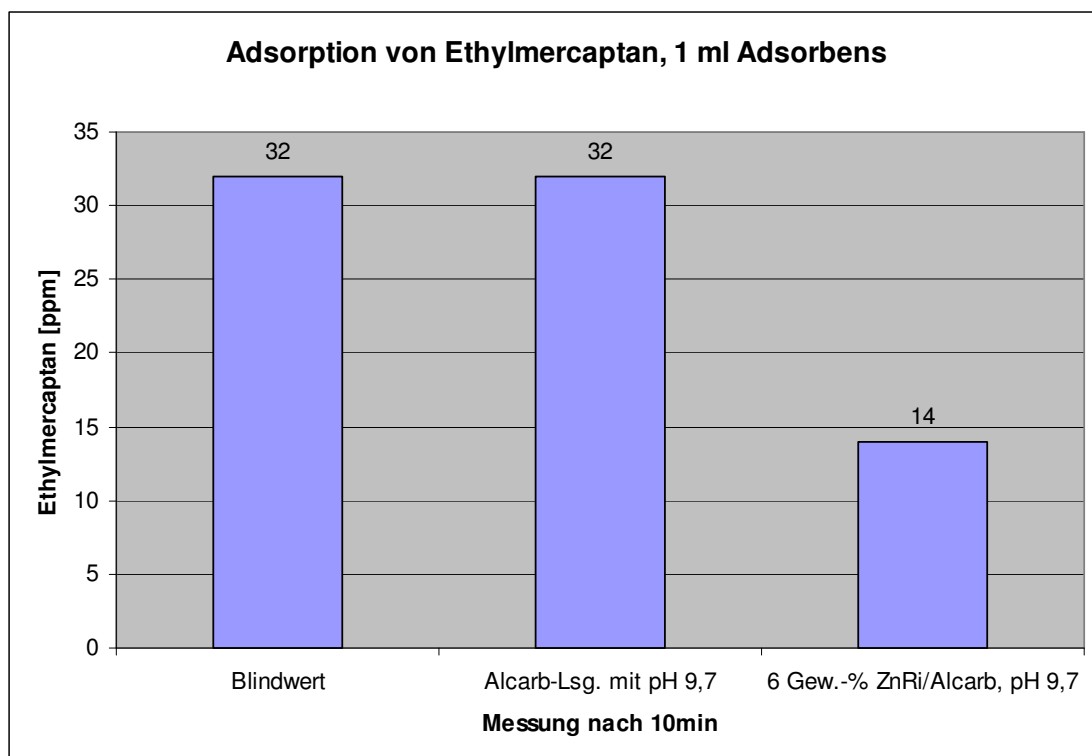


Abb. 27: Adsorption von Ethylmercaptan an mit Alcarb umgesetzten ZnRi in wässriger Lösung.

Abbildung 27 zeigt die Adsorption von Ethylmercaptan aus der Gasphase in eine wässrige ZnRi/Alcarb-Komplexlösung. Die Adsorptionsergebnisse einer reinen Alcarb-Lsg. zeigen keinerlei Adsorption von Ethylmercaptan. Im Gegensatz dazu

resultiert durch den Einsatz von ZnRi in einer ZnRi/Alcarb-Lsg. eine Adsorption von Ethylmercaptan.

Durch die Adsorption an ZnRi kann hier sehr gut die Grenzflächenaktivität des hergestellten Metallseifen-Komplexes dargestellt werden, da die Wasserlöslichkeit von Ethylmercaptan mit 6,8 g/l [48] sehr gering ist.

Adsorptionsergebnis:

Der verwendete elektrochemische Sensor zur Detektion von Ethylmercaptan besitzt einen Messbereich von 0-40 ppm. Eine Umrechnung der Einsatzkonzentration in die resultierenden ppm-Werte ist nicht erforderlich, da alle Messergebnisse im Bereich von 0-40 ppm auftreten.

Adsorbens	Adsorbierte Menge Ethylmercaptan [ppm]	Adsorbierte Menge Ethylmercaptan [%]
Blindwert, ohne Adsorbens	0 ppm	0 %
Wässrige Alcarb-Lsg., pH 9,7	0 ppm	0 %
6 Gew.-% ZnRi, Alcarb, pH 9,7	18 ppm	56,3 %

Tab. 33: Adsorbierte Mengen Ethylmercaptan

Die Adsorption von 56,3 % des eingesetzten Ethylmercaptans innerhalb der ersten 10 Minuten macht deutlich, dass es sich auch hier wahrscheinlich wieder um eine Adsorption des Osmogens an der Grenzfläche handelt.

Die Affinität von höhermolekularen Schwefelverbindungen ist gegenüber dem aktivierten Zink-Komplex aber geringer, was durch Vergleich der vorausgegangenen Adsorptionsmessungen mit Schwefelwasserstoff hervorgeht.

Darüber hinaus resultiert aus 32 ppm eines Schadstoffs eine statistisch geringe Anzahl von Stößen mit den an der Grenzfläche adsorbierten ZnRi-Komplexen.

Die vergleichende Messung der Adsorption von Ethylmercaptan in alkoholischen ZnRi-Lösungen ist aufgrund der hohen Löslichkeit von Ethylmercaptan in Alkoholen

innerhalb des vom Sensor vorgegebenen Messbereichs mit zu großen Fehlern behaftet und wurde deswegen nicht durchgeführt.

Darüber hinaus führt der Einsatz von hohen Ethylmercaptan-Konzentrationen, die weit oberhalb des Messbereichs des Sensors liegen, zu Schäden am Messgerät.

3.4 Der Einfluss der Feuchtigkeit auf das Bindungsvermögen von Zinkrizinoleat

Wie bei den in Kapitel 3.1.6 gezeigten Adsorptionsmessungen, die den Einfluss von Alkohol auf die Adsorptions-Aktivität darstellen, ist auch eine Restfeuchtigkeit an Wasser im System ZnRi/Komplexbildner nötig, um Aktivität zu zeigen.

In den folgenden beiden Abschnitten wird dies anhand von Adsorptionsmessungen am System ZnRi mit IDS gezeigt.

3.4.1 Adsorption von Ammoniak

Die durch das Messgerät erhaltenen Werte sind in der folgenden Tabelle 34 aufgeführt:

Adsorbens	Ammoniak [ppm]
Bleicherde, Blindwert	> 200 ppm
Bleicherde, 5 Gew.-% ZnRi/IDS, trocken	> 200 ppm
Bleicherde, 5 Gew.-% ZnRi/IDS, 3 Gew.-% Restfeuchte	123 ppm
Bleicherde, 5 Gew.-% ZnRi/IDS, 5 Gew.-% Restfeuchte	65 ppm
Bleicherde, 5 Gew.-% ZnRi/IDS, 9 Gew.-% Restfeuchte	27 ppm

Tab. 34: Messwerte der Ammoniak-Adsorption

Ergebnisse und Diskussion

Daraus ergeben sich durch die eingesetzte Ammoniak-Menge durch Umrechnung:

Adsorbens	Ammoniak [ppm]
Bleicherde, Blindwert	386 ppm
Bleicherde, 5 Gew.-% ZnRi/IDS, trocken	386 ppm
Bleicherde, 5 Gew.-% ZnRi/IDS, 3 Gew.-% Restfeuchte	123 ppm
Bleicherde, 5 Gew.-% ZnRi/IDS, 5 Gew.-% Restfeuchte	65 ppm
Bleicherde, 5 Gew.-% ZnRi/IDS, 9 Gew.-% Restfeuchte	27 ppm

Tab. 35: Ergebnisse der Ammoniak-Adsorption bezogen auf die berechneten Ammoniak-Werte

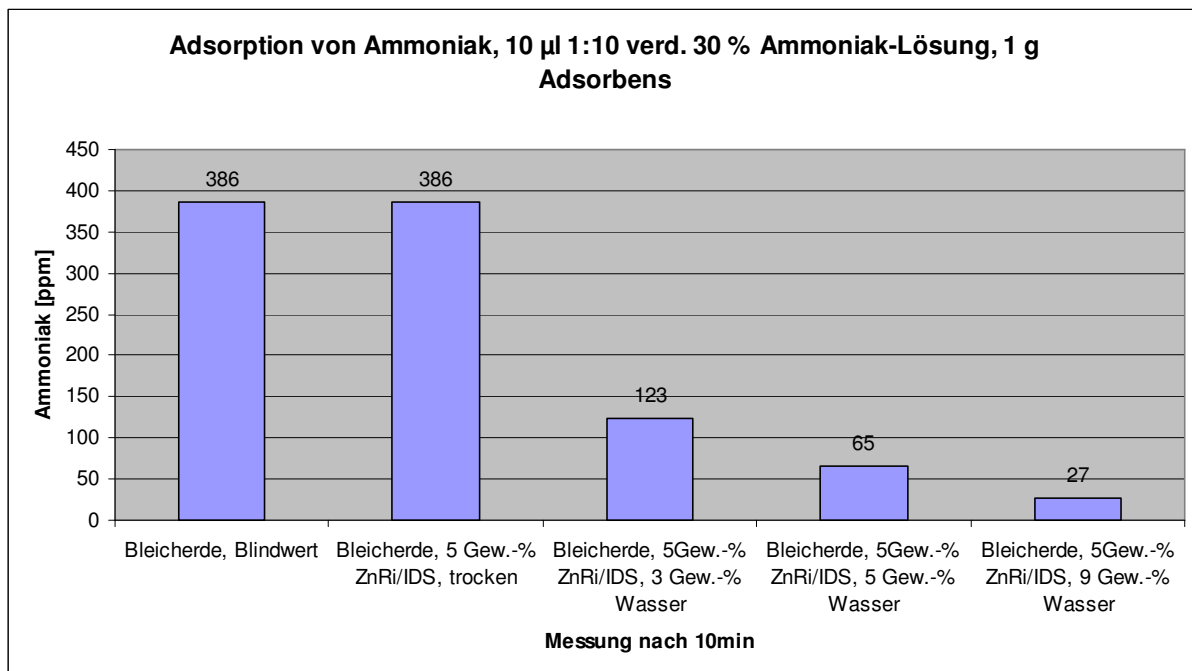


Abb. 28: Einfluss der Restfeuchte auf die Aktivität von an mit IDS umgesetzten ZnRi

Abbildung 28 zeigt deutlich, dass zur Reaktion des Komplexes ZnRi/IDS Restfeuchte vorhanden sein muss, bzw. die Aktivität mit steigendem Wasseranteil zunimmt. Vollständig getrocknetes ZnRi/IDS zeigt keinerlei Adsorptionseigenschaften gegenüber Ammoniak.

Als Trägersubstanz wurde bei den Versuchen über den Zusammenhang der Restfeuchte mit der Aktivität Calcium-Bentonit (Bleicherde) [72] verwendet, welche

selbst keine Adsorption gegenüber Ammoniak bzw. Schwefelwasserstoff zeigt, aber bis zu

20 Gewichtsprozent Wasser aufnehmen kann. Im Vergleich zu Poraver kann die verwendete Bleicherde eine größere Menge Wasser binden.

Wie im späteren Verlauf der Arbeit noch gezeigt wird, hat Wasser als Lösungsmittel - insbesondere die Anwesenheit einer Restfeuchte - eine große Bedeutung auf das untersuchte System ZnRi/Komplexbildner.

Adsorptionsergebnis:

Aus den je nach Einsatzmenge resultierenden Konzentrationen ergeben sich folgende Adsorptionen:

Adsorbens	Adsorbierte Menge Ammoniak [ppm]	Adsorbierte Menge Ammoniak [%]
Bleicherde, Blindwert	0 ppm	0 %
Bleicherde, 5 Gew.-% ZnRi/IDS, trocken	0 ppm	0 %
Bleicherde, 5 Gew.-% ZnRi/IDS, 3 Gew.-% Restfeuchte	263 ppm	68,1 %
Bleicherde, 5 Gew.-% ZnRi/IDS, 5 Gew.-% Restfeuchte	321 ppm	83,2 %
Bleicherde, 5 Gew.-% ZnRi/IDS, 9 Gew.-% Restfeuchte	359 ppm	93,0 %

Tab. 36: Adsorbierte Mengen Ammoniak

3.4.2 Adsorption von Schwefelwasserstoff

Auch bei der Adsorption von Schwefelwasserstoff (Abbildung 29) kann gezeigt werden, dass Restfeuchte im System ZnRi/IDS notwendig ist, um ein Bindungsvermögen aufzuweisen.

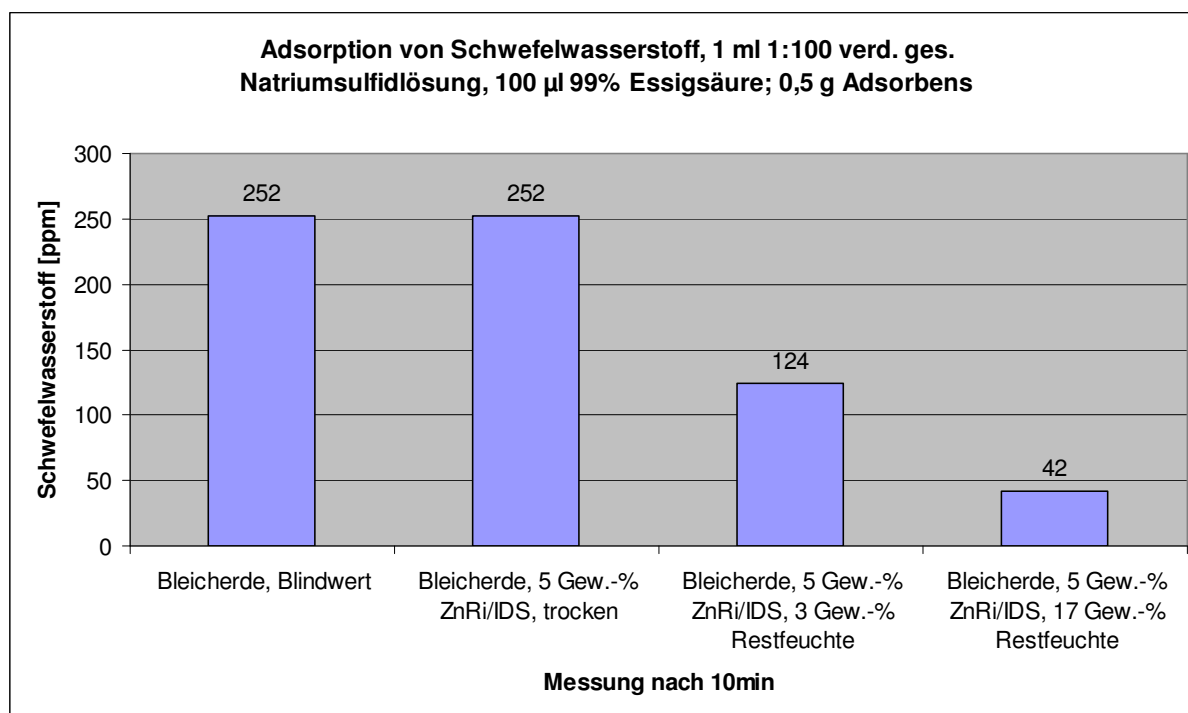


Abb. 29: Einfluss der Restfeuchte auf das Bindungsvermögen von in IDS umgesetztem ZnRi aufgebracht auf einem inerten Träger.

Abbildung 29 zeigt den Einfluss der Restfeuchte auf das Schwefelwasserstoff-Bindungsvermögen von ZnRi/IDS. Durch die komplette Trocknung des Systems ZnRi/IDS findet keine Bindung von Schadstoffen mehr statt. Mit steigender Restfeuchte – hier 3 Gew.-% und 17 Gew.-% Wasser, nimmt das Bindungsvermögen wieder zu.

Adsorptionsergebnis:

Aus der Messung resultieren folgende Werte:

Adsorbens	Adsorbierte Menge Schwefelwasserstoff [ppm]	Adsorbierte Menge Schwefelwasserstoff [%]
Bleicherde, Blindwert	252 ppm	0 %
Bleicherde, 5 Gew.-% ZnRi/IDS, trocken	252 ppm	0 %
Bleicherde, 5 Gew.-% ZnRi/IDS, 3 Gew.-% Restfeuchte	128 ppm	50,8 %
Bleicherde, 5 Gew.-% ZnRi/IDS, 17 Gew.-% Restfeuchte	210 ppm	83,3 %

Tab. 37: Adsorbierte Mengen Schwefelwasserstoff

Aufgrund der schlechten Löslichkeit von Schwefelwasserstoff in Wasser kann eine Erhöhung der Wassermenge alleine nicht der Grund für die verbesserte Adsorption des Schwefelwasserstoffs sein.

Die Aktivierung des ZnRi/IDS-Komplexes durch den erhöhten Wasseranteil und die Ausbildung einer grenzflächenaktiven Schicht erlauben die Erklärung der verbesserten Adsorption.

Im Vergleich zum trockenen alkoholischen System resultiert bei kompletter Trocknung hier keine messbare Aktivität des Systems, was nur durch eine komplette Abschirmung des ZnRi durch die Alkylketten sowie den Komplexbildner im trockenen Zustand erklärt werden kann.

3.4.3 Molecular-Modelling-Berechnung des wässrigen Systems Zinkrizinoalat/IDS

Simuliert wurde ein Molekül ZnRi und ein Molekül IDS in einer Wasserbox mit den Kantenlängen von 40 Å. Die Anzahl von Wassermolekülen betrug 2060.

Zur Simulation verwendet wurde das COMPASS-Kraftfeld [11]. Temperatur und Druck betragen ($T=298,15$ K; $p=101,3$ kPa).

Die Dauer der Simulation bis zum Gleichgewicht betrug 200 ps. Die Simulation erfolgte in Zeitschritten von 1 fs.

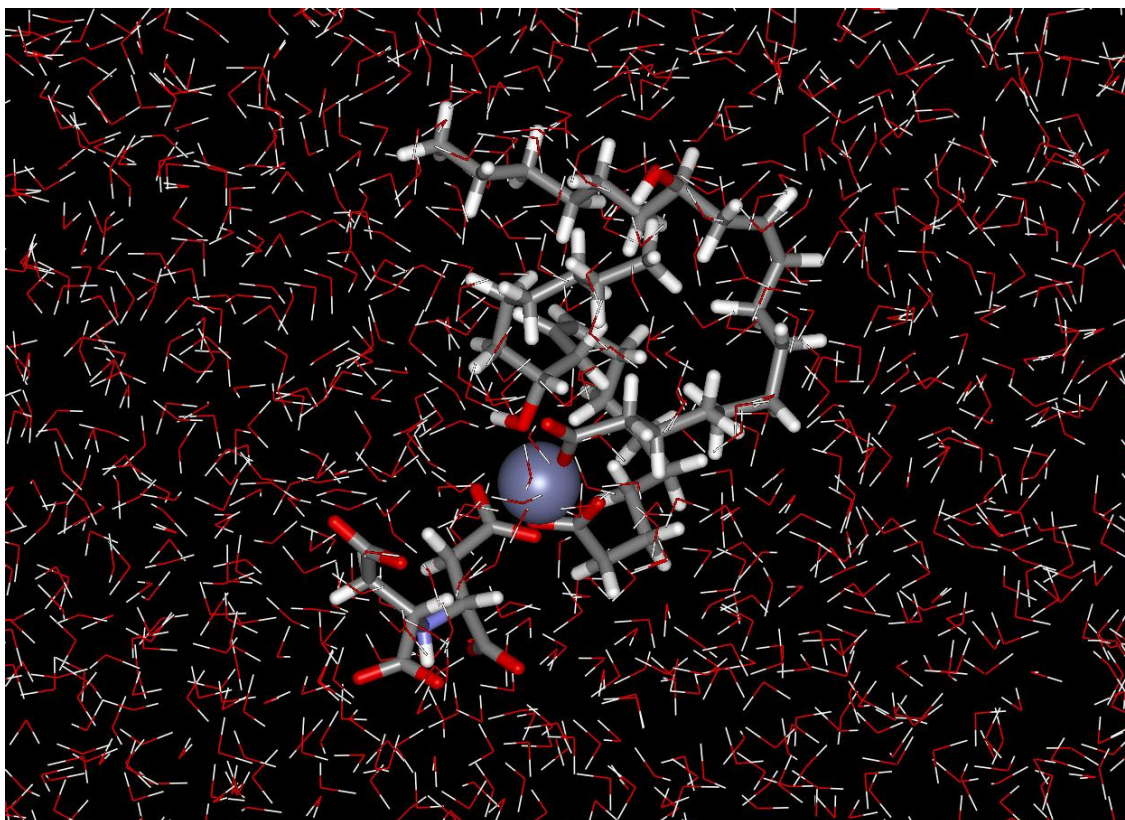


Abb. 30: Ausschnitt aus der Simulation von ZnRi/IDS in Wasser als Stäbchenmodell. Eine Carboxylat-Gruppe des Komplexbildner IDS bildet eine Bindung zum Zink aus. Die Struktur des ZnRi ändert sich hin zu einer offenen Form.

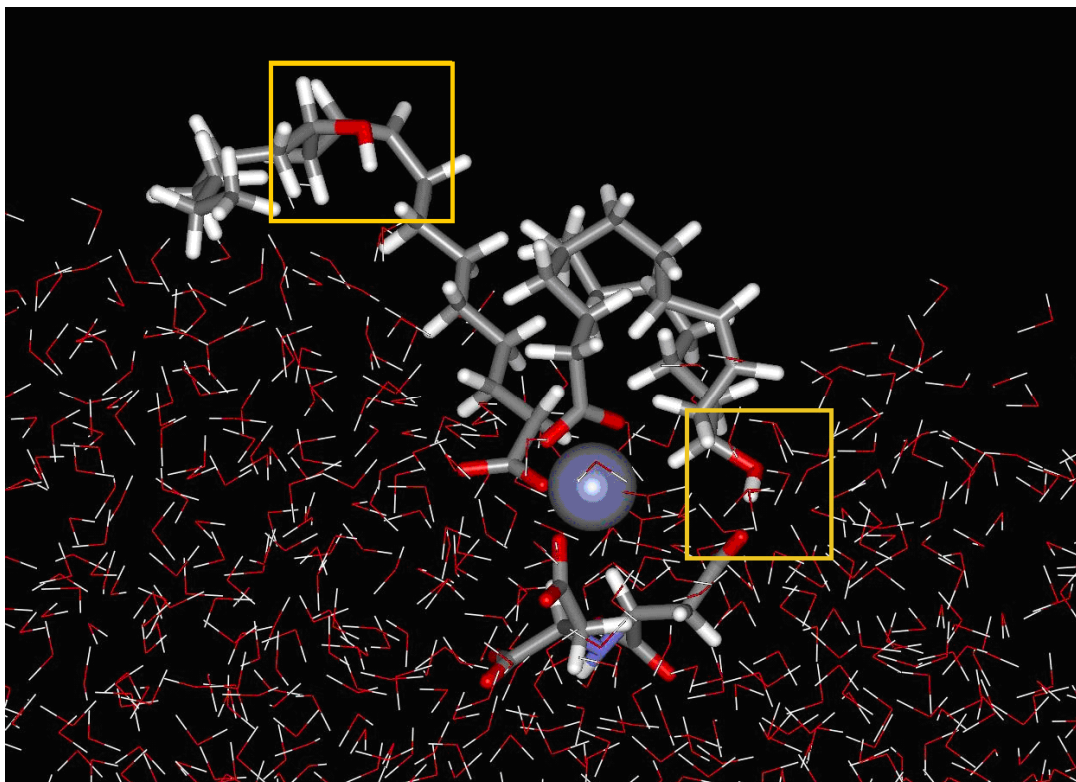


Abb. 31: Ausschnitt aus der Simulation von an der Grenzfläche Wasser/Luft stabilisiertem Komplex ZnRi/IDS als Stäbchenmodell. Deutlich ist zu erkennen, dass beide Hydroxid-Gruppen der Rizinolsäure-Reste vom Zinkatom abgespalten und sich so eine für Nukleophile zugängliche Form des ZnRi bildet.

Im Verlauf der Simulation ist deutlich zu erkennen wie die Carboxylat-Funktion des IDS am Zink gebunden wird und der gesamte Komplex an die Grenzfläche Wasser/Luft wandert.

Abbildung 30 zeigt den Komplex in der wässrigen Phase. Abbildung 31 zeigt den Komplex an der Grenzfläche Wasser/Luft.

Weiterhin kommt es zur Dissoziation der Zink-OH-Bindungen des ZnRi, was in Abbildung 31 (markierte Rechtecke) gut erkennbar ist.

Das an der Grenzfläche Wasser/Luft stabilisierte Zink ist so für Nukleophile zugänglich, ohne dass diese erst in Wasser gelöst werden müssen.

Durch die Verwendung eines Komplettierungsmittels wird der ZnRi-IDS-Komplex an der Grenzfläche stabilisiert und für Nukleophile zugänglich (Abbildung 31).

Es kommt zwar zur Dissoziation der Zn-OH-Bindung im ZnRi (Abbildung 31), eine weitere OH-Bindung sowie die Carboxylat-Bindungen der Fettsäure-Reste bleiben aber erhalten. Weiterhin bindet nur eine Carboxylat-Gruppe des IDS am ZnRi.

Es ist also davon auszugehen, dass hier keine Auslösung des Zinks aus dem ZnRi durch den Komplexbildner (IDS) stattfindet.

Die Abspaltung der OH-Gruppe sorgt für eine bessere Wasserlöslichkeit – wahrscheinlich über die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen.

3.5 Untersuchung des Mechanismus

Die Adsorptionsergebnisse der alkoholischen und wässrigen ZnRi/IDS-Systeme haben gezeigt, dass die Möglichkeit wasserunlösliche Verbindungen zu adsorbieren, eine Grenzflächenreaktion sehr wahrscheinlich machen.

Die folgende Abbildung 32 stellt schematisch dar, in welcher Form ZnRi an der Grenzfläche flüssig/Luft vorliegen könnte.

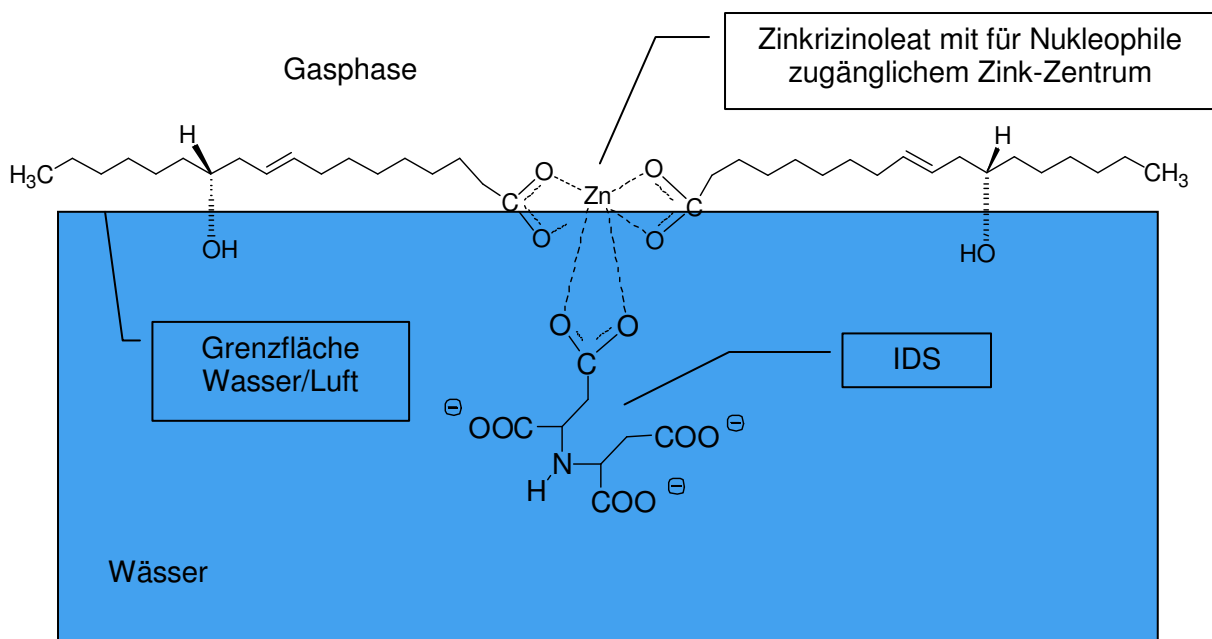


Abb. 32: Schematische Darstellung eines aktivierten Metallkomplexes an der Grenzfläche Wasser/Luft am Beispiel von ZnRi/IDS

Durch einen Solubilisator/Aktivator, wie z.B. einen Komplexbildner – in Abbildung 32 der Komplexbildner IDS -, kann ZnRi grenzflächenaktiv gelöst werden. Dabei ergeben sich wahrscheinlich Wechselwirkungen der beiden Hydroxid-Gruppen der Rizinolsäure-Reste über Wasserstoffbrückenbindung mit dem Wasser. Durch die cis-

Doppelbindung innerhalb der Rizinolsäure-Reste resultiert keine Verdrillung der Alkylkette, so dass das Zink für Nucleophile aus der Gasphase frei zugänglich wird. Mit einer Grenzflächenreaktion kann die hohe Wirksamkeit und die Geschwindigkeit der Adsorptionsreaktion von ZnRi gut erklärt werden. Ohne eine hohe Adsorptionsoberfläche würde der Adsorption in der Bulk-Phase erst eine Diffusion der Nucleophile durch die Phasengrenzfläche flüssig/Luft in die wässrige Lösung vorausgehen. Erst dann könnten durch weitere Diffusionsprozesse innerhalb der Lösung die Nucleophile mit dem ZnRi reagieren. Eine solche Reaktion würde sehr lange dauern und nicht mit den durchgeführten Gasadsorptionsmessungen korrelieren.

Darüber hinaus ist das Lösen von Stoffen wie Schwefelwasserstoff oder Ethylmercaptan in Wasser schwer bis überhaupt nicht möglich, was eine Reaktion innerhalb der Bulk-Phase, also innerhalb der wässrigen Phase verhindern würde.

Durch die Adsorption von Nucleophilen am Metallkomplex werden wahrscheinlich die Bindungen zu den Rizinolsäure-Resten gelöst. Durch die Adsorptionsreaktion von Nucleophilen wie Schwefelwasserstoff und Ammoniak resultieren mit Zink Niederschläge in Lösung die, wie die Ergebnisse der Elementaranalyse zeigen, im Fall der Adsorption von Schwefelwasserstoff aus Zinksulfid und im Fall der Adsorption von Ammoniak wahrscheinlich aus Zink-Ammin-Komplexen bestehen. Die freiwerdende Adsorptionsstelle wird anschließend durch einen nicht umgesetzten Metallkomplex aus der Bulk-Phase ersetzt, der an die Grenzfläche wandert. Innerhalb der Bulk-Phase kommt es wahrscheinlich zur Bildung von Strukturen und Aggregaten, wie sie von Tensiden bekannt sind.

Die Simulationsergebnisse bestätigen das Schema in Abbildung 32.

IDS bildet mit einer Carboxylat-Funktion eine Bindung mit Zink aus. Während beide Rizinolsäure-Reste durch die Carboxylat-Funktionen weiterhin mit dem Zink verbunden bleiben, lösen sich die beiden Hydroxid-Gruppen vom Zink und bilden Wasserstoffbrückenbindungen mit der Wasseroberfläche aus und fixieren so das Molekül an der Grenzfläche Wasser/Luft.

3.6 Untersuchung der Grenzflächenaktivität

Die Adsorptionsergebnisse des wässrigen ZnRi/Komplexbildner-Systems zeigen, dass die Adsorption aus der Gasphase sehr viel schneller verläuft als diejenige in reinem Wasser. Darüber hinaus ist die Adsorption von Nukleophilen möglich, die keine oder nur eine geringe Löslichkeit in wässriger Lösung besitzen.

Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass es sich bei dem System ZnRi/Komplexbildner um ein grenzflächenaktives System handelt.

Durch die vergleichende dynamische Kontaktwinkelmessung sowie die Bestimmung der Oberflächenspannung des Systems soll diese Annahme gestützt werden.

3.6.1 Messung des dynamischen Kontaktwinkels

Der dynamische Kontaktwinkel bzw. das Spreitungsverhalten von ZnRi/IDS wurde mit dem von einer äquivalenten Menge Zink/IDS auf Glas-Objektträgern über einen Zeitraum von zehn Sekunden verglichen.

Als Lösung wurden Konzentrationen von 0,1 Gew.-% ZnRi/IDS und eine dazu äquivalente Menge Zn^{2+} mit IDS verwendet, um einen Unterschied innerhalb der Grenzflächenaktivität des ZnRi im Gegensatz zu Zn^{2+} zu messen.

Zur Auswertung verwendet wurde das „Circle Fitting-Verfahren“ [49,50]. Bei diesem Verfahren wird rechnerisch eine Kreissegmentform an die Tropfenkontur angelegt und so der Kontaktwinkel zu einer zuvor vom Nutzer angelegten Basislinie bestimmt.

Beim dynamischen Kontaktwinkel wird dies dann zu jedem durch die Kamera aufgenommenen Bild durchgeführt und so die Entwicklung des Kontaktwinkels über die Zeit grafisch dargestellt.

Die Ergebnisse der Messung sind in Abbildung 33 dargestellt.

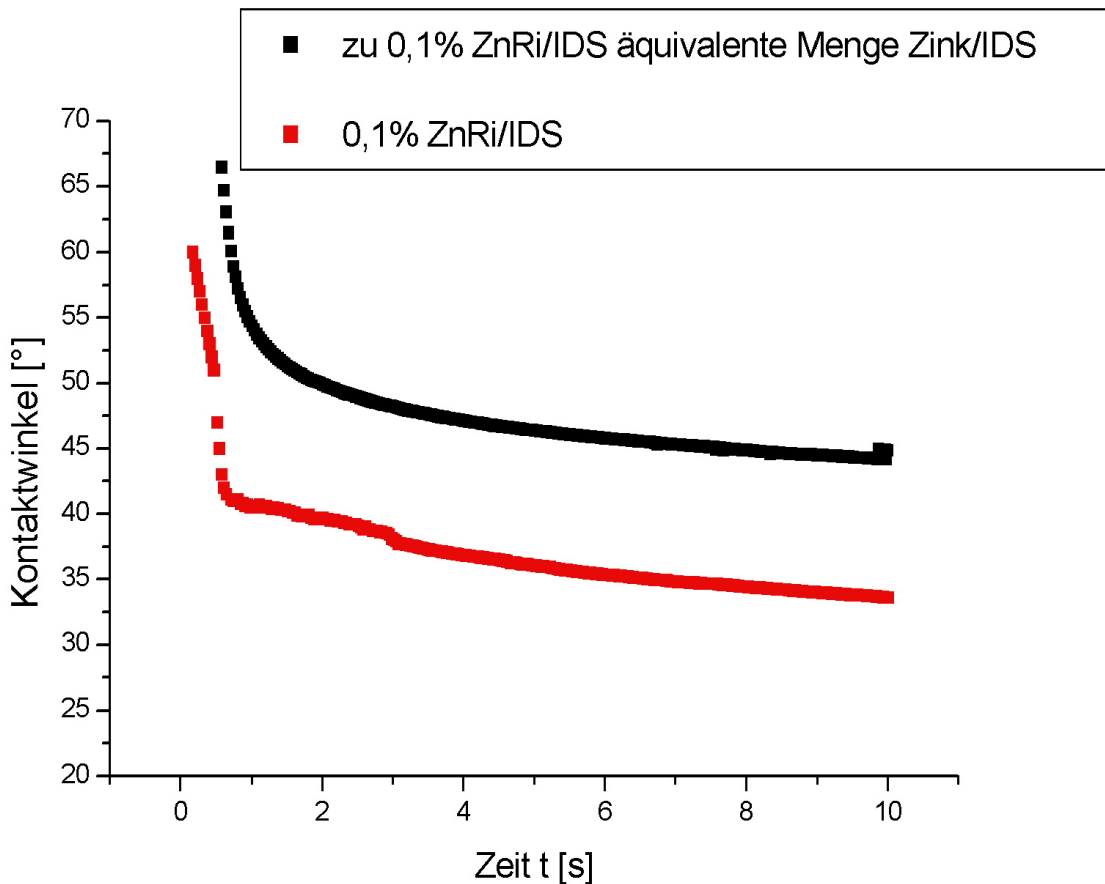


Abb. 33: Dynamische Kontaktwinkelmessung von ZnRi/IDS und einer äquivalenten Menge Zink/IDS

Der Kontaktwinkel der zu ZnRi äquivalenten Zn^{2+} /IDS-Lösung ändert sich innerhalb von 10 s von $66,45^\circ$ auf $44,88^\circ$.

Im Vergleich dazu sinkt der Kontaktwinkel der 0,1 % ZnRi/IDS-Lösung von $60,45^\circ$ auf $33,49^\circ$ ab, was durch unterschiedliche Grenzflächenaktivität der beiden Lösungen zu erklären ist und somit die Anwesenheit von ZnRi/IDS an der Grenzfläche Wasser/Luft beweist.

3.6.2 Bestimmung der Oberflächenspannung

Die in Kapitel 3.6.1 gezeigte unterschiedliche Spreitung der beiden Systeme resultiert aus einer unterschiedlichen Oberflächenspannung.

Der Vergleich der Oberflächenspannung von ZnRi/IDS mit der von einer äquivalenten Menge Zn²⁺/IDS erfolgt mit Hilfe des „Pendant Drop“-Verfahrens [49,50].

Bei der Pendant-Drop-Methode erfolgt die Ermittlung der Oberflächenspannung über einen hängenden Tropfen, dessen Dichte und Temperatur bekannt sein muss.

Über die Young-Laplace-Gleichung (s. 2.2 Grenzflächen) kann mit Hilfe der Software des Kontaktwinkelmessgerätes die Oberflächenspannung über die Tropfenkontur berechnet werden [49,50].

Ergebnis:

Oberflächenspannung ZnRi/IDS = 45,1 mNm⁻¹

Oberflächenspannung Zn²⁺/IDS = 72,1 mNm⁻¹

Aufgrund der geringeren Oberflächenspannung sollte die Lösung mit ZnRi/IDS auch eine bessere Spreitung auf Oberflächen zeigen, was durch die dynamische Kontaktwinkelmessung (s. Abbildung 33) gezeigt wurde.

Die aus dem ZnRi-Komplex resultierende geringe Oberflächenspannung ist ein weiterer Beweis für die Grenzflächenaktivität und dafür dass der Komplex an der Grenzfläche angelagert ist und so durch die Entstehung einer großen Adsorptionsoberfläche die Bindung von Nukleophilen aus der Gasphase ermöglicht wird.

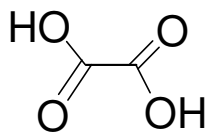
3.7 Einfluss der Komplexbildner auf die Löslichkeit von Zinkrizinoleat

Mit Hilfe eines Komplexbildners der in Kapitel 2.3 genannten Art, kann eine Metallseife wie z.B. ZnRi im alkalischen Milieu komplexiert und in Lösung gebracht bzw. an der Grenzfläche Wasser/Luft stabilisiert werden.

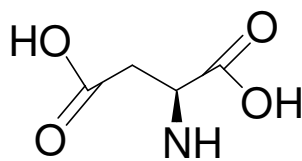
Um die Löslichkeit von Zinkrizinoleat in den verschiedenen Komplexbildnern bzw. den Einfluss der Anzahl der Carboxylat-Gruppen zu überprüfen, wurden zu Zn^{2+} äquivalente Molmengen der jeweiligen zu testenden Verbindungen mit ZnRi zusammen eingewogen, mit entmineralisiertem Wasser aufgefüllt und der pH-Wert auf pH 9 eingestellt. Die entstandene Mischung wurde unter Rühren auf 80 °C erwärmt.

Als Zielkonzentration wurde jeweils versucht, eine 10 Gew.-%, 20 Gew.-% und 30 Gew.-% ZnRi-Lösung herzustellen. Wenn bei der Zielkonzentration keine Löslichkeit von ZnRi möglich war, wurde mit entmineralisiertem Wasser so lange verdünnt, bis eine klare, homogene Lösung resultierte.

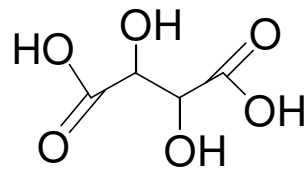
Folgende Verbindungen bzw. Komplexbildner wurden verwendet, um ZnRi in Lösung zu bringen:



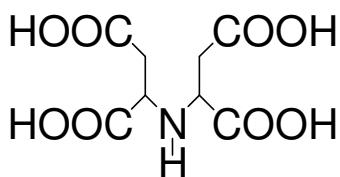
Ethandisäure



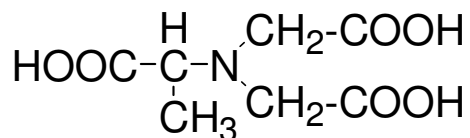
2-Aminobutandicarbonsäure



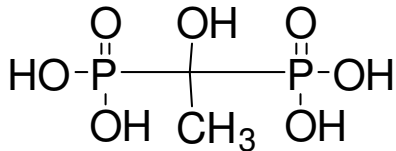
2,3-Dihydroxybutandicarbonsäure



N-(1,2-Dicarboxyethyl)asparaginsäure (IDS)



N,N-bis(carboxymethyl)alanin (Alcarb)



Hydroxyethan-(1,1-diphosphonsäure) (HEDP)

Der Einsatz einer Verbindung mit nur einer Carboxylat-Funktion führt zu keiner Löslichkeit von ZnRi in wässriger Lösung, dagegen ergibt der Einsatz einer Verbindung mit zwei Carboxylat-Funktionen eine verbesserte Löslichkeit von ZnRi in Wasser.

Beispielsweise können durch den Einsatz von Ethandisäure (Oxalsäure) im äquimolaren Verhältnis bis zu 5,5 Gew.-% ZnRi in wässriger Lösung bei Raumtemperatur klar gelöst werden.

Durch den Einsatz einer äquimolaren Menge 2,3-Dihydroxybutandicarbonsäure (Weinsäure) resultiert eine wässrige Lösung von 1,7 Gew.-% ZnRi.

Mit Hilfe von 2-Aminobutandisäure (L-Asparaginsäure) können, äquimolar eingesetzt, bis zu 2 Gew.-% ZnRi klar in Wasser gelöst werden.

Im Gegensatz dazu lassen sich durch den Einsatz von Komplexbildnern mit einer höheren Anzahl von Carboxylat- oder Phosphonsäure-Gruppen, wässrigen Lösungen mit einem wesentlich höheren Gew.-%-Anteil von ZnRi formulieren.

So resultiert aus der Verwendung von IDS mit 4 Carboxylat-Gruppen eine 15 Gew.-% ZnRi-Lsg. Der Einsatz von Alanin, N,N-bis(carboxymethyl)-trinätriumsalz (Alcarb) – einem Komplexbildner mit 3 Carboxylat-Gruppen – ermöglicht eine 20 Gew.-% Lösung von ZnRi in Wasser.

Auch der Einsatz von Komplexbildnern auf Basis von Phosphorsäure führt zu einer Erhöhung der Löslichkeit von ZnRi. Die Verwendung von Hydroxyethan-(1,1-diphosphonsäure) (HEDP) führt zu einer Löslichkeit von 20 Gew.-% ZnRi in wässriger Lösung.

Im folgenden Diagramm ist die Löslichkeit von ZnRi gegen die Anzahl der Carboxylat- und Phosphonat-Gruppen der verwendeten Komplexbildner aufgetragen:

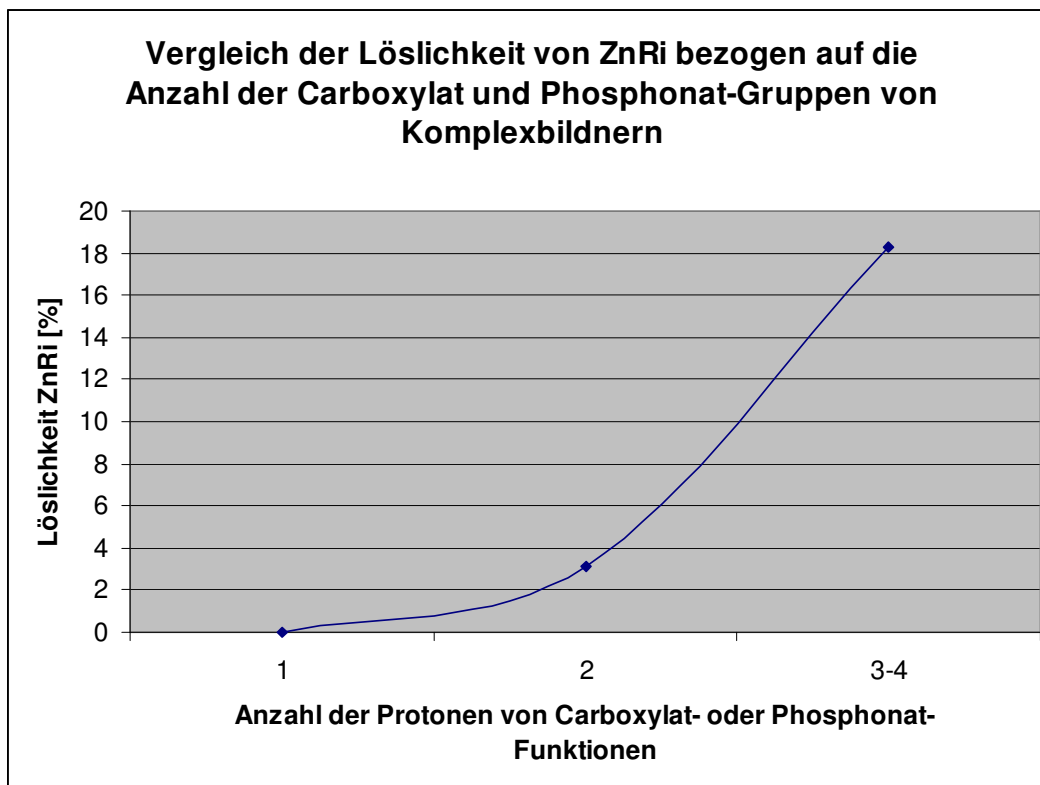


Abb. 34: Abhängigkeit der Löslichkeit von ZnRi von der Anzahl Carboxylat- und Phosphonat-Gruppen von Komplexbildnern

Abbildung 34 zeigt die Abhängigkeit der Löslichkeit von ZnRi in wässriger Umgebung von Komplexbildnern mit unterschiedlicher Anzahl von deprotonierbaren Carboxylat- und Phosphonat-Funktionen.

Die im Diagramm gezeigten Löslichkeiten von ZnRi resultieren aus Mittelwerten. Dabei wurden die Verbindungen mit 2 Phosphonat-Funktionen und 3-4 Carboxylat-Funktionen untereinander als gleich angesehen.

Aus dem Diagramm wird deutlich, dass erst die Verwendung von Verbindungen mit mehr als 2 Carboxylat- oder 2 Phosphonat-Funktionen eine starke Erhöhung der Löslichkeit von ZnRi in wässriger Lösung ermöglicht.

Die Verbindungen mit 2 Carboxylat-Gruppen (Ethandisäure, 2-Aminobutandicarbonsäure, 2,3-Dihydroxybutandicarbonsäure) ermöglichen innerhalb eines Bereichs von 1,7 Gew.-% - 5,5 Gew.-% die Lösung von ZnRi.

Die Unterschiede resultieren wahrscheinlich aus strukturellen Gegebenheiten der Verbindungen.

Ein großer Unterschied in der Löslichkeit von ZnRi ergibt sich erst durch die Verwendung von Verbindungen mit mehr als zwei Carboxylat-Gruppen oder mit mindestens zwei Phosphonat-Gruppen. Hier erhöht sich die Löslichkeit von ZnRi auf bis zu 20 Gew.-% in wässriger Lösung.

Auch die Verbindungen mit mehr als zwei Carboxylat-Funktionen zeigen untereinander unterschiedliche Lösungseigenschaften von ZnRi.

Durch die Verwendung von N-(1,2-Dicarboxyethyl)asparaginsäure mit 4 Carboxylatgruppen erhält man eine maximal 15 Gew.-% ZnRi-Lsg. Im Gegensatz dazu erhält man durch die Verwendung von N,N-Bis(carboxymethyl)alanin eine 20% Gew.-% ZnRi-Lsg. Primär scheint die Anzahl der Carboxylat- oder Phosphonat-Gruppen der Grund für die hohe Löslichkeit von ZnRi zu sein.

Die molekulare Konformation scheint auch einen – wenn auch untergeordneten – Einfluss auf die Löslichkeit von ZnRi zu haben.

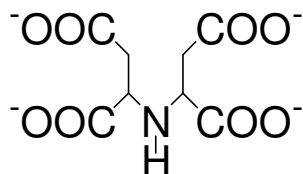
Durch die Molecular-Modelling-Ergebnisse in Kapitel 3.4.3 konnte gezeigt werden, dass im Falle des IDS eine Carboxylat-Funktion des Komplexbildners IDS an das Zink des ZnRi bindet.

In der alkalischen Umgebung von pH 9 liegen wahrscheinlich 3-4 Carboxylat-Gruppen deprotoniert vor (s. Kapitel 2.3) und bewirken in wässriger Umgebung durch Wechselwirkung mit den Wassermolekülen eine höhere Löslichkeit des ZnRi.

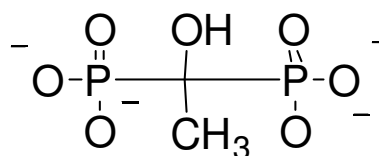
Wie oben beschrieben ermöglicht der zu Zink äquimolare Einsatz von Verbindungen mit nur 2 Carboxylat-Funktionen wie z.B. Ethandisäure eine weitaus geringere Löslichkeit des ZnRi, was durch die geringere Wechselwirkung dieser Verbindungen aufgrund der geringeren Anzahl von Carboxylat-Funktionen mit der wässrigen Umgebung erklärt werden kann.

Durch die Molecular-Modelling-Simulationen wird auch deutlich, dass eine Lösung des ZnRi nur bei pH-Werten >7 möglich ist, da unterhalb von pH 7 nicht genügend Carboxylat- oder Phosphonsäure-Gruppen deprotoniert vorliegen.

Beispielsweise erfolgt bei einem pK-Wert von 11,3 bei HEDP erst eine Deprotonierung des vierten Protons [73]. Bei IDS erfolgt bei einem pK-Wert von 10,4 die Deprotonierung des vierten Protons [27].



IDS bei pK 10,4



HEDP bei pK 11,3

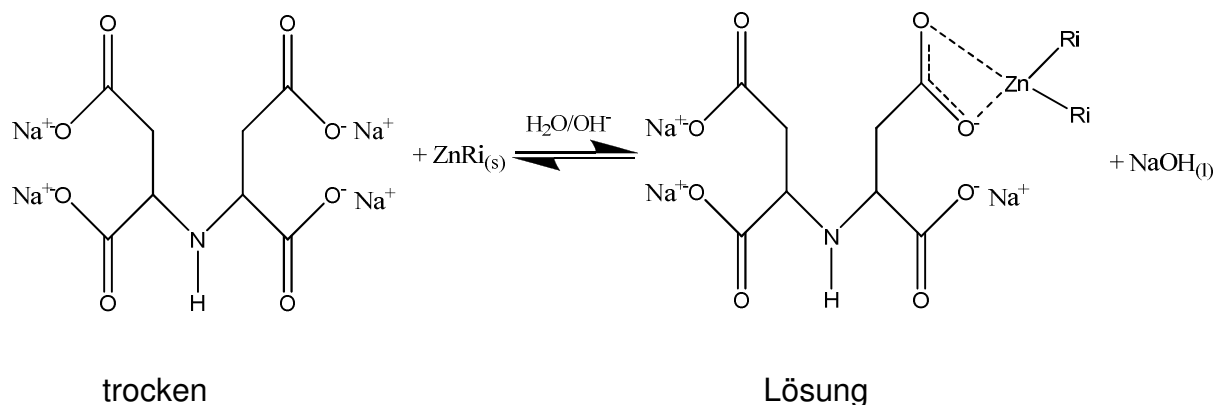
3.8 Trocknung des wässrigen Zinkrizinoleat/IDS-Komplexes

Das geringer werdende Bindungsvermögen des wässrigen ZnRi/IDS-Komplexes bei verschiedenen Trocknungsstufen bzw. die endgültige Inaktivität des Systems bei vollständiger Entfernung von Wasser lässt sich durch einen Trocknungsversuch zeigen. Im Vorfeld wurde in Kapitel 3.4 der Einfluss der Restfeuchte innerhalb des Systems ZnRi/Komplexbildner gezeigt.

Bei der Trocknung des wässrigen ZnRi/IDS-Systems findet wahrscheinlich eine Aufspaltung des Komplexes in seine Edukte statt. D.h., dass das Iminodisuccinat sowie das ZnRi nach der Trocknung wieder als separate Verbindungen nebeneinander vorliegen und eine Umkomplexierung bzw. die Auslösung des Zinks aus dem ZnRi ausgeschlossen werden kann.

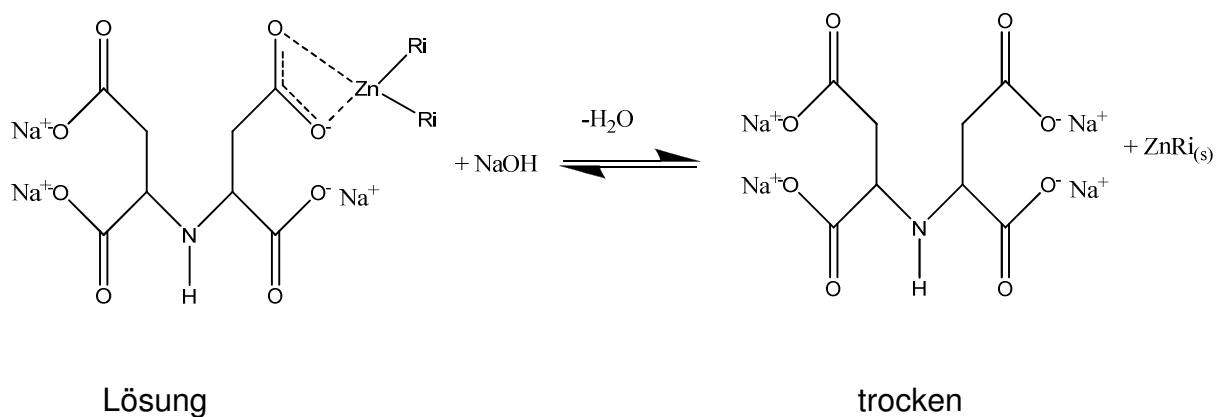
Im ersten Schritt, der Lösung des ZnRi mit Hilfe eines geeigneten Komplexbildners, bildet sich in wässriger Lösung wahrscheinlich ein grenzflächenaktiver Metallkomplex. Die Molecular Modelling-Ergebnisse zeigen, dass eine Carboxylat-Funktion des IDS an das Zink im ZnRi bindet. Die Reaktion in wässriger Lösung sollte, wie im Folgenden dargestellt, ablaufen:

Ergebnisse und Diskussion



Eine Trocknung des Systems führt, wie in Kapitel 3.4 gezeigt, zu einem Verlust des Bindungsvermögens durch das System.

Wahrscheinlich ist dies auf die Aufspaltung des gebildeten Metallkomplexes in die Edukte zurückzuführen. Dabei bildet sich bei Entfernung des Wassers aus der Verbindung von ZnRi/Komplexbildner das ZnRi sowie der Komplexbildner zurück, sodass ZnRi und der Komplexbildner – in diesem Fall IDS – wieder separat nebeneinander vorliegen:



Die nachfolgenden IR-Spektroskopischen Ergebnisse untermauern diese These.

3.9 Ergebnisse der ATR-IR-Spektroskopie

Mit Hilfe von ATR-Spektroskopie (attenuated total reflection) wurde der Feststoff, bestehend aus 50 Gew.-% ZnRi und 50 Gew.-% IDS, der durch Eindampfen einer Lösung aus 15 Gew.-% ZnRi mit 15 Gew.-% des Tetranatriumsalzes des Iminodisuccinat und 70 Gew.-% Wasser erhalten wird, untersucht.

Es wurden von ZnRi mit Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) sowie von ZnRi mit IDS-Lösungen, die zum Feststoff eingedampft wurden, ATR-Aufnahmen durchgeführt und diese mit Aufnahmen von Feststoffen aus Rizinolsäure mit Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) und Rizinolsäure mit IDS, die ebenfalls durch Eindampfen der Lösungen hergestellt wurden, verglichen.

Die pH-Werte aller verwendeten Lösungen wurden auf pH 9,5 eingestellt, da die Lösung von ZnRi nur im alkalischen Bereich möglich ist.

Die folgenden Abbildungen zeigen jeweils ein Spektrum einer ATR-Infrarot-Aufnahme vom Feststoff ZnRi mit IDS bzw. HEDP (Abbildung 35 und 37).

Dem entgegengesetzt sind die ATR-Infrarot-Aufnahmen der Feststoffe, die aus dem Eindampfen einer Lösung von zu ZnRi äquivalenten Mengen Rizinolsäure mit IDS bzw. HEDP bei gleichem pH-Wert entstehen (Abbildung 36 und 38).

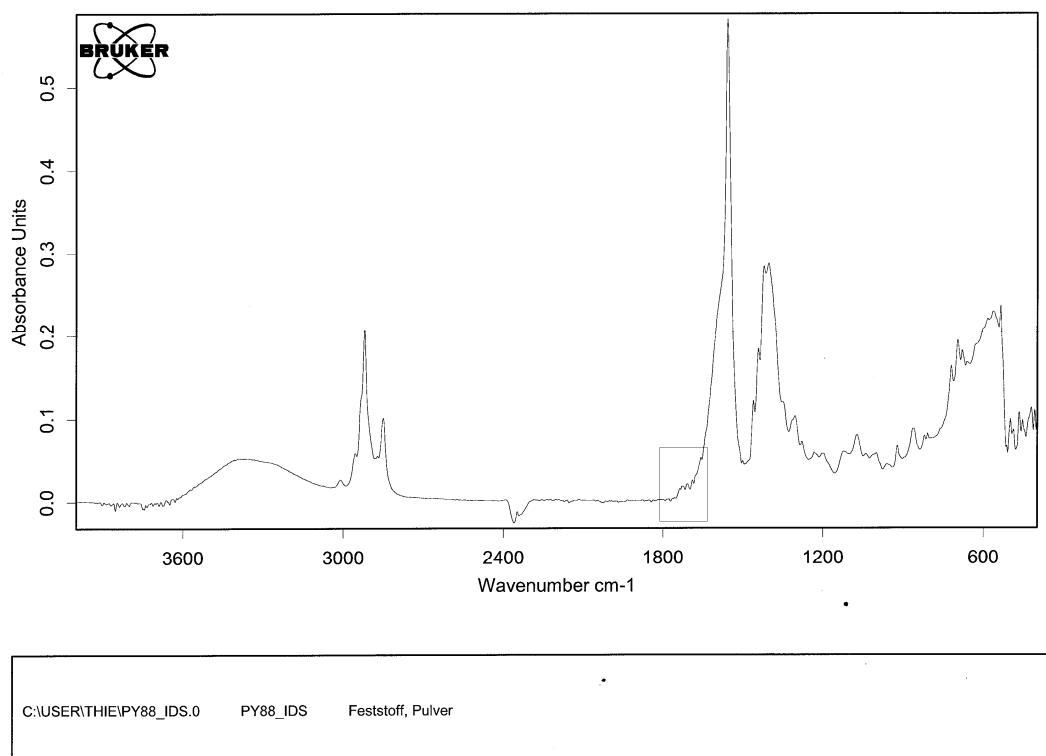
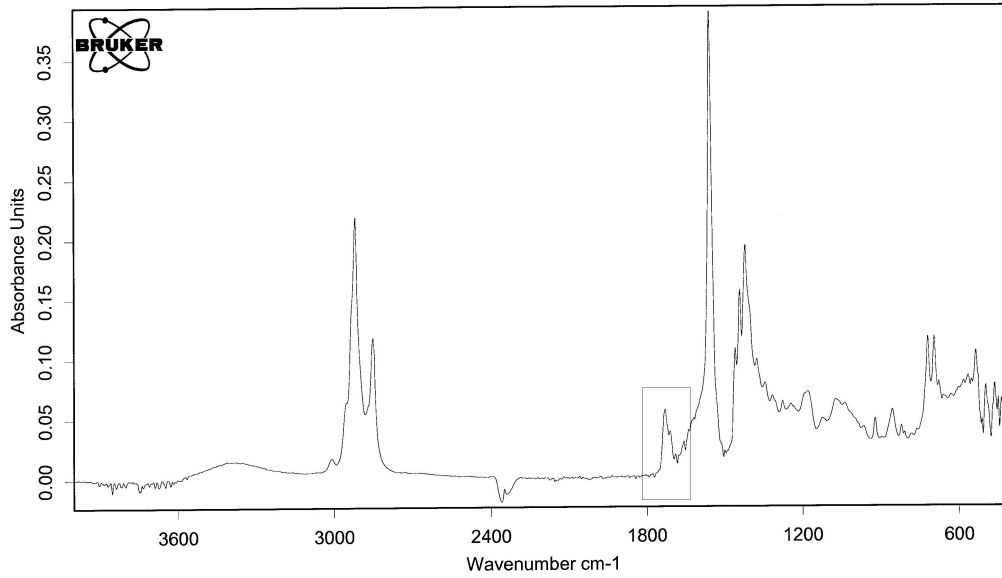


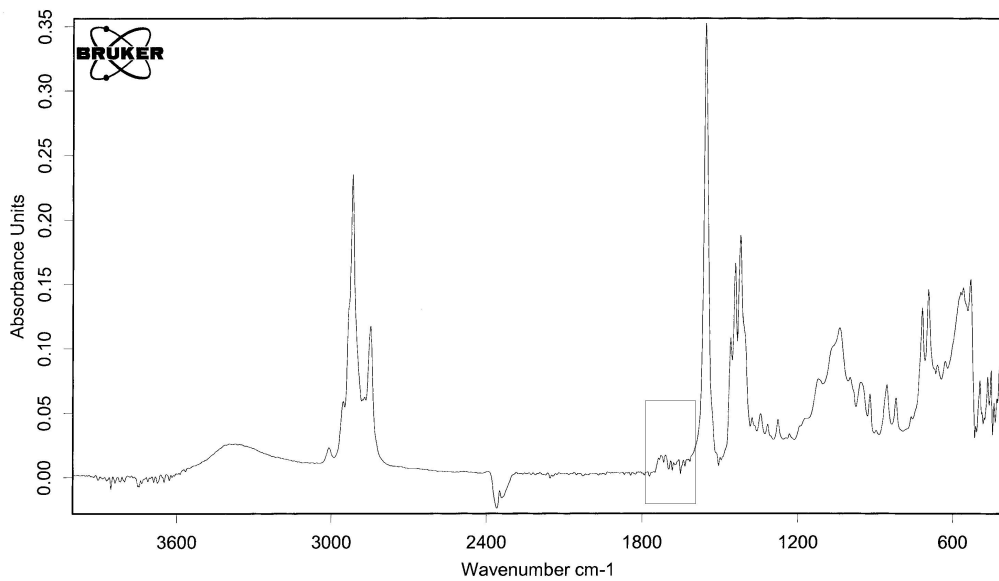
Abb. 35: ATR Aufnahme von ZnRi mit IDS, Rechteck zeigt die fehlende Bande

Ergebnisse und Diskussion



C:\USER\THIE\IR\ Rizinolsäure_IDS.0 Rizinolsäure_IDS Feststoff, Pulver

Abb. 36: ATR-Aufnahme von Rizinolsäure mit IDS, Rechteck zeigt auftretende Bande



C:\USER\THIE\IPY88_HEDP.1 PY88_HEDP Feststoff, Pulver

Abb. 37: ATR Aufnahme von ZnRi mit HEDP, Rechteck zeigt die fehlende Bande

Ergebnisse und Diskussion

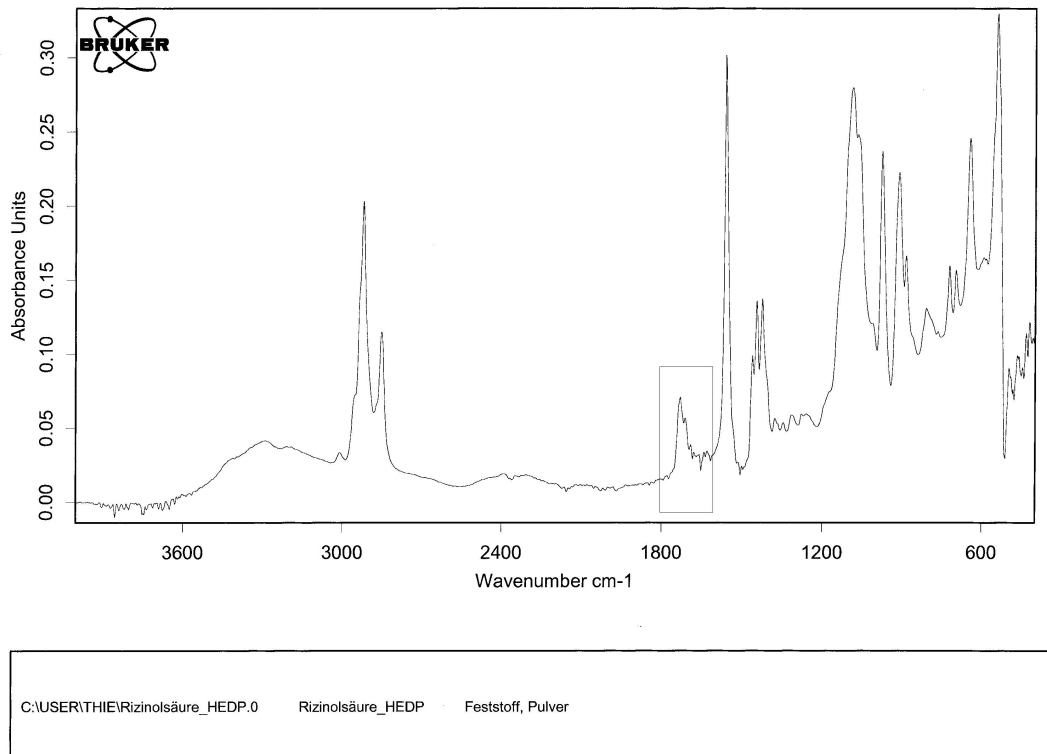
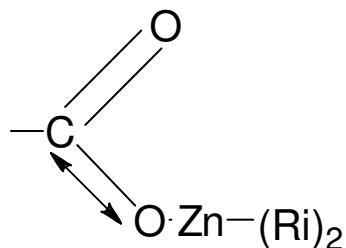


Abb. 38: ATR-Aufnahme von Rizinolsäure mit HEDP, Rechteck zeigt auftretende Bande

Bei den aufgenommen Spektren sind die aussagekräftigen Banden identisch bis auf eine Bande bei ca. 1730 cm^{-1} , die nur in den Spektren von Rizinolsäure mit IDS bzw. HEDP erscheint.

In diesem Bereich finden Schwingungen bzw. Absorptionen von Carbonyl-Gruppen von gesättigten Ester-Verbindungen statt [58, 59]. Da die Schwingung in Verbindung von Rizinolsäure mit IDS sowie mit HEDP auftritt, handelt es sich wahrscheinlich um die Schwingung der deprotonierten Carboxylat-Gruppe der Rizinolsäure, da Phosphonsäure-Gruppen in diesem Bereich keine Absorption zeigen.

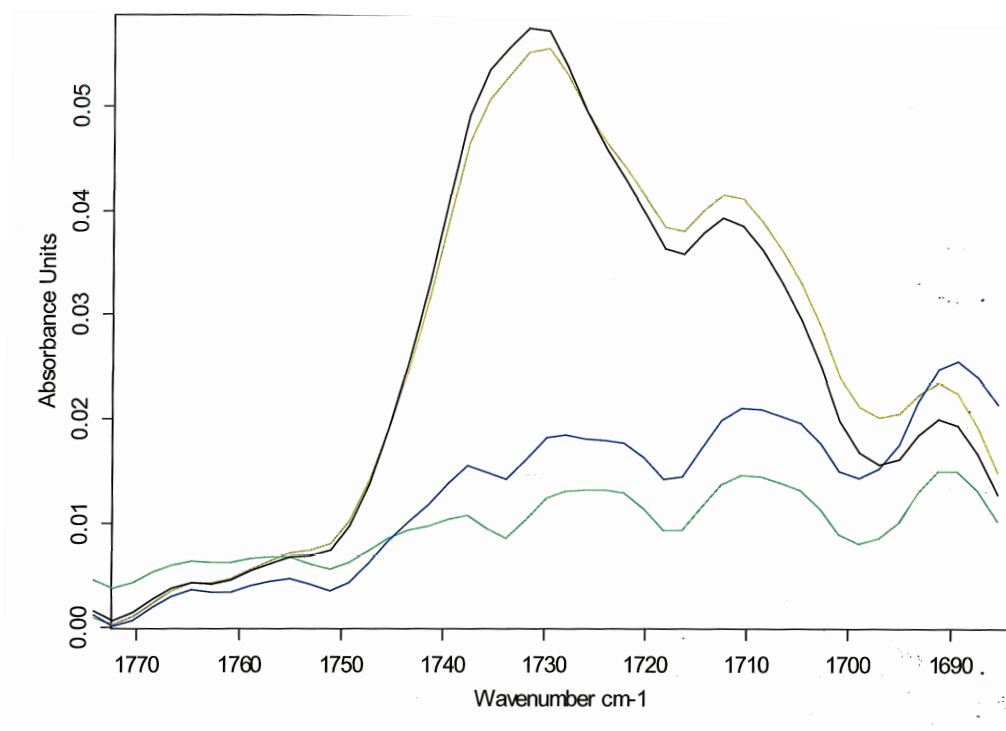


Darstellung der Schwingung, wie sie innerhalb des ZnRi zu erwarten ist

Das Fehlen dieser Bande bei der Verbindung von ZnRi mit IDS bzw. HEDP spricht für eine Komplexierung bzw. für eine stärkere Bindung der Carboxylat- Gruppen im Komplex.

Die Banden im Bereich $<1200\text{ cm}^{-1}$ sind nicht aussagekräftig und befinden sich im sogenannten Fingerprintbereich.

Abbildung 39 zeigt den Ausschnitt bei 1730 cm^{-1} mit übereinandergelegten Spektren aller vier Aufnahmen.



Rizinolsäure/IDS
ZnRi/IDS
ZnRi/HEDP
Rizinolsäure/HEDP

Abb. 39: Ausschnitt aus den Spektren, Vergleich von ZnRi und Rizinolsäure mit IDS und HEDP

Die Darstellung der jeweils identisch verlaufenden zwei Banden der beiden verschiedenen Systeme zeigen hier noch einmal deutlich, dass die bei 1730 cm^{-1} erfolgten Absorptionen von der Carboxylat-Gruppe des ZnRi bzw. der Rizinolsäure resultieren müssen, da Absorptionsschwingungen von Phosphorgruppen nicht bei 1730 cm^{-1} erfolgen.

Abbildung 40 zeigt noch einmal die relevanten Ausschnitte der Spektren bei 1730 cm^{-1} nebeneinander

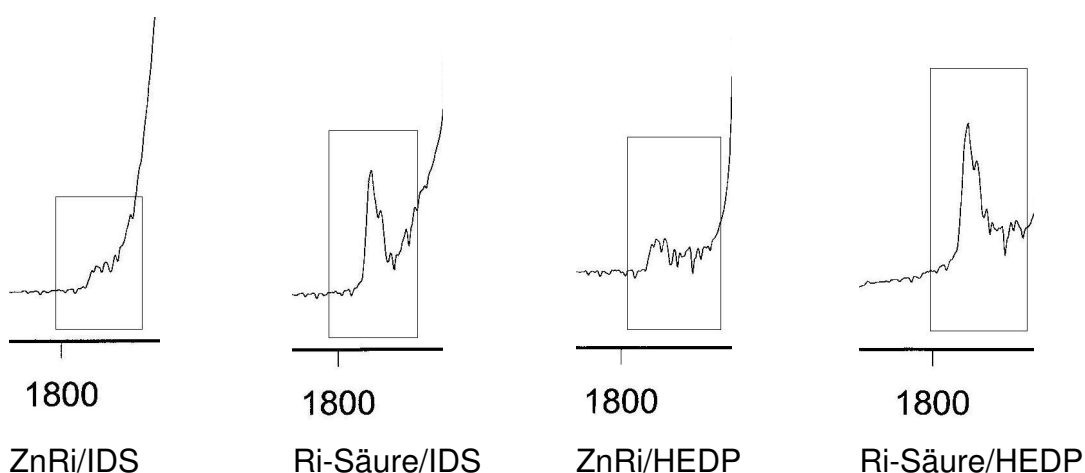


Abb. 40: Relevante Ausschnitte der Spektren als Vergleichsdarstellung

Durch die bei ca. 1730 cm^{-1} gezeigten Unterschiede innerhalb des Spektrums bei ZnRi mit IDS bzw. HEDP sowie Rizinolsäure mit IDS und HEDP in zu ZnRiäquivalenter Konzentration und gleichem pH-Wert, kann davon ausgegangen werden, dass unterschiedliche Strukturen bzw. unterschiedliche Verbindungen/Komplexe vorliegen.

Die Inaktivität des trockenen ZnRi/Komplexbildner-Systems lässt sich durch die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen gut erklären.

Beim Trocknen spaltet sich der Komplex offensichtlich in seine Edukte auf, so dass das ZnRi und der Komplexbilder in fein verteilter Form nebeneinander vorliegen. Diese Erkenntnis deckt sich auch mit den praktischen Trocknungsversuchen (s. Kapitel 3.8).

4 Diskussion

Beim Vergleichen der beiden voneinander verschiedenen wässrigen und alkoholischen ZnRi-Systeme wird deutlich, dass das Bindungsvermögen des alkoholischen ZnRi-Systems deutlich höher ist als das des wässrigen Systems. Eine Durchmischung der Flüssig- bzw. Gasphase innerhalb der Messapparatur führt beim alkoholischen Adsorptionssystem darüber hinaus zu einer verbesserten Adsorption der Nukleophile an der Grenzfläche. Ferner sind Lösungseffekte der Schadstoffe, wie sie in der wässrigen Phase auftreten, innerhalb der alkoholischen Systeme nicht zu erwarten.

Am Beispiel der Adsorptionsmessungen von Ammoniak in wässriger ZnRi/IDS-Lösung ist der konkurrierende Effekt der hohen Löslichkeit von Ammoniak in der wässrigen Phase gut zu erkennen. In der alkalisch, wässrigen Lösung wird ein Großteil des Ammoniak-Gases gelöst, welches dann nicht mehr zur Adsorption zur Verfügung steht. Eine solche konkurrierende Reaktion, insbesondere die Bildung von Ammoniumhydroxid und Ammonium-Ionen, ist in der alkoholischen ZnRi-Lsg. nicht möglich, was durch die weitaus besseren Adsorptionsergebnisse auch gezeigt werden konnte.

Eine Durchmischung der wässrigen Phase führt zu keiner Verbesserung der Adsorption aus der Gasphase. Wie in den theoretischen Grundlagen in Kapitel 2.2.3 erwähnt, führt der Einsatz von wasserlöslichen Tensiden bzw. wasserlöslichen Stoffen, die sich an der Grenzschicht Wasser/Luft anlagern, zu einer Verbesserung des Lösungsprozesses von wasserlöslichen Gasen wie z.B. Ammoniak in der wässrigen Phase. Die beobachtete Adsorption in der wässrigen ZnRi-Lösung wird also noch gestützt durch den vereinfachten Übergang der Nukleophile in die wässrige Phase, in der ebenfalls eine Adsorptionsreaktion am Zinkrizinoat stattfinden kann.

Die mögliche Adsorptionsreaktion wird wahrscheinlich durch Solvatisierungsprozesse der Nukleophile sowie Bildung von Hydratschichten an den Reaktanden innerhalb der Bulk-Phase des wässrigen Systems erschwert. Dadurch kann davon ausgegangen werden, dass der überwiegende Teil der Adsorptionsreaktionen an der Grenzfläche Gas/flüssig stattfindet und zu den Adsorptionsergebnissen führt.

Im direkten Vergleich führen bei der Schwefelwasserstoffabsorption 0,2 g des eingesetzten, mit ethanolischem ZnRi-Systems belegten, Feststoffes zu besseren

Adsorptionsergebnissen als vergleichsweise 1,0 g des eingesetzten ZnRi/IDS-Systems bei gleicher Belegung.

Auch bei der Adsorption von Ammoniak zeigt sich das gleiche Ergebnis; der Restgehalt von z.B. 9 Gew.-% Ethanol auf dem Substrat ergibt bessere Ergebnisse als 17 Gew.-% Restwassergehalt im System ZnRi/IDS bei gleichen Belegungen.

Überraschend ist, dass das komplett getrocknete ethanolische ZnRi-System noch geringe Adsorption von Schwefelwasserstoff aufweist, was sich dadurch erklären lässt, dass selbst bei längerer Trocknung ein Teil des Ethanols als Ligand am ZnRi gebunden bleibt und erst bei höheren Temperaturen entfernt werden kann. Eine Erwärmung in einem Bereich oberhalb von 160 °C, um evtl. anhaftende Ethanol-Moleküle zu entfernen, ist aber durch die Zersetzung des ZnRi bei diesen Temperaturen nicht möglich.

Des Weiteren könnten durch die hohe Affinität des Schwefels zum Zink, auch ohne Aktivierung des ZnRi, Adsorptionen von Schwefelwasserstoff an Zinkatomen stattfinden.

Die in der Arbeit durchgeführten Adsorptionsmessungen aus der Gasphase sind wahrscheinlich nicht direkt übertragbar auf die Adsorption von Nukleophilen bzw. Osmogenen in der flüssigen Phase. Eine Grenzflächenreaktion Gas/flüssig wird in wässrigen Systemen nur bei starker Durchmischung auftreten. Darüber hinaus resultieren bei der Adsorption von Nukleophilen aus wässrigen Lösungen noch weitere Probleme wie z.B. Lösungs- und Solvatationsprozesse, die bei Beobachtung einer reinen Gas/flüssig-Grenzflächen-Reaktion eher vernachlässigt werden können. Bei der gemessenen Adsorption von Ammoniak und Schwefelwasserstoff/Sulfid aus wässriger Lösung handelt es sich wahrscheinlich um einen Grenzfall. Durch die hohe Affinität des Schwefels zu Zink und aufgrund der geringen Größe des Schwefelwasserstoffs resultierte hier eine komplette Bindung des Nukleophils durch ZnRi. Bei der Adsorption von Ammoniak hingegen zeigt sich schon, dass – wahrscheinlich aufgrund der hohen Löslichkeit des Ammoniaks in Wasser – ein Teil des Ammoniaks nicht gebunden werden kann. Schadstoffe mit einer sehr viel geringeren Geruchsschwelle als Ammoniak oder Schwefelwasserstoff und einer gleichzeitig geringeren Affinität zu Zink könnten so in wässriger Phase nicht bis unter die Geruchsschwelle gebunden werden.

Darüber hinaus ist davon auszugehen, dass auch Adsorbentien, die scheinbar keine Schadstoffe adsorbieren, in der Praxis durchaus Schadstoffe wie Ammoniak oder Schwefelwasserstoff binden. Der Einsatz von sehr geringen Mengen Schadstoff innerhalb des im Experimentellen Teil vorgestellten Messsystems würde ferner zu Problemen der Vergleichbarkeit innerhalb der Messreihen führen, da zu den eingesetzten selbst nasstechnisch hergestellten Schadstofflösungen von Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Ethylmercaptan auch noch Fehler durch die Applizierung mit Eppendorfpipetten und Wägefehler kommen würden.

Die Verwendung von Komplexbildnern in der Praxis führt zu der Bindung von störenden Kationen aus wässrigen Umgebungen, um Korrosionen zu verhindern oder im Falle von Calcium und Magnesium, um die Wasserhärte herabzusetzen.

Bei der Solubilisierung von ZnRi mit eben solchen Komplexbildnern, stellt sich die Frage, wieso und ob die Metallseife überhaupt als stabile Verbindung in einer wässrigen Komplexbildner-Lösung bestehen bleibt, oder ob die Verbindungen zerstört werden bzw. der Komplexbildner in alkalischer Lösung das Zinkatom aus dem ZnRi herauslöst und die Rizinolsäure-Reste zurückbleiben. So eine mögliche „Umkomplexierung“ soll im Folgenden diskutiert werden.

Durch die unterschiedliche Temperaturempfindlichkeit der beiden Verbindungen ZnRi und Rizinolsäure kann gezeigt werden, dass eine wässrige Lösung aus ZnRi und einem Komplexbildner – in diesem Fall Alcarb – im Vergleich zu einer Lösung aus äquivalenten Mengen Rizinolsäure und Alcarb unterschiedliche Reaktionen bei Temperaturerniedrigung zeigen.

Dazu wurde eine 10 Gew.-% ZnRi-Lsg. in einem äquivalenten Molverhältnis zu Alcarb hergestellt und mit einer zu ZnRi äquivalenten Lösung Rizinolsäure/Alcarb des gleichen pH-Wertes bei 5 °C verglichen.

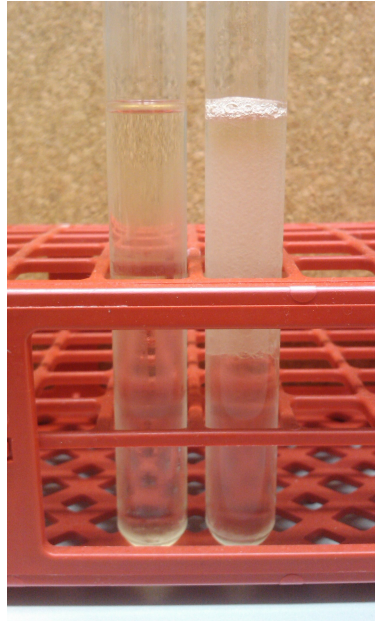
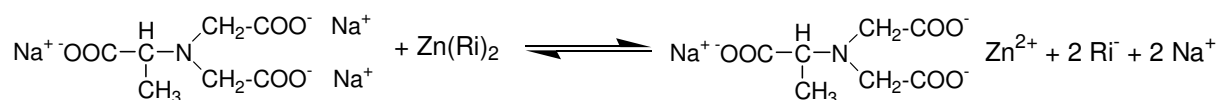


Abb. 41: Temperaturverhalten von ZnRi und Rizinolsäure mit Alcarb

Im rechten Reagenzglas befindet sich die Rizinolsäure/Alcarb-Lsg. Deutlich ist zu erkennen, dass bei Lagerung der beiden Lösungen bei 5 °C eine Phasenseparation sowie eine Eintrübung der oberen Phase der Rizinolsäure/Alcarb-Lsg erfolgt. Der Schmelzpunkt von Rizinolsäure liegt bei 5 °C [74], was dieses Phänomen erklärt.

Eine Umkomplexierung hätte zur Folge, dass auch die ZnRi/Alcarb-Lsg. im linken Reagenzglas Eintrübungen aufweisen müsste, falls folgende Reaktion resultieren würde, in der das Zink aus der Metallseife herausgelöst und zwei Rizinolsäure-Reste deprotoniert zurückbleiben würden:



Durch die Zugabe von 100 µl einer 10 Gew.-% Calciumchlorid-Lösung resultieren unterschiedliche Phänomene der beiden Lösungen.



Abb. 42: ZnRi und Rizinolsäure mit Alcarb – Reaktion mit Calciumchlorid

Die wässrige ZnRi/Alcarb-Lsg. zeigt durch die Zugabe von Calciumchlorid Ausfällungen, bei denen es sich wahrscheinlich um ZnRi handelt, welches aufgrund der zugeführten Ca^{2+} nicht mehr durch das Alcarb in Lösung gehalten wird.

Die Lösung aus Rizinolsäure mit Alcarb zeigt keinerlei Ausfällungen, da vor der Zugabe von Ca^{2+} keine Ionen in Lösung vorhanden waren. Durch die Zugabe von Ca^{2+} wurden diese dann durch das Alcarb wahrscheinlich komplexiert.

Eine weitere Möglichkeit, die Umkomplexierung auszuschließen ist der Vergleich des Spreitungsverhaltens einer ZnRi/IDS-Lsg. sowie einer dazu äquivalenten Rizinolsäure/IDS-Lsg.

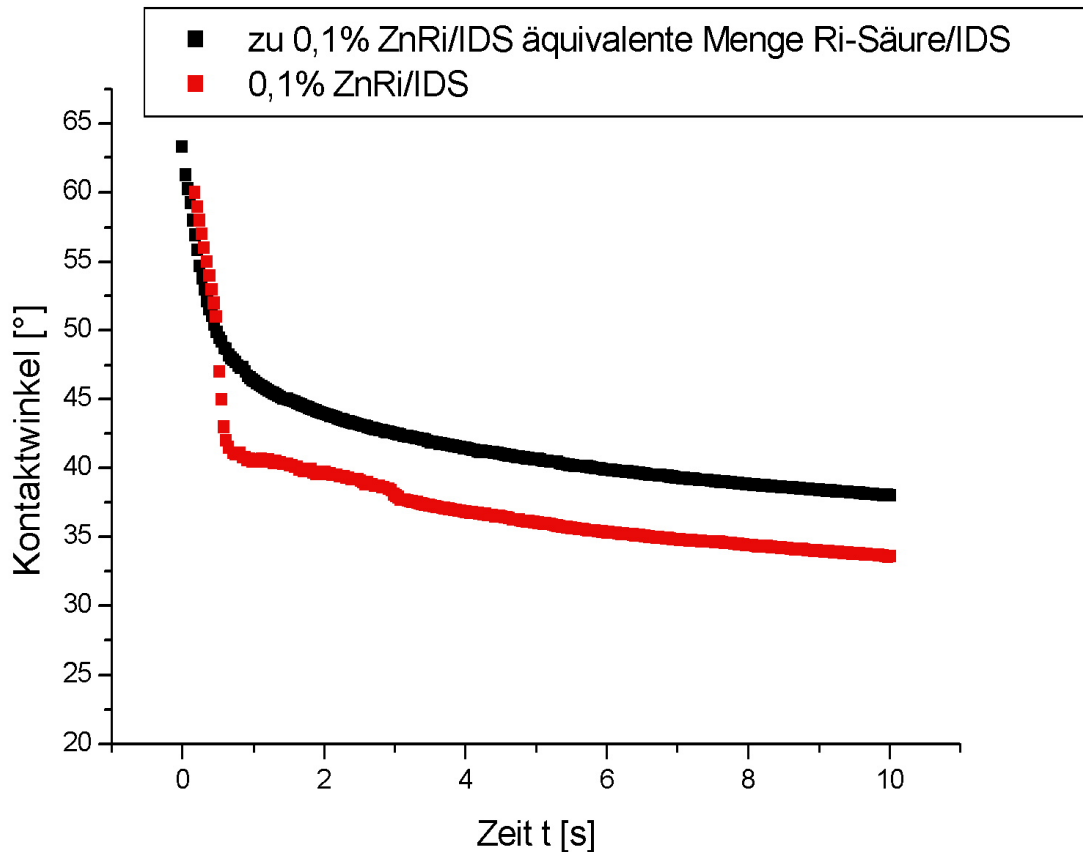


Abb. 43: Dynamische Kontaktwinkelmessung von ZnRi/IDS und Rizinosäure/IDS

Der Kontaktwinkel der zu Zinkrizinoleat äquivalenten Rizinosäure/IDS-Lösung ändert sich innerhalb von 10 s von 63,32° auf 38,03°.

Im Vergleich dazu sinkt der Kontaktwinkel der 0,1 % ZnRi/IDS-Lösung von 60,45° auf 33,49° ab, was durch unterschiedliche Grenzflächenaktivität der beiden Lösungen zu erklären ist.

Bei einer Umkomplexierung, die man durch Verwendung eines Komplexbildners in Verbindung mit einer Übergangsmetall-Fettseife erwarten könnte, würde die Spreitung des Systems gleich verlaufen. In beiden Fällen würde bei einem pH-Wert von 9,5 die Rizinosäure deprotoniert an der Grenzfläche flüssig/Luft vorliegen.

Der Komplex $\text{Zn}^{2+}/\text{IDS}$ ist im Vergleich zum System ZnRi/IDS und Rizinosäure/IDS nicht grenzflächenaktiv (s. Kapitel 3.6.1) und würde, bei resultierender Umkomplexierung, die Kontaktwinkel nicht beeinflussen.

Darüber hinaus resultieren auch unterschiedliche Oberflächenenergien der beiden Lösungen:

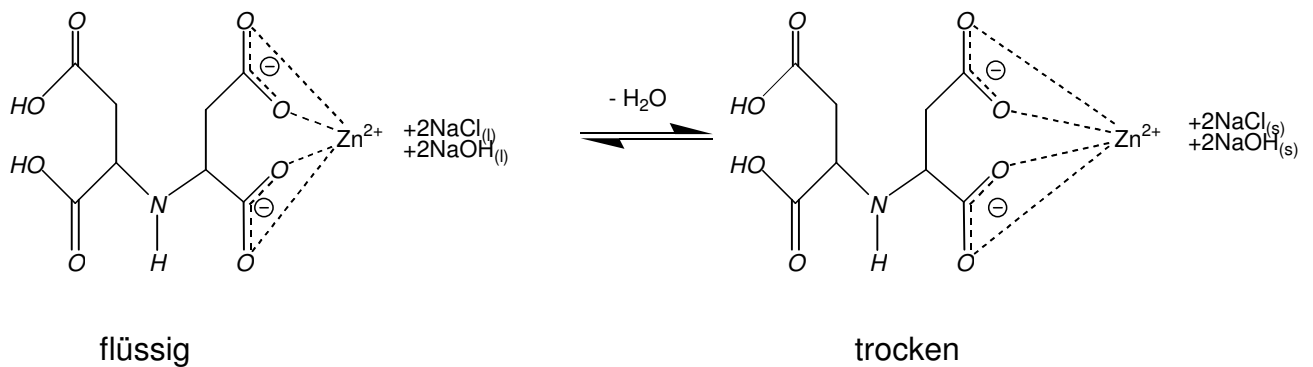
$$\text{Oberflächenspannung ZnRi/IDS} = 45,1 \text{ mNm}^{-1}$$

$$\text{Oberflächenspannung Rizinolsäure/IDS} = 49,7 \text{ mNm}^{-1}$$

Aufgrund der geringeren Oberflächenspannung sollte die Lösung mit ZnRi/IDS auch eine bessere Spreitung auf Oberflächen zeigen, was durch die dynamische Kontaktwinkelmessung (s. Abbildung 43) gezeigt wurde.

Eine weitere Möglichkeit, eine – in wässriger Phase - nicht stattfindende Umkomplexierung des Systems ZnRi/IDS zu zeigen, ist die Umsetzung und anschließende Trocknung von zu ZnRi äquimolaren Mengen Zn^{2+} aus Zinkchlorid mit dem Komplexbildner IDS in wässriger Lösung. Der erhaltenen Lösung wurde anschließend analog zum ZnRi/IDS-System bei 100 °C im Trockenschrank bis zur Trockene das Wasser entzogen.

Der Vergleich des getrockneten ZnRi/IDS-Systems mit dem getrockneten Zn^{2+} /IDS-System zeigt, dass auch nach längerer Standzeit das System ZnRi/IDS im festen Zustand verbleibt, das Zn^{2+} /IDS-System aber nach längerer Standzeit hygroskopische Eigenschaften aufweist, was durch bei der Komplexbildung des Zink-Atoms durch die von IDS stammende, freigewordene und hygroskopisch wirkende Natronlauge erklärt werden kann.



Eine Messung mit Hilfe einer pH-Elektrode innerhalb dieser dickflüssigen Dispersion ist zwar nicht möglich, die Grün- bis Blaufärbung eines Lackmuspapiers zeigt aber deutlich die Anwesenheit einer alkalischen Substanz an.

Die folgende Abbildung 44 zeigt die Ergebnisse nach einer Standzeit von 24 h nach Trocknung der beiden Systeme. Deutlich ist zu erkennen, dass das System aus Zinkchlorid und IDS als Feststoff hygroskopisch wirkt. Das System ZnRi/IDS hingegen ist nicht hygroskopisch.

Auch das Tetranatriumsalz des IDS, welches für die Versuche eingesetzt wurde, wirkt selbst nicht hygroskopisch.

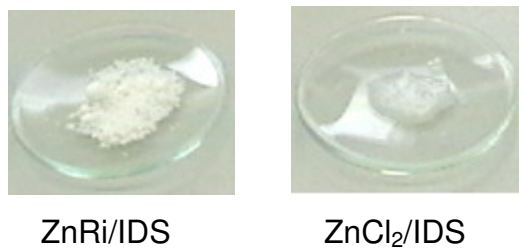
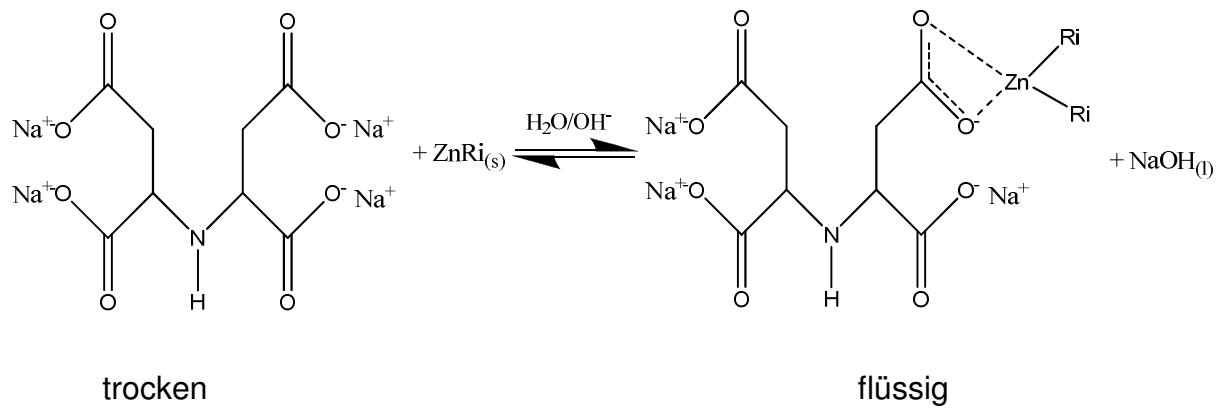


Abb. 44: ZnRi und ZnCl₂ mit IDS aus wässriger Umgebung getrocknet

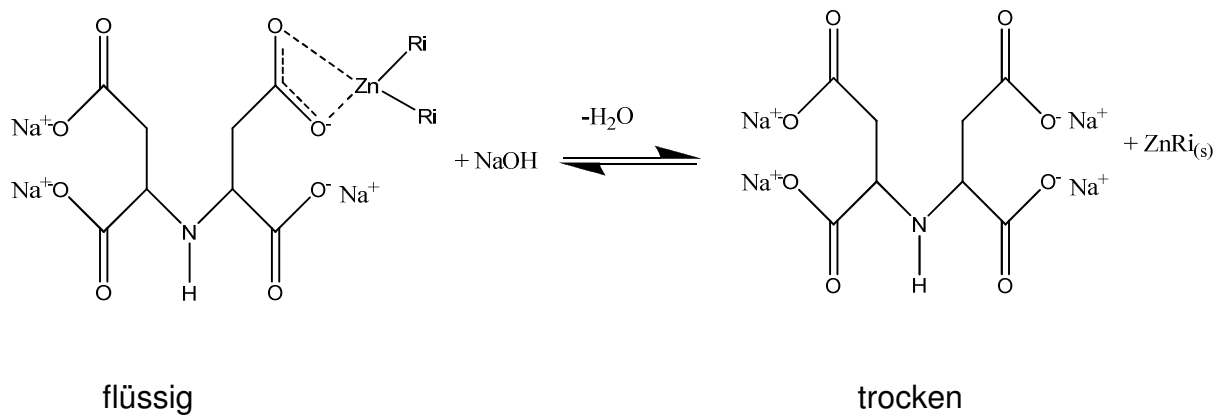
Die Molecular-Modelling-Ergebnisse (s. Kapitel 3.4.3) zeigen, dass eine Carboxylat-Gruppe des IDS am Zink-Atom des ZnRi bindet. Die Bildung des Metallkomplexes ZnRi/IDS kann also folgendermaßen erklärt werden:

Die Solubilisierung des ZnRi erfolgt bei alkalischen Bedingungen mit dem Komplexbildner IDS als Tetranatriumsalz unter Abspaltung von Natronlauge in wässriger Phase.

Diskussion

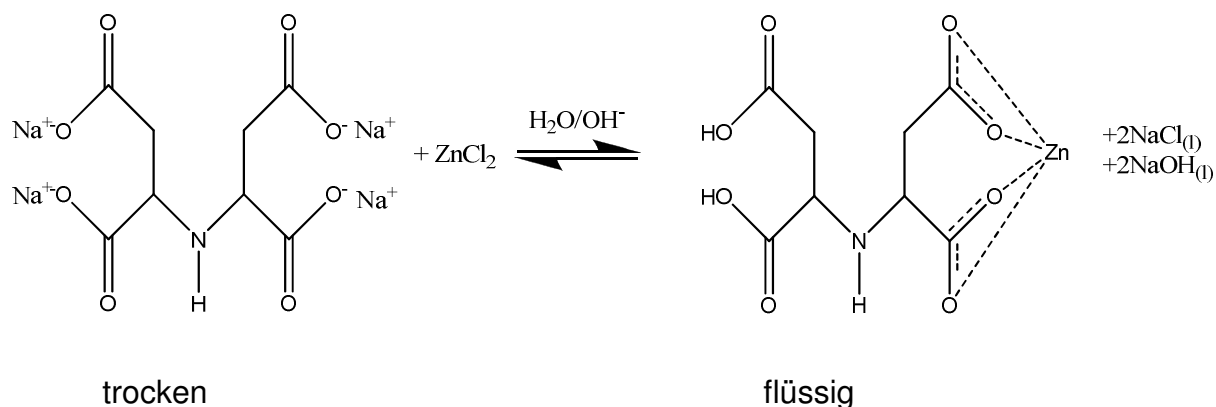


Durch das Trocknen des wässrigen alkalischen Systems werden die Ausgangsverbindungen zurückgebildet. ZnRi sowie das Tetranatriumsalz des IDS besitzen keinerlei hygroskopische Eigenschaften und verbleiben im festen, trockenen Zustand nebeneinander in fein verteilter Form.



Derselbe Versuch, bei dem Zinkchlorid in wässriger Umgebung mit IDS umgesetzt wird, führt wahrscheinlich zu folgender Reaktion:

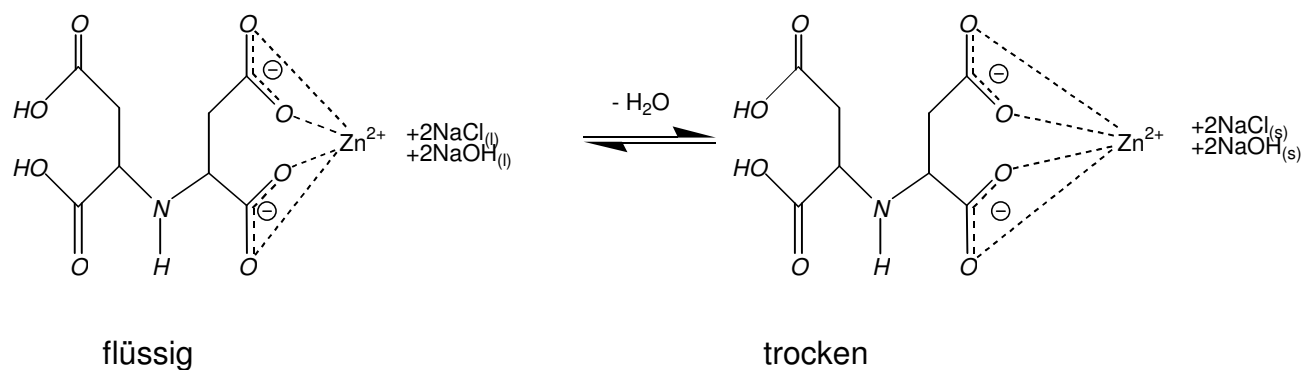
Diskussion



Bei, im Vergleich zum ZnRi/IDS, gleichen alkalischen Bedingungen in wässriger Lösung resultiert wahrscheinlich die Bildung eines Zn^{2+} /IDS-Komplexes unter Abspaltung von Natronlauge sowie Bildung von Natriumchlorid.

Die Komplexbildung zeigt sich in alkalischer Lösung dadurch, dass auch nach längerer Standzeit keine Niederschläge aus Zinkhydroxid erkennbar sind.

Nach dem Trocknen bildet sich ein Feststoff, der Hygroskopie aufweist, was auf ein Zurückbleiben der Natronlauge als Feststoff nach der stattgefundenen Umkomplexierung des IDS mit dem Zn^{2+} aus Zinkchlorid erklärt werden kann:



Derselbe Versuch mit Zinkacetat-Dihydrat und dem Komplexbildner IDS liefert vergleichbare Ergebnisse. Auch hier führt die Trocknung einer Lösung von Zinkacetat-Dihydrat/IDS mit zu ZnRi äquivalenten hergestellten Mengen Zinkacetat-Dihydrat/IDS zu einer Verflüssigung des Feststoffes.

Zinkacetat-Dihydrat ist im Gegensatz zu Zinkchlorid nicht vergleichsweise hygroskopisch, was zu der Annahme führt, dass in diesem Fall der

Zn²⁺/IDS-Komplex bei Trocknung stabil als Feststoff vorliegt und die durch Trocknung aus wässriger Lösung zurückbleibende feste Natronlauge durch die Einwirkung von Luftfeuchtigkeit unter hygroscopischer Reaktion wieder in den flüssigen Zustand übergeht.

Darüber hinaus zeigen auch die Ergebnisse der ATR-IR-Spektroskopie, dass durch die Solubilisierung von ZnRi mit Komplexbildner – zumindest im Fall von HEDP und IDS – keine Umkomplexierung zu erwarten ist.

Bei einer Umkomplexierung, bei der Zn²⁺ durch das Komplexmierungsmittel aus dem Zinkrizinoleat herausgelöst worden wäre, müssten hier gleiche Banden in den Spektren resultieren, da nur freie Carboxylat-Funktionen wie bei einer alkalisch gestellten Rizinolsäure mit HEDP bzw. IDS eine stärkere Absorption von IR-Strahlung erklären, als an das Zink gebundene (s. Kapitel 3.9).

Der Komplex ZnRi/IDS scheint in wässriger Phase außerdem in einem metastabilen Zustand vorzuliegen, da bei tieferen Temperaturen (ca. 3 °C) eine Phasenseparation eintritt. Dies deutet auf die Bildung von Aggregaten bzw. Überstrukturen von Amphiphilen hin. Der Metallkomplex wird hier möglicherweise durch die Entstehung dieser Aggregate bei Temperaturen oberhalb von 3 °C in einem kinetisch stabilen Zustand in Lösung gehalten. Durch die Änderung der Temperatur ändern sich auch die Strukturen dieser Aggregate, die einem thermischen Gleichgewicht unterliegen. Bei Temperaturen unterhalb von 3 °C bilden sich offensichtlich Konzentrationsbereiche der amphiphilen Verbindungen aus, in denen keine vollständige Solubilisierung des ZnRi-Komplexes mehr möglich ist, und es kommt zur Phasenseparation.

Erklärt werden kann das durch eine Entsolvatisierung der Tensidmoleküle, also der wasserlöslichen Metallkomplexe. Die Assoziation von Tensidmolekülen zu Mizellen oder anderen Strukturen innerhalb der Lösung ist ein entropiebegünstigter Prozess, bei dem neben den gebildeten Mizellen auch freies Wasser entsteht, welches vorher am Solvatisierungsprozess einzelner Tensidmoleküle beteiligt war [26].

Bei der Trocknung des Systems ZnRi/IDS in wässriger Lösung kann man von einem analogen Prozess ausgehen. Der Volumenanteil des Wassers sinkt und die Solubilisierungseffekte innerhalb der homogenen Lösung können nicht mehr aufrecht

erhalten werden. Die maximale Löslichkeit von ZnRi, umgesetzt mit zu Zink äquimolaren Anteilen Komplexbildner, beträgt 15 Gew.-% in wässriger Lösung. Durch das Trocknen kommt es zur Aufkonzentrierung der Lösung, was eine sofortige Phasenseparation zur Folge hat.

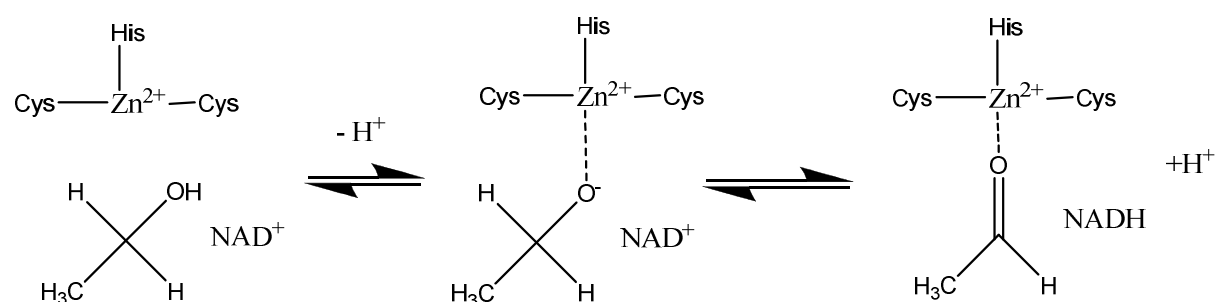
Durch die nicht resultierende Umkomplexierung innerhalb des Systems ZnRi/IDS erfolgt nach weiterer Entfernung des Wassers aus dem System eine durch Tetranatriumiminodisuccinat übersättigte Lösung und schließlich dessen Ausfällung was dann zu dem Zerfall in die Edukte führt.

4.1 Zink-Alkoholbindungen in Enzymen

In dem Enzym Alkoholdehydrogenase (ADH) finden sich in den aktiven Zentren des Enzyms zwei Zinkatome. Je ein Zinkatom ist in einem der beiden Polypeptidketten der ADH lokalisiert und über zwei Schwefel-Atome des Cysteins und über ein N-Atom des Histidins gebunden.

Mit Hilfe des Cofaktors NAD (Nicotinsäureamid-Adenin-Dinukleotid) bindet eines der beiden Zinkatome mit einer freien Koordinationsstelle an den abzubauenen Alkohol.

Das folgende Schema zeigt die Umlagerung und Bildung eines Aldehyds aus Ethanol:



Die o.g. Reaktion eines auf Zink basierenden Enzyms macht deutlich, dass Zink-Alkohol-Bindungen durchaus stabil vorliegen können und stützen damit die durch Molecular-Modelling erhaltenen Ergebnisse.

Verbindungen des Zinks mit Alkoholen wurden in der Vergangenheit schon häufig synthetisiert. So ist die Herstellung von Hexakis(alkohol)zink-Komplexen [75] oder des [Tris(mercaptoimidazolyl)borat]Zink-Alkohol Komplex [76] beschrieben. Beide Veröffentlichungen beschreiben allerdings eine hohe Empfindlichkeit der Komplexe gegen Wasser bzw. Luft.

Die in dieser Arbeit hergestellten ZnRi-Alkohol-Lsg. sind ebenfalls sehr empfindlich gegen Wasser. Dies kann durch Zugabe von Wasser in eine 10 Gew.% ZnRi/Ethanol-Lsg. gezeigt werden.



Abb. 45: Ausfällung von ZnRi aus einer ethanolischen Lösung durch Zugabe von Wasser

Durch die Zugabe von Wasser in eine ZnRi/Ethanol-Lsg. resultiert sofort die Bildung eines Niederschlags. Dies kann dadurch erklärt werden, dass ZnRi nicht wasserlöslich ist und das gebildete ZnRi-Ethanol-Addukt durch die Anwesenheit von Wasser sehr schnell zerstört wird. Da Wasser ein besserer Ligand als Ethanol ist, wird durch Zugabe von Wasser das ZnRi-Ethanol-Addukt zerstört und ZnRi fällt als Niederschlag aus der Lösung aus.

5 **Ausblick**

Der Einsatz der beiden unterschiedlichen ZnRi-Systeme – des wässrigen und des alkoholischen Systems - kann im Bereich der Adsorption von Geruchsstoffen aus der Gasphase sowie in der Flüssiganwendung erfolgen, wobei die Verwendung des alkoholischen Systems - aufgebracht auf Adsorbentien - den Vorteil hat, dass Geruchs- und Schadstoffe sich aus wässrigen Lösungen an das Adsorbens binden und später abfiltriert werden können, ohne dass das ZnRi in die wässrige Phase übergeht. Auch die Verwendung des alkoholischen ZnRi-Systems als Additiv in Tierstreu, um Gerüche und Schadstoffe der Ausscheidungen zu binden, ist denkbar.

Der Schwerpunkt des Einsatzes des wässrigen Systems ist in der Wasch- und Reinigungsindustrie zu sehen. Eine wässrige ZnRi/Komplexbildner-Formulierung könnte hier einfach in das alkalische Reinigungsmittel-Konzentrat einformuliert werden.

Die Nutzung der wasserlöslichen Systeme in Hygieneartikeln ist interessant, um z.B. Abbauprodukte aus Harnstoff wie Ammoniak zu binden. Eine Verwendung in Hygieneartikeln sollte durch die geringe Toxizität des ZnRi (LD50 von 5000 mg/kg) keinerlei gesundheitliche Probleme darstellen.

Durch die Möglichkeit der Formulierung des ZnRi mit verschiedensten Komplexbildnern kann die Verwendung des Systems auf die gewünschte Applikation angepasst werden. So wird in der Reinigungsindustrie eher die Verwendung von phosphathaltigen Komplexbildnern (wie z.B. HEDP in Form von K8514GR) und in der kosmetischen Industrie eher die Verwendung carboxylathaltiger Komplexbildner (wie z.B. IDS in Form von Baypure CX100G oder Alcarb in Form von Trilon[®] M) bevorzugt.

Mit dem Einsatz von Sprühlösungen ergibt sich eine weitere Anwendung im Haushalt. Sprühlösungen könnten zur Entfernung von Gerüchen aus der Raumluft oder von Oberflächen verwendet werden. Durch die Wasserlöslichkeit können evtl. zurückgebliebene Rückstände, bestehend aus an ZnRi gebundenen Geruchs- und Schadstoffen, ohne Probleme mit einer wässrigen Lösung entfernt werden. Die unproblematische Formulierung sowie die nicht toxischen oder korrosiven

Eigenschaften würden die Nutzung solcher Sprühlösungen für ein breites Spektrum an Anwendungsbereichen ermöglichen.

Weitere vielversprechende Einsatzgebiete finden sich im Bereich der Filtertechnik in industriellen Filtersystemen als Ergänzung zu den herkömmlichen Filtersystemen. Eine Schüttung aus mit ZnRi belegten Adsorbentien könnte im Anschluss an einen normalen industriellen Filter dazu genutzt werden, Schadstoffe zu binden, die nicht durch den Einsatz von z.B. Aktivkohlefiltern gebunden werden können. Auch der Einsatz von mit ZnRi behandelten Filtermaterialien im Bereich der Klimatechnik oder in der Automobilindustrie ist vorstellbar.

Die Herstellung funktioneller Kleidung, bei der der Einsatz von ZnRi an von Schweiß besonders exponierten Stellen (wie z.B. Achselhöhlen) eingesetzt wird, würde die Tragedauer von Textilien verlängern und könnte im Bereich der funktionellen Sportbekleidung eingesetzt werden.

Der durch Trocknen einer ZnRi/Komplexbildner-Formulierung resultierende Feststoff kann überdies gut in Trocken-Waschmitteln oder als Trockenzusatz verwendet werden, da die Auflösung des Feststoffs wieder zu einer geruchsadsorbierend wirkenden Lösung führt.

Logistisch ist die Verwendung von Pulvern in der Industrie bevorzugt, da bei Transporten zur Kostenminimierung möglichst nur der Aktivstoff, nicht aber eine Lösung transportiert werden soll.

Die einfache wässrige Zusammensetzung der geruchsadsorbierenden Formulierung basierend auf ZnRi mit einem Komplexbildner dürfte auch im Hinblick auf REACH (**R**egistration, **E**valuation, **A**uthorisation and **R**estriction of **C**hemicals) im industriellen- wie auch im Haushalts-Bereich keine Problematik darstellen.

ZnRi sowie die eingesetzten Komplexbildner sind bei REACH registrierte Stoffe, damit sind langwährende und kostenintensive Untersuchungen zu Toxizität und Abbaubarkeit nicht mehr notwendig.

5.1 Die Anwendung von Zinkrizinoleat-Systemen in der Praxis

5.1.1 Wässrige Zinkrizinoleat-Systeme

Durch die einfache Solubilisierung von ZnRi mit Hilfe eines Komplexbildners findet man ein breites Spektrum von Einsatzgebieten im Bereich der Wasch- und Reinigungsindustrie.

Am Beispiel der Einformulierung eines wässrigen ZnRi/Alcarb-Systems in verschiedene Reinigungssysteme und der anschließenden Messung der Adsorption von Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Ethylmercaptan mit und ohne ZnRi, kann die Wirksamkeit auch für praktische Systeme gezeigt werden.

Die Anwendung von mit ZnRi formulierten Seifen könnte z.B. eine Bindung bzw. Entfernung von auf Schwefel basierenden Geruchsstoffen wie Knoblauch (Allicin) ermöglichen. Der Einsatz von ZnRi in Reinigern ermöglicht es, die Geruchsstoffe beim Säubern zu entfernen und zu binden.

Eingesetzt wurden bei den Messungen eine handelsübliche Creme-Seife und ein auf nichtionischen Tensiden basierender „Universal Kraftreiniger“ (Multifris) der Firma Dreiturm GmbH.

Adsorption von Ammoniak und Schwefelwasserstoff

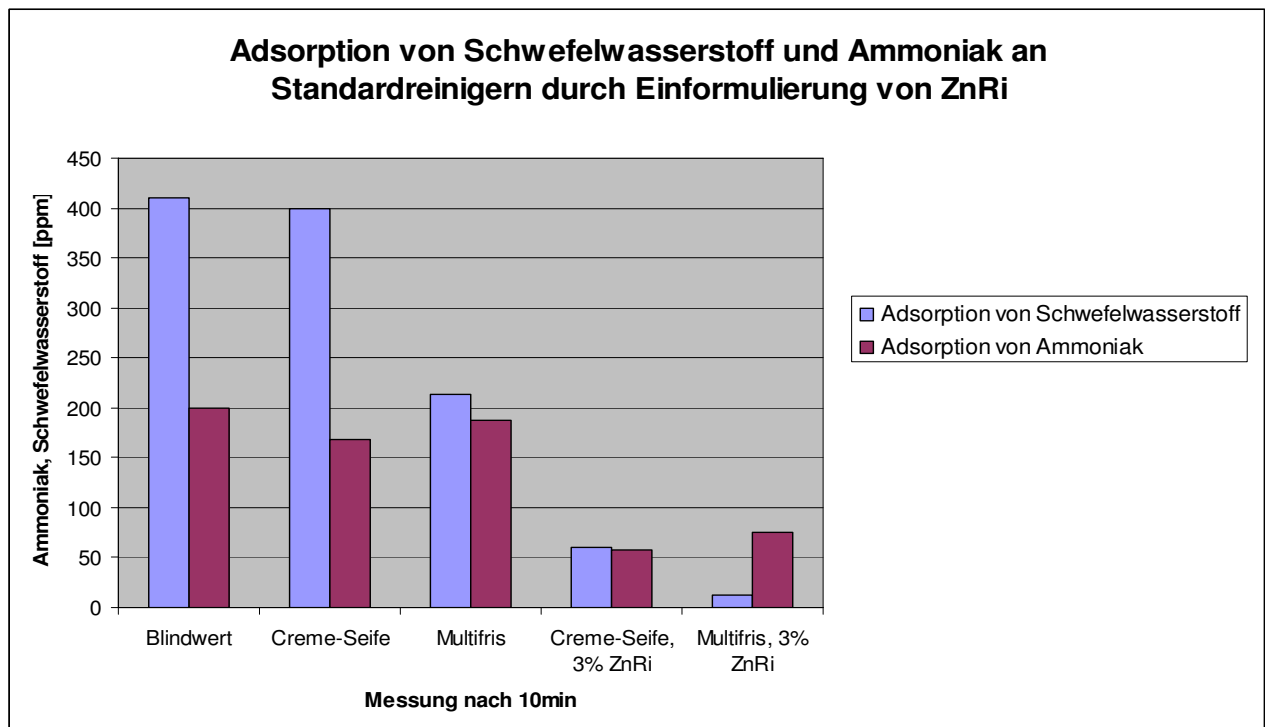


Abb. 46: Adsorption von Ammoniak und Schwefelwasserstoff an mit ZnRi/Alcarb formulierten Reinigungsmitteln

In Abbildung 46 ist deutlich eine Verbesserung der Adsorption von Ammoniak und Schwefelwasserstoff durch den Einsatz von ZnRi/Alcarb erkennbar.

Alleine der Blindwert des „Multifris“ zeigt eine messbare Adsorption bzw. einen aus den Formulierungsbestandteilen resultierenden Lösungseffekt des Schwefelwasserstoffs.

Die Löslichkeit von Ammoniak in wässrigen Lösungen führt hier wieder zu hohen Adsorptionswerten in den Blindwerten der Tensid-Formulierungen. Durch den Einsatz von ZnRi kann dieser Effekt aber noch um ca. 10 Gew.-% verstärkt werden.

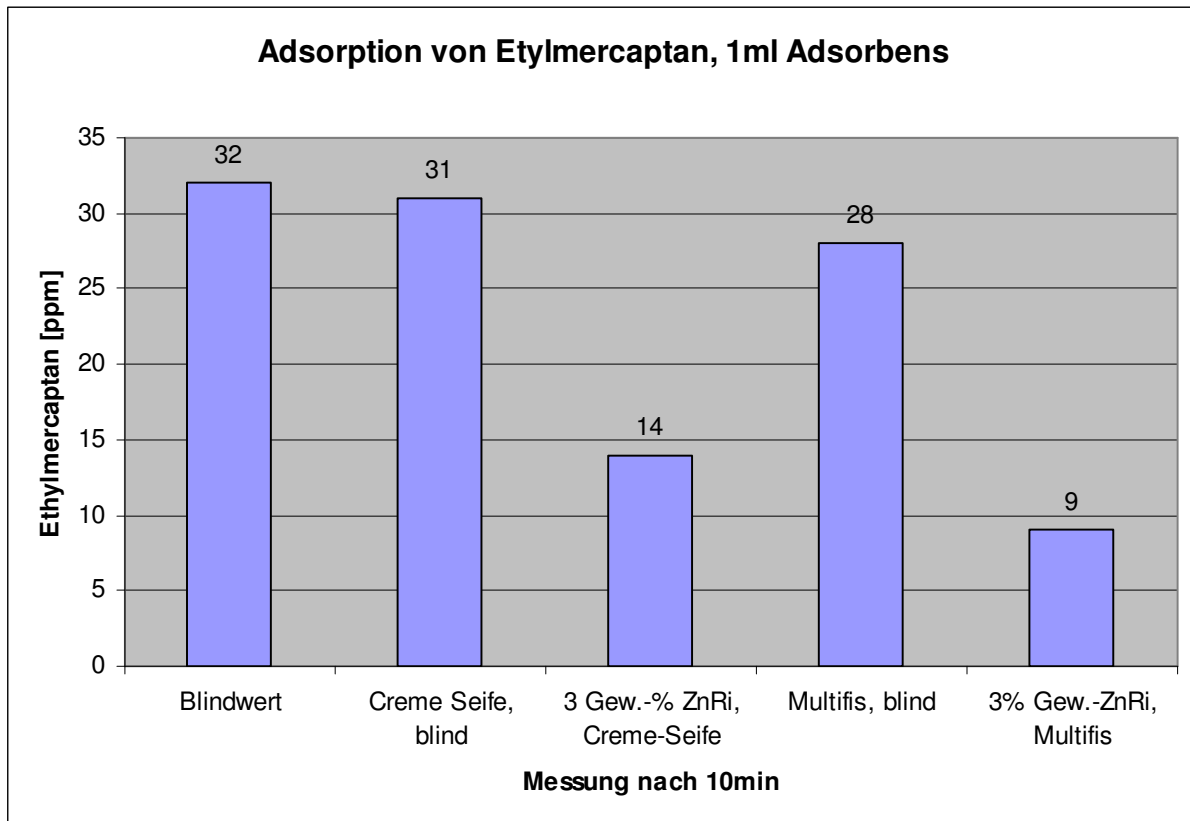
Adsorption von Ethylmercaptan

Abb. 47: Adsorption von Ethylmercaptan an mit ZnRi/Alcarb formulierten Reinigungsmitteln

Durch den Einsatz von ZnRi kann auch die Adsorption von Ethylmercaptan in handelsüblichen Reinigungsmitteln erhöht werden. Einzig der Multifris-Kraftreiniger zeigt als Blindwert schon eine Adsorption von Ethylmercaptan, was wahrscheinlich mit der tensidischen Formulierung und am Einsatz von Lösungsmitteln in der Formulierung zu begründen ist.

Durch die praxisbasierten Versuche der Kombination der wässrigen ZnRi-Komplexe mit handelsüblichen Reinigungskonzentraten kann die Kompatibilität und der Einsatz der Formulierung in der Praxis hervorgehoben werden.

Durch das Einformulieren der trockenen ZnRi/Alcarb-Pulver in „Creme-Seife“ sowie „Multifris“ konnte gezeigt werden, dass die Adsorptionsfähigkeit von wässrigen Tensidlösungen gegenüber Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Ethylmercaptan durch ZnRi gesteigert werden konnte.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde gefunden, dass Zinkrizinoleat in Verbindung mit polyfunktionellen Carbonsäure- und Phosphonsäure-Verbindungen – insbesondere der Tetranatriumsalze von Hydroxyethan-Diphosphonsäure, Iminodisuccinat und dem Trinatriumsalz der Methyglycin-diessigsäure - wasserlösliche und grenzflächenaktive Komplexe ausbildet, die die Adsorption von nukleophilen Schadstoffen wie Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Ethylmercaptan ermöglichen. Darüber hinaus wurde das Bindungsvermögen von Zinkrizinoleat, welches gelöst in primären Alkohol vorlag, ermittelt und mit denen des wässrigen Systems verglichen. Es zeigte sich, dass das alkoholische Zinkrizinoleat-System ein höheres Bindungsvermögen als das wässrige Zinkrizinoleat-System erreichte.

Der Vergleich der Adsorption von Schadstoffen an Zinkionen aus Zinkchlorid in wässrigen Lösungen zeigte ein im Vergleich zum wässrigen Zinkrizinoleat-System zu vernachlässigendes Bindungsvermögen. Hier spielt die Hydratation von Zinkionen in wässriger Lösung eine große Rolle. Durch das in wässriger Lösung am Zink gebundene Wasser als Hydratschicht, ist das Zink durch Nukleophile Schadstoffe nicht mehr zugänglich und es kommt zu keiner bzw. nur einer geringen Adsorption.

Die Adsorption von Schadstoffen an von in primärem Alkohol gelösten Zink-Ionen zeigte ein vergleichbares Bindungsvermögen zum alkoholischen Zinkrizinoleat-System. Im Gegensatz zum wässrigen System findet hier die Bildung von Zink-Ethanol-Bindungen statt. Ethanol ist ein relativ schlechter Ligand, der von Nukleophilen sehr leicht verdrängt werden kann. Im Gegensatz zum wässrigen System sind Adsorptionsreaktionen am Zink innerhalb alkoholischer Lösungen also durch die Koordination von Lösungsmittelmolekülen behindert.

Aufgrund der durchgeführten Molecular-Modelling-Simulationen zeigte sich, dass das Iminodisuccinat mit einer Carboxylat-Gruppe am Zink des Zinkrizinoleats koordiniert und so eine wasserlösliche und grenzflächenaktive Metallkomplex-Verbindung entstand. Mit Hilfe der Kenntnis aus den Molecular-Modelling-Simulationen konnte ferner ein daraus resultierender Adsorptionsmechanismus ermittelt werden.

Messungen des dynamischen Kontaktwinkels konnten die Grenzflächenaktivität des entwickelten Zinkrizinoleat-Komplexes beweisen.

Die durchgeführten Trocknungsversuche des wässrigen sowie des alkoholischen Zinkrizinoleat-Systems sowie die mit den trockenen Substanzen durchgeführten

Adsorptionsversuche zeigten eine zwingende Unerlässlichkeit für die Anwesenheit eines Lösungsmittels, ohne welches keinerlei Bindungsvermögen der Schadstoffe am Zinkrizinoleat feststellbar war. Erklärbar ist dies dadurch, dass nur durch Anwesenheit eines Lösungsmittels wie Wasser im Zinkrizinoleat/Komplexbildner-System ein grenzflächenaktiver Komplex gebildet wird, mit dem es möglich ist, Nukleophile aus der Gasphase zu binden.

Mit Hilfe der ATR-Spektroskopie wurde darüber hinaus gefunden, dass durch Trocknung des wässrigen Zinkrizinoleat/Komplexbildner-Systems wieder die Edukte entstehen. Damit konnte die mögliche Entstehung eines Zn^{2+} /Komplexbildner-Systems und damit die Zerstörung der Verbindung des Zinkrizinoleats ausgeschlossen werden. Weiterführende Untersuchungen des dynamischen Kontaktwinkels sowie der Oberflächenspannung des Zinkrizinoleat/Komplexbildner-Systems untermauern diese Ergebnisse.

7 Experimenteller Teil

7.1 Verwendete Chemikalien und Geräte

Zinkrizinoleat	XP 1544 der Fa. Schill+Seilacher „Struktol“AG
Ethanol	99,8 % vergällt mit 1 % MEK der Fa. Carl-Roth
1-Hexanol	1-Hexanol \geq 98 %, Fa. Fluka
1-Propanol	1-Propanol \geq 99,5 % zur Synthese, Carl Roth
1-Nonanol	1-Nonanol > 98 %, Fa. Merck
1-Decanol	1-Decanol > 99 %, Fa. Aldrich
Iminodisuccinat	Baypure CX 100G, Tetranatriumsalz des Iminodisuccinat (78 % Aktivsubstanz).
Hydroxyethan- (1,1-diphosphonsäure)	K8514 GR (Fa. Zschimmer&Schwarz) Tetranatriumsalz des HEDP (88 % Aktivsubstanz)
Methylglycin-diessigsäure	Trilon [®] M (Fa. BASF) Trinatriumsalz der Methylglycin-diessigsäure (84 % Aktivsubstanz)
Ammoniak	Carl-Roth, Rotipuran, 30 % Ammoniak p.A.
Natriumsulfid	Carl-Roth, Natrimisulfid-Hydrat Schuppen 60 %-63 %
Ethylmercaptan	Aldrich, Ethylmercaptan für GC (\geq 97 %)
Natriumhydroxid	Carl-Roth, \geq 98 % Ph. Eur., USP, BP
Zinkchlorid	Carl-Roth, \geq 97 % krist. Ph. Eur., USP, BP
Zinkacetat Dihydrat	Carl-Roth, \geq 99 % Ph. Eur., USP, BP
Creme-Seife	Creme-Seife der Fa. Dreiturm GmbH
Universal Krafteiniger	MULTIFRIS der Fa. Dreiturm GmbH
Mehrgasmessgerät	Dräger X-am 7000 mit Pumpeneinheit
Ammoniak Sensor	Dräger XS EC NH ₃ , Nr. 68 09 145
Schwefelwasserstoff-Sensor	Dräger XS EC H ₂ S HC, Nr. 68 09 180
Ethylmercaptan-Sensor	Dräger XS EC Odorant, Nr 98 09 200

Experimenteller Teil

Kontaktwinkelmessgerät	Krüss Model DSA 10 MK2 mit beweglichem Proben­tisch PA 3051-Mk1
High-Speed-Camera	DSA 10 HS JH1
Software	Drop Shape Analysis 1.8
Mehrparameter-Messsystem	KM 2000 Sensortechnik Meinsberg
pH-Elektrode	EGA 151L, pH-Einstabmesskette, Sensortechnik Meinsberg

Molecular Modelling:

Software	LAMMPS [78] Viewer Lite, V. 5.0 [79]
IR-Spektrometer	Bruker IFS 28 FTIR/FTNIR – Spektrometer mit ATR Einheit

7.1.1 Verwendete Messgeräte zur Messung der Gasadsorption

Die Adsorptionsmessungen aus der Gasphase wurden mit Hilfe eines Dräger X-am[®] 7000 Mehrgasmessgerät [41] durchgeführt.

Das Dräger X-am[®] 7000 ermöglicht es mit Hilfe der eingebauten Sensoren gleichzeitig und kontinuierlich bis zu fünf Gase im ppm-Bereich zu detektieren.

Die in der Arbeit detektierten Gase Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Ethylmercaptan wurden mit Hilfe von spezifischen elektrochemischen Sensoren durchgeführt, die für den Einsatz in der Überwachung von toxischen Gasen in der Umgebungsluft von exponierten Bereichen im Bereich der Arbeitssicherheit konzipiert wurde.

Bei den zur Detektion der zu bestimmenden Geruchsstoffe verwendeten Sensoren handelt es sich um elektrochemische Messwandler zur Messung des Partialdrucks des jeweiligen Gases unter atmosphärischen Bedingungen.

Das zu bestimmende Gas wandert durch eine Membran in den flüssigen Elektrolyt des Sensors. Im Elektrolyt befinden sich die Messelektrode, die Gegenelektrode und die Referenzelektrode. Durch eine elektronische Potentiostatschaltung wird gewährleistet, dass Mess- und Referenzelektrode immer eine konstante Spannung besteht.

Die Elektrodenparameter sind so gewählt, dass das zu bestimmende Gas an der Messelektrode umgewandelt wird. Die daraus entstehenden Elektronen sind ein Maß für die Gaskonzentration. An der Gegenelektrode findet gleichzeitig eine elektrochemische Reaktion mit Luftsauerstoff aus der Umgebungsluft statt [42, 43, 44].

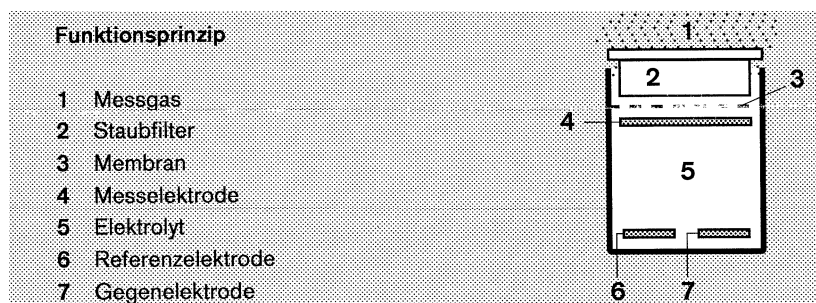


Abb. 49 : Funktionsprinzip der elektrochemischen Sensoren

7.1.2 Aufbau der Versuchsapparatur

Der Aufbau der Versuchsapparatur zur Messung der Adsorption aus der Gasphase bzw. der Konzentration der Gase besteht aus einem 500 ml Erlenmeyerkolben mit Schliff und Waschflaschenaufsatz.

Die beiden Ausgänge des Waschflaschenaufsatzes werden über einen, gegen die gemessenen Gase, inertem Viton-Schlauch an der einen Seite mit einem Drei-Wege-Hahn und auf der anderen Seite mit einem Rückschlagventil verschlossen, damit aus der Messapparatur kein Gas nach außen dringen kann.

Mit Hilfe der eingebauten Pumpe eines Dräger X-am[®] 7000-Mehrgasmessgerätes kann über einen Drei-Wege-Hahn die Atmosphäre des Kolbens in das Gerät überführt und detektiert werden.

Die verwendete Messapparatur ist in Abbildung 50 dargestellt.



Abb. 50: Messapparatur zur Messung der Adsorption der Schadstoffe aus der Gasphase

7.1.3 Durchführung der Adsorptionsmessungen

Die zu untersuchende Flüssigkeit bzw. der zu untersuchende Feststoff werden in den Erlenmeyerkolben der Messapparatur eingewogen.

Eine Petrischale innerhalb des Erlenmeyerkolbens wird mit 1 ml einer 1:100 mit destilliertem Wasser verdünnten gesättigten Natriumsulfidlösung beschickt und die Lösung mit 100 µl konzentrierter (99 %) Essigsäure angesäuert und damit die Schwefelwasserstoffentwicklung initiiert.

Nach einer bestimmten Adsorptionsdauer wird die gebildete Atmosphäre mit Hilfe eines Dräger Schadstoffmessgerätes X-am[®] 7000 und zugehöriger Pumpe über den Waschflaschenaufsatz komplett aus dem Glasgefäß entnommen und der Schwefelwasserstoff-Anteil der Atmosphäre im ppm-Bereich automatisch durch einen elektrochemischen Drägersensor angegeben.

Die Messungen von Ammoniak und Ethylmercaptan erfolgen analog. Bei beiden Adsorptionsmessungen wird, zum besseren Ausdampfen von Ammoniak- bzw. Ethylmercaptan aus den verwendeten Lösungen, die Petrischale mit aschefreiem Filterpapier bestückt.

7.2 Herstellung der Lösungen/Feststoffe

7.2.1 Herstellung der wässrigen/alkoholischen Zinkrizinoat-Lösungen

Die wässrigen ZnRi-Lösungen wurden mit Hilfe von drei verschiedenen Komplexbildnern hergestellt. Die Herstellung der alkoholischen Lösung erfolgte mit 1-Propanol, 1-Nonanol und 1-Decanol. Die Herstellung im Einzelnen wird im Folgenden näher beschrieben.

Herstellung der wässrigen Lösung mit Iminodisuccinat (IDS)

In ein 100 ml Becherglas werden 5 g (0,0076 mol) ZnRi (XP 1544 der Fa. Schill+Seilacher „Struktol“ AG) zusammen mit 3,28 g (0,0076 mol) des Tetranatriumsalzes des Iminodisuccinat (Baypure CX100G der Fa. Lanxess) eingewogen und mit entmineralisiertem Wasser auf 100 g aufgefüllt.

Die entstehende Suspension wird unter Rühren bei 70 °C aufgelöst und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

Herstellung der wässrigen Lösung mit Hydroxyethan-(1,1-diphosphonsäure) (HEDP)

In ein 100 ml Becherglas werden 5 g (0,0076 mol) ZnRi (XP 1544 der Fa. Schill+Seilacher „Struktol“ AG) zusammen mit 2,54 g (0,0076 mol) des Tetranatriumsalzes von Hydroxyethan-(1,1-diphosphonsäure) (K 8514 GR der Fa. Zschimmer & Schwarz) eingewogen und mit entmineralisiertem Wasser auf 100 g aufgefüllt.

Die entstehende Suspension wird unter Rühren bei 70 °C aufgelöst und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

Herstellung der wässrigen Lösung mit Methylglycindiessigsäure (Alcarb)

In ein 100 ml Becherglas werden 5 g (0,0076 mol) ZnRi (XP 1544 der Fa. Schill+Seilacher „Struktol“ AG) zusammen mit 2,452 g (0,0076 mol) des Trinatriumsalzes der Methylglycin-diessigsäure (Trilon[®] M Powder der Fa. BASF) eingewogen und mit entmineralisiertem Wasser auf 100 g aufgefüllt.

Die entstehende Suspension wird unter Rühren bei 70 °C aufgelöst und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

Herstellung der alkoholischen Zinkrizinoat-Lösung

In einem 100 ml Becherglas werden 4,5 g ZnRi (XP 1544 der Fa. Schill+Seilacher „Struktol“ AG) eingewogen und mit den jeweiligen Alkoholen auf 50 g aufgefüllt.

Die entstehende Suspension wird unter Rühren bei 70 °C aufgelöst und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

7.2.2 Herstellung der festen mit Zinkrizinoat belegten Substrate

Herstellung von mit Zinkrizinoat belegtem Poraver mit alkoholischer Zinkrizinoat-Lösung.

In einem 100 ml Becherglas werden 4,5 g ZnRi (XP 1544 der Fa. Schill+Seilacher „Struktol“ AG) eingewogen und mit 100 ml Ethanol (99,8 % vergällt mit MEK der Fa. Carl-Roth) versetzt. Die entstandene Suspension wird unter Rühren bei 70 °C aufgelöst. Nach dem Auflösen werden sofort 145,5 g Poraver 0,1 mm-0,3 mm (Dennert Poraver GmbH) zudosiert und bei 70 °C bis zur Trockene gerührt.

Die verschiedenen Trocknungsstufen mit den unterschiedlichen Massenanteilen Ethanol resultieren durch Differenzwägung der belegten Substrate in verschiedenen Trocknungsstufen durch Trocknung der alkoholhaltigen Substrate im Trockenschrank bei 100 °C.

Herstellung von mit Zinkrizinoat/Komplexbildner belegtem Poraver

In ein 100 ml Becherglas werden 5 g (0,0076 mol) ZnRi (XP 1544 der Fa. Schill+Seilacher „Struktol“ AG) zusammen mit 3,28 g (0,0076 mol) des Tetranatriumsalzes von Iminodisuccinat (Baypure CX100G der Fa. Lanxess) eingewogen und mit entmineralisiertem Wasser auf 100 g aufgefüllt.

Die entstehende Suspension wird unter Rühren bei 70 °C aufgelöst. Nach dem Auflösen werden 91,72 g Poraver 0,1 mm - 0,3 mm (Dennert Poraver GmbH) zudosiert und bei 70 °C bis zur Trockene gerührt.

Die verschiedenen Trocknungsstufen mit den unterschiedlichen Massenanteilen Wasser resultieren durch Differenzwägung der belegten Substrate in verschiedenen Trocknungsstufen durch Erwärmen auf 100 °C im Trockenschrank.

7.3 Kontaktwinkelmessung/Bestimmung der Oberflächenspannung

Zur Kontaktwinkelbestimmung ist ein breites Spektrum an Verfahren anwendbar. Das in der Arbeit verwendete Kontaktwinkel-Messsystem DSA10 von Krüss kann, in Verbindung mit der Softwareversion 1.80, auf mehrere dieser Möglichkeiten zurückgreifen.

Die Grundlage für die Bestimmung des Kontaktwinkels ist das Bild des Tropfens auf der Oberfläche. Im DSA1-Programm wird durch Analyse der Graustufenwerte der Bildpixel zunächst die tatsächliche Tropfenkontur und die Kontaktlinie (Basislinie) mit dem Festkörper ermittelt. Genauer gesagt wird dabei die Nullstelle der 2. Ableitung des Helligkeitsprofils berechnet, aus der sich die stärkste Änderung der Helligkeit ergibt. Zur Kontaktwinkelberechnung wird diese tatsächliche Tropfenkontur an ein mathematisches Modell angepasst, mit dessen Hilfe der Kontaktwinkel berechnet werden kann. Die verschiedenen Methoden zur Kontaktwinkelberechnung unterscheiden sich also in den der Konturanalyse zugrunde liegenden mathematischen Modellen. Dabei wird entweder die gesamte Tropfenkontur, ein Teil der Tropfenkontur oder nur der Bereich des Phasenkontaktpunktes ausgewertet. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Verfahren (Circle-Fitting als Kreissegmentverfahren) wird die Tropfenkontur an ein Kreissegment angepasst. Berechnet wird der Kontaktwinkel anschließend durch Anpassung der Kontur an eine Kreissegmentfunktion. Bei allen Methoden wird der Kontaktwinkel als $\tan\theta$ im Schnittpunkt der Konturlinie mit der Basislinie gebildet.

Mit Hilfe der High-Speed-Camera J1H ist es möglich mit bis zu 360 Bildern in der Sekunde den genauen Verlauf einer Bewegung eines spreitenden Systems aufzuzeichnen.

Die Messwerte des KRÜSS DSA10 Messsystems können über eine Matrox-Framegrabber-Karte in einen handelsüblichen PC eingespielt und die Kontaktwinkel dann über die Software bzw. über das Kreissegmentverfahren ausgewertet werden.

7.3.1 Durchführung der Bestimmung der Oberflächenenergie und der Kontaktwinkelmessung

Mit Hilfe eines Krüss DSA10 Kontaktwinkelmessgerätes wurde der dynamische Kontaktwinkel bzw. das Spreitungsverhalten von ZnRi/IDS mit dem von einer äquivalenten Menge Rizinolsäure/IDS auf Objektträgern über einen Zeitraum von fünf Sekunden verglichen.

Als Konzentration wurde 0,1 Gew.-% ZnRi bzw. zu 0,1 Gew.-% ZnRi äquivalente Menge Rizinolsäure gewählt des gleichen pH-Wertes verglichen.

Die Messung des dynamischen Kontaktwinkels erfolgte dabei bei konstanter Temperatur von 20 °C und auf denselben Objektträgern, um Änderungen der Oberflächenspannung durch Temperatureinflüsse vorzubeugen.

Die Objektträger wurden vor der Messung mit p.A. Ethanol, Essigsäureethylester und anschließend entmineralisiertem Wasser von anhaftendem Schmutz und Fett gesäubert.

Um die Verwendbarkeit der Objektträger zu überprüfen und Verschmutzungen der Oberfläche auszuschließen, wurde vor den Messungen der Kontaktwinkel von entmineralisiertem Wasser auf den Objektträgern ermittelt und untereinander verglichen.

Das Volumen des Tropfens, von dem die dynamische Kontaktwinkelmessung durchgeführt wurde, entsprach bei jeder Messung 5 µl.

Die Bestimmung der Oberflächenenergie [49] erfolgte ebenfalls bei konstanter Temperatur mit einem Tropfenvolumen von 18 µl mit der Pendant-Drop-Methode. Das zur Bestimmung genutzte Tropfenvolumen wurde so ausgewählt, dass der hängende Tropfen kurz vor dem Abriss von der Kanüle stand. Der Kanüledurchmesser, der für die Ermittlung des Absolutwertes der Grenzflächenspannung und der Tropfendimension benötigt wird, betrug 1,81 mm.

Mit der Kamera des Kontaktwinkelmessgerätes wird ein Bild von dem hängenden Tropfen aufgenommen und die Young-Laplace-Gleichung an das digitalisierte Tropfenprofil angeglichen.

Das durch die Young-Laplace-Gleichung angepasste Tropfenprofil wird anschließend über das reale Profil des Tropfens gelegt, damit evtl. Abweichungen der berechneten Young-Laplace-Gleichung optisch sichtbar und die Messung bei Bedarf verworfen werden kann.

7.4 Durchführung der IR-Messungen

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte durch ein Bruker IFS 28 FTIR/FTNIR – Spektrometer mit ATR Einheit.

Die zur IR-ATR-Messung verwendeten Feststoffe wurden durch Trocknung der Lösungen (s. Kapitel 7.2) hergestellt. Die Trocknung erfolgte über 24 Stunden bei 70 °C.

Die IR-Spektren, der durch Trocknung entstandenen Feststoffe, wurden bei Normaldruck (101,3 kPa) und einer Temperatur von 20 °C aufgenommen.

8 Literatur

- [1] Bayerisches Landesamt für Umwelt, *UmweltWissen – Gerüche und Geruchsbelästigungen*, **2008**, 13ff.
- [2] H. Kuhn, F. Müller, J. Peggau, R. Zekorn: *Mechanism of the Odor-Adsorption Effect of Zinc Ricinoleate. A Molecular Dynamics Computer Simulation*, Journal of Surfactants and Detergents, Vol. 3, No. 3 (July **2000**), 335-342.
- [3] K. Harder: *Neutralisation störender Gerüche mit GELACTIV*, CVH Chemie-Vertrieb GmbH & Co. Hannover KG, **2006**.
- [4] N. Lowicki, M. Sidillo, O. Neunhoeffer: *Toxikologische und hautspezifische Eigenschaften des GRILLOCIN*; Fette, Seife, Anstrichmittel, Vol. **76**, 136-140.
- [5] N. Lowicki, M. Sidillo, O. Neunhoeffer: *Ein neues Prinzip der Desodorierung*; Fette, Seife, Anstrichmittel, Vol. **75**, 647-651.
- [6] D. Rohe, P. Bubel, K. Driemel: *Desodorantien, ihre Herstellung und Verwendung*, EP 303212A2, Europäische Patenmeldung vom 15.02.1989.
- [7] P. Lersch, F. Müller, J. Peggau, P. Ullrich: *Deodorizing compositions containing zinc ricinoleate and at least one amino-functional aminoacid*, EP 1319394A1, Europäische Patentanmeldung vom 29.11.2002.
- [8] A. Shoaib, R. Raushanah: *Odor Absorption and Deodorization Description*, US 2003/0007945 A1, United States Patent Application Publication, Filled Apr. 18, 2001.
- [9] H. Kuhn, F. Müller, J. Peggau, G. Thie; *Solid odour absorbing agent consisting of anodic oxide layers comprising an active agent*, Europäisches Patent EP1707223, eingereicht 18.03.2006.
- [10] Schulz, Sarah G.; Thie, Gordon; Kuhn, Hubert; Müller, Felix; Peggau, Jörg: *Interaction of surfactants and nanostructured surfaces*, Comunicaciones presentadas a las Jornadas del Comité Espanol de la Detergencia (**2005**).
- [11] H. Sun: *COMPASS: An ab initio-Force-Field Optimized for Condensed-Phase Applications Overview with Details on Alkane and Benzene Compounds*, J. Phys. Chem. B. (**1998**), 102, 7338-7364.
- [12] H. J. Stetter: *Analysis of discretization methods for ordinary differential equation"*, Springer, Berlin, **1973**.
- [13] U. Burtkert, N. L. Allinger: *Molecular Mechanics*, American Chemical Society, Washington DC, **1982**.
- [14] J. E. Lennard-Jones: *The Determination of Molecular Fields. II. From the Variation of the Viscosity of a Gas with Temperature*, Proc. Roy. Soc., London, **1924**, 106, A441.

-
- [15] J. E. Lennard-Jonnes: *The Determination of Molecular Fields. II. From the Equation of State of a Gas*, Proc. Roy. Soc., London, **1924**, 106, A463.
- [16] Thieme Chemistry: *RÖMPP Online - Version 3.4*. Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart 2009.
- [17] U Schörken, Dr. S. Both, D. Stuhlmann: *Verfahren zur Herstellung von Zinkrizinoleat*, Cognis Oleochemicals GmbH, 40589 Düsseldorf, DE, EP1925673 vom 20.11.2006.
- [18] Goldschmidt GmbH: *Sicherheitsdatenblatt von Zinkrizinoleat*, Stand 05.05.2006.
- [19] P. Sartori, H-W. Henning, P. Neu: *Bindung von Geruchsemissionen bei Abwasser- Abluft- und Kompostierungsanlagen*, Teil IV, Chemiker Zeitung, 113, **1989**, 73-79.
- [20] Fa. Carl-Roth: *Sicherheitsdatenblatt von EDTA*, Stand 12.08.2009.
- [21] Fa. ZSM: *Sicherheitsdatenblatt von HEDP*, Stand 26.07.2007.
- [22] BASF The Chemical Company: *Safety Data Sheet Trilon M*, Stand 12.08.2008.
- [23] LANXESS: *Sicherheitsdatenblatt Baypure CX 100*, Stand 11.01.2008.
- [24] H. Kuhn, Gordon Thie: *Metallkomplexe auf Trägermaterialien zur Adsorption von Schadstoffen sowie Verfahren zur Herstellung der geträgerten Materialien*, WO/2009/083069 vom 09.07.2009.
- [25] H. Kuhn, Gordon Thie: *Grenzflächenaktive Metallkomplexe zur Adsorption von Schadstoffen sowie Verfahren zu ihrer Herstellung*, DE102008010774 A1 vom 25.06.2009.
- [26] H. D. Dörfler: *Grenzflächen und Kolloidchemie*, VCH Weinheim, **1994**.
- [27] D. Kolodynska, H. Hubicka, Z. Hubicki: Studies of application of monodisperse anion exchangers in sorption of heavy metal complexes with IDS, Desalination Volume 239, Issues 1-3, April **2009**, Pages 216-228.
- [28] G. Wedler: *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, VCH-Verlag, Stuttgart **2004**.
- [29] J. G. Hawke, I. White: *Temperature dependence of the transmission coefficient (T_s) for carbon dioxide transport across a series of long-chain alcohol monolayers*, J. Phys. Chem., **1970**, 74 (14), pp 2788–2793.
- [30] J. G. Hawke, A. G. Parts, J. Colloid and Interface Sci., 19, 488, zitiert nach Petermann (**1976**).
- [31] J. M. Smith: *Chemical Engineering Kinetics*, McGraw-Hill Inc., US; 3rd edition (June 1, **1981**).

- [32] J. A. Caskey, D. L. Michelsen, D. L. and Y. P. To: *The Effect of Surfactant Hydrophilic Group on Gas Absorption Rates*, J. Colloid Interface Science, **1973**, 42, 62-69.
- [33] J. C. Burnett, D. M. Himmelblau: *The effect of surface active agents on interphase mass transfer*, ALChE Journal, **16**, 185-193.
- [34] W.-M. Kulicke: *Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen*, Hüthig & Wempf Verlag, **1986**, 283.
- [35] W.C. Griffin: Classification of surface-active agents by "HLB", J. Soc. Cosmetic Chem 1, **1949**, 311-326.
- [36] Winnacker-Küchler: *Chemische Technologie*, Carl Hanser Verlag, München 1975.
- [37] M. Baerns, A. Behr: *Technische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim **2006**.
- [38] P. W. Atkins: *Physikalische Chemie*, 2. Auflage, VCH, Weinheim **1996**.
- [39] Langmuir, I.: *Surface Chemistry*, Nobel Lecture, December 14, 1932, In: Nobel Lectures, Chemistry 1922-1941, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, **1966**.
- [40] R. Goedecke: *Fluid-Verfahrenstechnik*, Band 1, Wiley-VCH, Weinheim **2006**.
- [41] Dräger Safety, *Anleitung zum Mehrgasmessgerät Dräger X-am® 7000*, 3. Ausgabe, Dräger Safety AG, **2004**.
- [42] Dräger Safety AG: *Datenblatt zum DrägerSensor XS EC NH₃*, Nr. 68 09 145.
- [43] Dräger Safety AG: *Datenblatt zum DrägerSensor XS EC Odorant*, Nr. 98 09 200.
- [44] Dräger Safety AG: *Datenblatt zum DrägerSensor XS EC H₂S HC*, Nr. 68 09 180
- [45] M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken: *Chemische Reaktionstechnik*, 3., durchgesehene Auflage, Band 1, Wiley-VCH, Weinheim **2002**.
- [46] J. Hagen: *Chemiereaktoren – Auslegung und Simulation*, Wiley-VCH, Weinheim **2004**.
- [47] Z. Cokesa: *Mikrobiologischer Abbau von Iminodisuccinat*, Dissertation der Fakultät für Geo- und Biowissenschaftender Universität Stuttgart, **2004**.
- [48] GESTIS Stoffdatenbank.
- [49] Krüss optronic GmbH: *DSA 1.70 Drop Shape Analysis, Benutzerhandbuch V011112*, Hamburg **2001**.

- [50] Krüss optronic GmbH: *Drop Shape Analysis, Theorie, V010720*, Hamburg **2001**.
- [51] Thermo Electron Corporation, *Orion Ammonia Electrode*, Thermo Electron Corporation **2003**.
- [52] Harald Böck: *IR - Spektroskopie: Eine Einführung*. 2. Auflage. Wiley-VCH, **1983**.
- [53] N. J. Harrick: . In: *Zeitschrift für physikalische Chemie*. 64, **1960**, S. 1119.
- [54] J. Fahrenfort: *Attenuated total reflection A new principle for the production of useful infra-red reflection spectra of organic compounds*. In: *Spectrochimica Acta*. 17, **1961**, S. 698–709.
- [55] Hollemann, Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Verlag de Gruyter, Berlin **1995**.
- [56] Thieme Chemistry (Hrsg.): *RÖMPP Online - Version 3.5*. Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart **2009**.
- [57] *Encycl. Gaz*, S. 61–84.
- [58] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh: *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. überarbeitete Auflage, Thieme-Verlag **1995**.
- [59] K. Nakamoto: *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*, 5 th Edition, Wiley, New-York **1995**.
- [60] G. R. Whalley: *Cyclodextrins: Their Production and Applications*, Happi Magazine, Dezember **1998**.
- [61] J. Breker, B. Kaufmann, Dr. W. Reibel, Dr. K. Schanz: *Finely particulated aluminium and zirconium containing antiperspirant suspensions with improved activity and process for their preparation*, EP19990110455 vom 29.05. **1999**.
- [62] G. D. L. Schreiner, C. Kemball: “*Adsorption of vapors on metal oxides. I. Areas of the adsorbents*”, *Transactions of the Faraday Society* (**1953**), 49 190-4.
- [63] Yu. Belekopytov, K. Kholyavenko, S. V. Gerei. L. V., Pisarzhevskii: “*An infrared study of the surface properties of Metal oxides. 2. The interaction of ammonia with the surface of iron(III) oxide , zinc oxide , molybdenum(VI) oxide , and vanadium(V) oxide.*” *Journal of Catalysis* (**1979**), 60(1), 1-7.
- [64] Turbeville, Wayne; Yap, Nora; Cai, Yeping; Ladebeck, Jurgen: “*Process for sulfur adsorption using copper-containing catalyst.*”, (Süd-Chemie Inc., USA).U.S. Pat. Appl. 2007 Publ. (2007), US 2007034552 A1 20070215.

- [65] Byong Sung Kwak Young Seek Yoon Jin Hong Kim Il Su Kim Keun Seob Choi Jin Hwan Bang Ki Won Jun Hyung Tae Kim Seung Moon Kim
“Desulfurizing Agent for Removing Organic Sulfur Compounds, Preparation Method thereof and Method for Removing Organic Sulfur Compounds“ IPC8 Class: AC10G2904FI USPC Class: 208246.
- [66] Maurer; Gerald L: *“Method of reducing malodor using metal complex “* United States Patent 5,534,249, July 9, **1996**.
- [67] Harkness, John B. L.; Doctor, Richard D.; Livengood, C. David: *“Enhancing double-alkali and lime/limestone flue-gas-desulfurization chemistries to promote NOx removal.“* Proc.-Symp. Flue Gas Desulfurization, 10th, **1986**, Vol. 1), 7/85-7/91.
- [68] K. Wisotzki, R. Zeekorn, D. Natvarlarl: *“Deodorising compsn. for cosmetic or household goods - contg. zinc salt of ricinoleic acid, ethoxylated long chain fatty alcohol and tert. Amine“* DE 40 14 055, Publication Date 11.07.**1991**.
- [69] S. Rudolph-Linke: *“Zinksalze von Fett- und Carbonsäuren als geruchslöschende Verbindungen“*, Dissertation der Gerhard-Mercator-Universität-Gesamthochschule Duisburg, Juli **1997**.
- [70] Peter Greven Fett-Chemie GmbH & Co.KG: *„Metallseifen, Tabelle der chemischen Daten“*; Januar **2009**.
- [71] Dennert Poraver GmbH, Informationsmaterial, Rev 1.
- [72] Süd-Chemie AG, Sicherheitsdatenblatt zu Tonsil EX 1221 (II), Version 1, Stand 19.04.2005.
- [73] Miroslav Kovačević, Andrej Gartner, Milko Novi: *“Determination of bisphosphonates by ion chromatography–inductively coupled plasma mass spectrometry“*, Journal of Chromatography A, Volume 1039, Issues 1-2, 11 June **2004**, Pages 77-82.
- [74] Sicherheitsdatenblatt, Rizinolsäure, Sigma-Aldrich.
- [75] C. Sudbrake, B. Müller, H. Vahrenkamp: *„Hexakis(alcohol)zinc complexes“*, Eur. J. Inorg. Chem.**1999**, 2009-2012.
- [76] M. Shu, R. Walz, B. Wu, J. Seebacher, H. Vahrenkamp: *“New Bis (mercaptoimidazolyl)(pyrazolyl)borate Ligands and Their Zinc Complex Chemistry“*, Eur. J. Inorg. Chem.**2003**, 2502-2512.
- [77] Erwin Riedel: *„Anorganische Chemie“*, 4. Auflage, Verlag Walter de Gruyter, Berlin **1999**.

- [78] S. J. Plimpton: „*Fast Parallel Algorithmus for Short-Range Molecular Dynamics*“ J. Comp. Phys. **1995**, 117, 1-19.
- [79] Accelrys Inc.; 2002

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Gordon Thie
Geburtstag- und ort: 06.06.1975, Hattingen
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung:

7/1986 - 7/1991 Wolfgang-Borchert-Realschule in Hattingen
8/1991 - 8/1994 Besuch der Berufsfachschule TBS1 in Bochum und
Berufsausbildung zum Chemisch-techn.-Assistenten mit
Erwerb der Fachhochschulreife.

Wehrdienst:

10/1994 - 10/1995 Wehrdienst in der General-Weber-Kaserne in Höxter.

Studium:

10/1995 - 2/2004 Studium an der Universität Gesamthochschule Essen.
Abschluss: Diplom-Chemiker (DII); Diplomarbeit: „Aufbau
eines QSAR-Modells zur Kontaktwinkelvorhersage von
Mikroemulsionen“.

Promotion:

5/2004 - 1/2010 Thema: „Entwicklung und Untersuchung grenzflächen-
aktiver Zinkrizinoleat-Komplexe zur Adsorption von
Schadstoffen aus der Gasphase“.

Berufstätigkeit:

6/2002 - 4/2004 Studentische Hilfskraft am Lehrstuhl für Physikalische
Chemie der Universität Gesamthochschule Essen.
4/2004 - 2/2005 Freier Mitarbeiter der Fa. Alcove Molecular Dynamics
GmbH.
4/2005 - 4/2006 Stipendium der Firma Alcove Molecular Dynamics GmbH
Seit 4/2006 Angestellter der Fa. CAM-D Technologies GmbH in
Essen.

Veröffentlichungsliste

Schulz, Sarah G.; Thie, Gordon; Kuhn, Hubert; Müller, Felix; Peggau, Jörg.

„Interaction of surfactants and nanostructured surfaces“;

Comunicaciones presentadas a las Jornadas del Comité Español de la Detergencia (2005), 35, 237-244.

Kuhn, Hubert; Müller, Felix; Peggau, Jörg; Richter, Nicole; Thie, Gordon.

“Production of microemulsions for increasing the dynamic wetting effect of cleansers for tiles and plates”;

Ger. Offen. (2005), DE 102004010152 A1 20050915.

Kuhn, Hubert; Müller, Felix; Peggau, Jörg; Thie, Gordon

“Solid odor absorbing agent consisting of anodic oxide layers comprising an active agent”;

Eur. Pat. Appl. (2006), EP 1707223 A1.

Kuhn, Hubert; Thie, Gordon

“Surface-active metal complexes with organic carboxylic and phosphonic acids as cosmetic adsorbents for decontamination and deodorization”;

Ger. Offen. (2009), DE 102008010774 A1 20090625.

Kuhn, Hubert; Thie, Gordon.

“Preparation of surface active metal complexes on substrates for the adsorption of contaminants”;

Ger. Offen. (2009), DE 102008010775 A1 20090625.

Sohling, Ulrich; Ruf, Friedrich; Kuhn, Herbert; Thie, Gordon

“Solid odor adsorbent based on zinc ricin oleates and related compounds”;

Eur. Pat. Appl. (2009), EP 2108446 A1 20091014.

Sohling, Ulrich; Ruf, Friedrich; Kuhn, Hubert; Thie, Gordon.

„Odour adsorbers containing layered silicate, based on zinc ricinoleates and related compounds”;

PCT Int. Appl. (2009), WO 2009124706 A2 20091015.

Sohling, Ulrich; Ruf, Friedrich; Kuhn, Hubert; Thie, Gordon

“Layered silicate containing odor adsorbents on the basis of zinc ricinoleates and uses”;

Ger. Offen. (2009), DE 102008017796 A1 20091015.

Sohling, Ulrich; Ruf, Friedrich; Thie, Gordon

“Solid odour adsorbers based on zinc ricinoleates and related compounds.”;

PCT Int. Appl. (2009), WO 2009124750 A1 20091015.

Vortragsliste

10. November 2004 „Entwicklung neuer Tenside zur Enthftung von Kontamination nano- und mikrostrukturierten Fliesen“;
Zweites WING-Statusseminar „Grenzflchenhaftung in technischen Systemen“.
3. Mai 2005 “Development of New Nanostructure Pollutant Adsorbers with Advanced Molecular Modelling Techniques.”;
19. Darmstädter Molecular-Modelling-Workshop in Erlangen

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich bei der Ausarbeitung der beigefügten Dissertation „Entwicklung und Untersuchung grenzflächenaktiver Zinkkrizinoleat-Komplexe zur Adsorption von Schadstoffen aus der Gasphase“ keine andere als die in der Arbeit angegebenen Mittel benutzt habe und das wörtlich übernommene Ausführungen als solche gekennzeichnet sind. Weiterhin versichere ich, dass die Arbeit in dieser oder ähnlicher Form noch bei keiner anderen Universität eingereicht wurde.

Essen, im Januar 2010 (Gordon Thie)