



Gülara Krieger

# Ultradünne Filme und Membranen aus Koordinationspolymeren und ihr Stofftransportverhalten

---

**disserta**  
Verlag

**Krieger, Gülara: Ultradünne Filme und Membranen aus Koordinationspolymeren und ihr Stofftransportverhalten, Hamburg, disserta Verlag, 2017**

Buch-ISBN: 978-3-95935-360-1

PDF-eBook-ISBN: 978-3-95935-361-8

Druck/Herstellung: disserta Verlag, Hamburg, 2017

Covermotiv: © Gülara Krieger

**Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek:**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

---

Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist ohne Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Dies gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Bearbeitung in elektronischen Systemen.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Die Informationen in diesem Werk wurden mit Sorgfalt erarbeitet. Dennoch können Fehler nicht vollständig ausgeschlossen werden und die Diplomica Verlag GmbH, die Autoren oder Übersetzer übernehmen keine juristische Verantwortung oder irgendeine Haftung für evtl. verbliebene fehlerhafte Angaben und deren Folgen.

Alle Rechte vorbehalten

© disserta Verlag, Imprint der Diplomica Verlag GmbH  
Hermannstal 119k, 22119 Hamburg  
<http://www.disserta-verlag.de>, Hamburg 2017  
Printed in Germany

# Ultradünne Filme und Membranen aus Koordinationspolymeren und ihr Stofftransportverhalten

## INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität zu Köln



vorgelegt von

**Gülara Krieger**

aus Baku

Köln 2016

Berichterstatter: Prof. Dr. B. Tieke

Prof. Dr. U. Deiters

Tag der mündlichen Prüfung: 12.07.2016

*So eine Arbeit wird eigentlich nie fertig, man muss sie für fertig  
erklären, wenn man nach der Zeit und den Umständen das  
Möglichste getan hat.*

*(Johann Wolfgang von Goethe)*

*In Liebe und Dankbarkeit  
meiner Familie gewidmet*

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich nochmals allen, die mir geholfen haben, diese Arbeit zu bewerkstelligen, einen großen Dank aussprechen.

Ganz besonders möchte ich mich bei meinem Doktorvater Herrn *Prof. Dr. Bernd Tieke* für die Überlassung des interessanten Themas, das in mich gesetzte Vertrauen, seine unermüdliche Diskussionsbereitschaft und die uneingeschränkte Unterstützung während der vergangenen Jahre bedanken. Ohne die zahlreichen, wertvollen und kritischen "Freitags"-Diskussionen wäre die vorliegende Dissertation in dieser Form nie zustande gekommen.

Mein ausdrücklicher Dank gebührt darüber hinaus Herrn *Prof. Dr. Klaus Meerholz*, dass er nach der Pensionierung meines Doktorvaters mich in seinem Arbeitskreis herzlich aufgenommen hat und sich auch mit meinem Thema umgehend befasst hatte.

Für die bereitwillige Übernahme der Berichterstattung danke ich sehr herzlich Herrn *Prof. Dr. Ulrich K. Deiters*. Des Weiteren bin ich Herrn *Prof. Dr. Axel Klein* für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes und Herrn *Dr. Helge Klemmer* für die Übernahme des Amtes des Schriftführers bei meiner Disputation sehr dankbar.

Frau *Ruth Bruker* danke ich sehr für die Durchführung zahlreicher EDX-Messungen sowie für die Aufnahme der REM-Bilder.

*Dipl. Ing. Peter Müller* und *Dipl. Ing. Holger Barz* danke ich sehr herzlich für unzählige Reparaturen und die erfolgreiche Inbetriebnahme der Messgeräte.

Herrn *Dr. Andreas Hübner*, Sulzer Chemtech GmbH, Neunkirchen, danke ich für die Überlassung der Trägermembran und Herrn *Dr. Matthias Ott* und Frau *Dr. Stefanie Wald* vom IFAM in Bremen für die Plasmabehandlung der Membranen.

Frau *Dr. Kristina Hoffmann* gilt mein herzlichster Dank für die Einarbeitung in das Thema und die Methoden.

Frau *Patricia Bach* möchte ich für die zahlreichen GPC-Messungen danken.

Bei den Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt der Physikalischen Chemie und Glasbläsern bedanke ich mich recht herzlich für viele Reparaturarbeiten im Laborbereich. Ohne ihre Hilfe wäre die Durchführung vieler Experimente nicht möglich gewesen.

Meinen Spezialpraktikanten *Özgül Yildiz*, *Burhan Gültekin* und *Delalé Korkut* danke ich für die gute Zusammenarbeit und ihr Interesse an meinem Forschungsthema. Frau *Özgül Yildiz* danke ich ferner für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Bei meinen Arbeitskollegen aus ehemaligem Arbeitskreis Tieke, insbesondere Frau *Dr. Irina Welterlich*, Frau *Dr. Katharina Zhang*, Frau *Sara Sahm*, Herrn *Dr. Kalie Cheng* und Herrn *Dr. Haichang Zhang* bedanke ich mich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die vielen fachlichen Gespräche. Frau *Dr. Katharina Zhang* danke ich außerdem für das Lesen und Korrigieren dieser Arbeit bzw. Teile davon und Herrn *Dr. Kalie Cheng* möchte ich für die Anfertigung einiger Abbildungen danken.

Mein Dank gilt außerdem allen Mitarbeitern des Arbeitskreises Meerholz für die freundliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe. Besonders erwähnen möchte ich Frau *Dr. Heike Klesper*, Herrn *Maxim Kempf* und Frau *Jennifer Emara*, die mich in den letzten Monaten meiner Tätigkeit an der Uni sehr unterstützt haben und für mich immer ein offenes Ohr hatten.

Meinen Freunden *Viktoria Totchilovski*, *Nadezda Aronzon* und *Alexander Kats*, ohne die Arbeit und Forschung nur halb so viel Spaß machen würde, möchte ich an dieser Stelle meine Dankbarkeit aussprechen. *Viktoria Totchilovski* danke ich außerdem für die kritische Durchsicht des Manuskripts.

Für die Hilfsbereitschaft beim Formatieren der vorliegenden Arbeit bin ich Herrn *Thomas Strauch* sehr dankbar.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt mein großer Dank für die Finanzierung dieser Arbeit im Rahmen des Projekts TI 219/14-1.

Vom ganzen Herzen möchte ich mich bei meinem Ehemann *Jürgen Krieger* und meinem Sohn *David* für ihre grenzenlose Geduld und liebevolle Unterstützung bedanken. Ein besonders großer Dank geht auch an meine Eltern *Inna Hamidova* und *Tamerlan Hamidov* sowie an meine Schwester *Inara Hamidova*, die mich immer, und in jeder Hinsicht, unterstützt haben, für mich da sind und den festen Punkt in meinem Leben bilden. Bei meinen Eltern und Schwiegereltern *Tamara* und *Igor Krieger* bedanke ich mich außerdem ganz herzlich für die liebevolle Mitbetreuung meines Sohnes während der vergangenen Jahre.

## Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Herstellung und Charakterisierung neuer ultradünner Filme und Trennmembranen aus Koordinationspolymeren für die selektive Stofftrennung unter Diffusions- und Elektrodialysebedingungen.

Der erste Teil der Arbeit behandelt die Synthese und Charakterisierung neuer polytopischer Liganden, die durch radikalische bzw. kontrollierte radikalische Copolymerisation hergestellt wurden. Die polytopischen Liganden bestehen aus **Poly-NIPAM** bzw. **Polystyrol** mit ligandenhaltigen **TPY**- bzw. **BIP**-Gruppen in den Seitenketten. Die Fähigkeit der Liganden zur Komplexbildung mit divalenten Metallionen wie  $Zn^{2+}$  und  $Cu^{2+}$  wurde zuerst mit Hilfe der UV/Vis-Titration in Lösung nachgewiesen. Des Weiteren gelang es unter Ausnutzung koordinativer Wechselwirkungen zwischen Metallionen und Ligandenmolekülen ultradünne Filme aus Koordinationspolymernetzwerken mittels Schicht-für-Schicht-Adsorption auf festen Substraten aufzubauen. Der Multischichtaufbau wurde außerdem mit Hilfe der Quarzmikrowaage untersucht. UV/Vis-spektroskopisch sowie durch QCM-Messungen konnte gezeigt werden, dass die Metallionen mit wässriger  $Na_2SO_4$ -Lösung aus den Filmen ausgewaschen und durch erneutes Eintauchen in die Metallsalzlösung wieder eingebaut werden.

Im zweiten Teil der Arbeit wird die Herstellung und Charakterisierung der Koordinationspolymermembranen beschrieben. Sie wurden durch eine koordinative Schicht-für-Schicht-Adsorption von zweiwertigen Metallionen und polytopischen Liganden auf einer porösen PAN/PET-Trägermembran hergestellt. Der Transport verschiedener Alkali- und Erdalkalimetallchloride in wässriger und alkoholischer Lösung wurde unter Bedingungen der Diffusionsdialyse studiert. Es konnte gezeigt werden, dass bei allen untersuchten Trennmembranen ein größen- und ladungsselektiver Stofftransport erfolgte. Zn-**P2b**-Membran zeigte einen maximalen Trennfaktor  $\alpha(NaCl/BaCl_2)$  von 4,2. Außerdem zeigte sich, dass die Permeationsraten durch die Membran mit abnehmender Polarität des Lösungsmittels abnahmen. Zusätzliche Untersuchungen ergaben, dass auch der Transport ungeladener organischer Moleküle wie Naphthalin, Perylen und Pyren größenselektiv erfolgt. Für die Zn-**P2b**-Membran wurde ein maximaler Trennfaktor  $\alpha(Np/Pe)$  von 4,8 gefunden.



Der Transport wässriger Lösungen von  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wurde auch unter Elektrodialysebedingungen untersucht. Hierzu wurden kommerzielle Anionen- und Kationenaustauschermembranen mit den Koordinationspolymeren beschichtet. Mit allen untersuchten Membranen gelang eine Ionentrennung. Der höchste Trennfaktor  $\alpha(\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4)$  von 3,6 trat bei der Zn-**P2b**-Membran auf.

## Abstract

The present work is concerned with synthesis and characterization of ultrathin films and separation membranes from coordination polymers for selective material separation under diffusion and electro dialysis conditions.

The first part of the work deals with synthesis and characterization of new polytopic ligands, which are produced via free radical or controlled radical copolymerization. The polytopic ligands consist of **poly-NIPAM** or **polystyrene** with **TPY** or **BIP** ligands in the side chains. First, the ability of ligands to form complexes with divalent metal ions such as  $Zn^{2+}$  and  $Cu^{2+}$  was proven using UV/Vis-titration in solution. Furthermore, by utilizing coordinative interactions between metal ions and ligand groups, ultrathin films of coordination polymer networks were successfully built up on solid substrates by means of layer-by-layer adsorption. Moreover, the multilayer built-up was analyzed via the quartz crystal microbalance. UV/Vis spectroscopy and QCM measurements demonstrated that metal ions can be leached out from the films upon treatment with aqueous  $Na_2SO_4$  solution, and that the metal ions can be incorporated again upon immersion in the metal salt solution.

In the second part of the work the preparation and characterization of coordination polymer membranes is described. They were prepared through coordinative layer-by-layer adsorption of bivalent metal ions and polytopic ligands on a porous PAN/PET support membrane. The transport of various alkali and alkaline earth metal chlorides in aqueous and alcoholic solution was studied under conditions of diffusion dialysis. For all separation membranes a size- and charge-selective mass transfer could be demonstrated. The **Zn-P2b** membrane showed a maximum separation factor  $\alpha(NaCl/BaCl_2)$  of 3.8. It was also found that the permeation rates decreased with decreasing polarity of the solvent. Additional studies showed that the transport of uncharged organic molecules such as naphthalene, perylene and pyrene is also size-selective. For the **Zn-P2b** membrane, a maximum separation factor  $\alpha(Np/Pe)$  of 4.8 was found.

The transport of  $MgCl_2$ ,  $NaCl$ , and  $Na_2SO_4$  in aqueous solutions was also investigated under conditions of electro dialysis. For this purpose, commercial anion and cation exchange membrane were coated with coordination polymer multilayers. For all exami-

ned membranes ion separation was successful. The highest separation factor  $\alpha(\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4)$  of 3.6 was found for the Zn-**P2b** membrane.

## Abkürzungsverzeichnis

### A

Å	Angström
A	Membranfläche
AAM	Anionenaustauschermembran
Abb.	Abbildung
Abs.	Absorption
Abschn.	Abschnitt
ACN	Acetonitril
AIBN	$\alpha,\alpha'$ -Azobisisobutyronitril
$A_{\max}$	Absorptionsmaximum
a.u.	arbitrary units

### B

bzw.	beziehungsweise
$B_i$	Beweglichkeit einer Teilchensorte $i$
BIP	2,6-Bis(1-methyl-1 <i>H</i> -benzo[ <i>d</i> ]imidazol-2-yl)pyridin
<u>bs</u>	breites Singulett

### C

°C	Grad Celsius
c	Konzentration
cm	Zentimeter
$\text{cm}^{-1}$	Wellenzahl

### D

d.h.	das heißt
$D_i$	Diffusionskoeffizient einer Teilchensorte $i$
DCM	Dichlormethan
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
d	Dicke der Membran
<u>d</u>	Dublett

dd Dublett von Dublett

## E

E Extinktion

EtOH Ethanol

e Elementarladung

## F

F Faraday-Konstante

$\Delta f$  Frequenzänderung

## G

G Geometriefaktor

g Gramm

GPC Gelpermeationschromatographie

Gew.-% Gewichtsprozent

## H

h Stunde

$H_i$  Henry-Koeffizient einer Teilchensorte  $i$

HPLC Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (*high performance liquid chromatography*)

## I

$i$  Stromdichte

ITO Indiumzinnoxid

## J

$J_i$  Fluss einer Komponente  $i$

$J_w$  Wasserfluss

## K

KAM Kationenaustauschermembran

kg Kilogramm

kV Kilovolt

## L

ℓ Länge

L Liter

LM Lösungsmittel

## M

µm Mikrometer

mm Millimeter

*m* Masse

m Meter

m Multiplett

MeOH Methanol

MgSO<sub>4</sub> Magnesiumsulfat

mg Milligramm

min Minute

mL Milliliter

mmol Millimol

mol-% Mol-Prozent

M molar

$M_n$  Zahlenmittel des Molekulargewichts

$M_w$  Gewichtsmittel des Molekulargewichts

MHz Megahertz

## N

N<sub>2</sub> Stickstoff

NaCl Natriumchlorid

NaHCO<sub>3</sub> Natriumhydrogencarbonat

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Natriumsulfat

NIPAM *N*-Isopropylacrylamid

ng Nanogramm

nm Nanometer

Np	Naphthalin
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie ( <i>nuclear magnetic resonance</i> )
Nr.	Nummer
$N_v$	Gesamtvolumenfluss
<b><u>Q</u></b>	
OAc	Acetat
<b><u>P</u></b>	
PAA	Polyacrylsäure
PAH	Polyallylaminhydrochlorid
PAN	Polyacrylnitril
PDADMA	Polydimethylallylammoniumchlorid
PEI	Polyethylenimin
PET	Polyethylenterephthalat
PSS	Polystyrolsulfonat Natrium-Salz
PVS	Polyvinylsulfonat
PE	Polyelektrolyt
Pe	Perylen
Pd	Palladium
PD	Polydispersität
PF <sub>6</sub>	Hexafluorophosphat
ppm	10 <sup>-6</sup> ( <i>parts per million</i> )
$\Delta p$	Druckdifferenz
p	Druck
$P_i$	Permeabilität
$P_R$	Permeationsrate
Py	Pyren
<b><u>Q</u></b>	
QCM	Quarzmikrowaage ( <i>quartz crystal microbalance</i> )
<b><u>R</u></b>	
RAFT	RAFT-Polymerisation ( <i>reversible addition fragmentation chain transfer</i> )

r	Radius
R	Rückhalt
R	Gaskonstante
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur

## **S**

s	Sekunde
S	Selektivität
<u>s</u>	Singulett

## **T**

t	Zeit
$t_i$	Transportkennwert
Tab.	Tabelle
TEA	Triethylamin
THF	Tetrahydrofuran
T	Temperatur
TPY	2,2':6,2"-Terpyridin
TFES	Trifluoressigsäure

## **U**

UV/Vis	Ultraviolett-Visible
--------	----------------------

## **V**

V	Volumen
$V_0$	Anfangsvolumen
v/v	Volumenverhältnis

## **Z**

z	Wertigkeit
z.B.	zum Beispiel



$\alpha$	Trennfaktor
$\delta$	Deformationsschwingung
$\varepsilon$	Dielektrizitätskonstante
$\Lambda$	Leitfähigkeit
$\Lambda_{\text{mol}}$	molare Leitfähigkeit
$\mu_i$	chemisches Potential einer Komponente $i$
$\eta$	dynamische Viskosität
$\pi$	Osmotischer Druck
$\rho$	Ladungsdichte
$\tau_i$	Überföhrungszahl einer Teilchensorte $i$
$\psi$	Permselektivität

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretischer Teil</b> .....	<b>4</b>
2.1	Membranen.....	4
2.1.1	Definition .....	4
2.1.2	Historischer Exkurs.....	4
2.1.3	Klassifizierung von Membranen .....	5
2.1.4	Phaseninversionsprozess.....	8
2.1.5	Membrantrennverfahren .....	9
2.1.5.1	Porenmodell .....	10
2.1.5.2	Lösungs-Diffusions-Modell .....	11
2.1.6	Dialyse.....	14
2.1.7	Elektrodialyse .....	15
2.1.7.1	Ionenaustauschermembranen.....	16
2.1.7.2	Stofftransport.....	18
2.2	Radikalische Polymerisation .....	19
2.2.1	Freie radikalische Polymerisation .....	19
2.2.2	Kontrollierte radikalische Polymerisation .....	21
2.3	Supramolekulare Chemie .....	23
2.3.1	Bipyridin- und Terpyridin-Metall-Komplexe .....	23
2.3.2	Benzimidazolyl- und Benzothiazolylpyridin-Metall-Komplexe .....	27
2.4	Ultradünne Filme.....	30
2.4.1	Quarzmikrowaage .....	36
<b>3</b>	<b>Zielsetzung</b> .....	<b>39</b>
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b> .....	<b>41</b>
4.1	Verwendete Monomere.....	41
4.2	Darstellung und Charakterisierung von Copolymeren.....	43
4.2.1	Bestimmung der Copolymerzusammensetzung .....	45
4.2.2	Komplexbildungseigenschaften .....	49
4.2.2.1	Komplexbildung des Comonomers M1 mit Zinkacetat .....	50
4.2.2.2	Komplexbildung des Styrol-TPY-Copolymers P2a mit Zinkacetat....	51
4.2.2.3	Komplexbildung des Comonomers M1 und NIPAM mit Zinkacetat ..	52
4.2.2.4	Komplexbildung des NIPAM-TPY-Copolymers P1b mit Zinkacetat..	54

4.2.2.5	Komplexbildung des NIPAM-BIP-Copolymers P3b mit Kupfer(II)chlorid .....	55
4.2.2.6	Komplexbildung des Styrol-BIP-Copolymers P4a mit Kupfer(II)chlorid .....	57
4.2.2.7	Komplexbildung des Styrol-BIP-nonylacrylat Copolymers P5 mit Kupfer(II)chlorid .....	58
4.3	Herstellung und Charakterisierung von Koordinationspolymerfilmen .....	59
4.3.1	Multischichten aus P1a und Zink- oder Kobaltacetat .....	60
4.3.2	Multischichten aus P1b und Zink- oder Kobaltacetat .....	63
4.3.3	Multischichten aus P2a und Zink- oder Kobaltacetat .....	64
4.3.4	Multischichten aus P2b und Zinkacetat .....	65
4.3.5	Multischichten aus P3a und Zink- oder Kupfer(II)chlorid .....	66
4.3.6	Multischichten aus P3b und Zink- oder Kupfer(II)chlorid .....	68
4.3.7	Multischichten aus P4a und Zink- oder Kupfer(II)chlorid .....	69
4.3.8	Multischichten aus P4b und Zinkchlorid .....	71
4.3.9	Multischichten aus P5 und Zink- oder Kupfer(II)chlorid .....	72
4.4	De- und Rekompexierung der Zinkionen in Koordinationspolymer- filmen .....	73
4.4.1	Entfernung der Zinkionen aus einem Zn-P1a-Film mit Wasser .....	75
4.4.2	Entfernung der Zinkionen aus einem Zn-P1a-Film mit Natriumsulfat und Rekompexierung mit Zinkacetat .....	76
4.4.3	Entfernung der Zinkionen aus einem Zn-P2b-Film mit Wasser .....	77
4.4.4	Entfernung der Zinkionen aus einem Zn-P2b-Film mit Natriumsulfat und Rekompexierung mit Zinkacetat .....	78
4.5	QCM-Untersuchungen .....	79
4.5.1	QCM-Untersuchungen mit P1a und Zinkacetat .....	81
4.5.1.1	Entfernung der Zinkionen aus einem Zn-P1a-Film mit Wasser und Natriumsulfat .....	83
4.5.1.2	Rekompexierung des Zn-P1a-Fims mit Zinkacetat .....	84
4.5.2	QCM-Untersuchungen mit P2b und Zinkacetat .....	85
4.5.2.1	Entfernung der Zinkionen aus einem Zn-P2b-Film mit Wasser und Natriumsulfat .....	87
4.5.2.2	Rekompexierung des Zn-P2b-Fims mit Zinkacetat .....	88
4.5.3	QCM-Untersuchungen zur Herstellung von Zn-P3a-Filmen .....	89
4.5.4	QCM-Untersuchungen zur Herstellung von Zn-P4b-Filmen .....	91

4.6	Herstellung der Koordinationspolymere Membranen und ihre Charakterisierung unter Dialysebedingungen .....	92
4.6.1	Permeation von Alkali- und Erdalkalimetallchloriden durch Koordinationspolymere Membranen.....	94
4.6.1.1	Ionenpermeation durch Zn-P1a-Membranen .....	94
4.6.1.2	Ionenpermeation durch Zn-P2a-Membranen .....	97
4.6.1.3	Ionenpermeation durch Zn-P2b-Membranen .....	99
4.6.1.4	Ionenpermeation durch Zn-P3a-Membranen .....	101
4.6.1.5	Ionenpermeation durch Zn-P4b-Membranen .....	102
4.6.1.6	Ionenpermeation durch Zn-P5-Membranen .....	104
4.6.2	Permeation von Alkalimetallsalzen mit verschiedenen Anionen durch Koordinationspolymere Membranen.....	105
4.6.3	REM-Aufnahmen der Koordinationspolymere Membranen .....	107
4.6.3.1	REM-Aufnahmen der beschichteten Zn-P1a-Membranen.....	107
4.6.3.2	REM-Aufnahmen der beschichteten Zn-P2b-Membranen.....	108
4.6.3.3	REM-Aufnahmen der beschichteten Zn-P3a-Membranen.....	108
4.6.3.4	REM-Aufnahmen der beschichteten Zn-P4b-Membranen.....	109
4.7	Permeation alkoholischer Salzlösungen .....	110
4.7.1	Permeation durch Zn-P1a-Membran .....	111
4.7.2	Permeation durch Zn-P2b-Membran .....	113
4.7.3	Permeation durch Zn-P4b-Membran .....	115
4.8	Permeation von organischen Molekülen .....	118
4.8.1	Permeation durch Koordinationspolymere Membranen.....	119
4.9	Herstellung von Koordinationspolymere Membranen für die Elektrodialyse und ihre Charakterisierung.....	122
4.9.1	Elektrodialyse mit Kaliumpermanganat .....	122
4.9.2	Einfluss der Spannung auf die Dauer der Elektrodialyse.....	124
4.9.3	Elektrodialyse durch Zn-P1a-Membranen .....	125
4.9.3.1	Permeation von Natrium- bzw. Magnesiumchlorid durch Zn-P1a-Membran .....	126
4.9.3.2	Permeation von Natriumchlorid bzw. -sulfat durch Zn-P1a-Membran .....	128
4.9.4	Elektrodialyse durch Zn-P2b-Membranen .....	129

4.9.4.1	Permeation von Natrium- bzw. Magnesiumchlorid durch Zn-P2b-Membran .....	130
4.9.4.2	Permeation von Natriumchlorid bzw. -sulfat durch Zn-P2b-Membran .....	132
4.9.5	Elektrodialyse durch Zn-P4b-Membranen .....	133
4.9.5.1	Permeation von Natrium- bzw. Magnesiumchlorid durch Zn-P4b-Membran .....	133
4.9.5.2	Permeation von Natriumchlorid bzw. -sulfat durch Zn-P4b-Membran .....	134
<b>5</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>137</b>
5.1	Verwendete Chemikalien .....	137
5.2	Synthesen .....	139
5.2.1	Synthese von 4'-Vinyl-2,2':6'2"-terpyridin .....	139
5.2.2	Synthese von Poly[(4'-vinyl-2,2':6'2"-terpyridin)-co-NIPAM] P1a (10:1) <sup>138</sup> .....	143
5.2.3	Synthese von Poly[(4'-vinyl-2,2':6'2"-terpyridin)-co-NIPAM] P1b (20:1) <sup>138</sup> .....	144
5.2.4	Synthese von Poly[(4'-vinyl-2,2':6'2"-terpyridin)-co-Styrol] P2a (10:1) <sup>138</sup> .....	144
5.2.5	Synthese von Poly[(4'-vinyl-2,2':6'2"-terpyridin)-co-Styrol] P2b (20:1) <sup>138</sup> .....	145
5.2.6	Synthese von 2,6-bis((1-methyl-1 <i>H</i> -benzo[ <i>d</i> ]imidazol-2-yl)pyridin-4- yloxy)methacrylat .....	146
5.2.7	Synthese von Poly[(2,6-bis((1-methyl-1 <i>H</i> -benzo[ <i>d</i> ]imidazol-2-yl)pyridin- 4-yloxy)methacrylat)-co-NIPAM] P3a (10:1) <sup>137</sup> .....	148
5.2.8	Synthese von Poly[(2,6-bis((1-methyl-1 <i>H</i> -benzo[ <i>d</i> ]imidazol-2-yl)pyridin- 4-yloxy)methacrylat)-co-NIPAM] P3b (20:1) <sup>138</sup> .....	149
5.2.9	Synthese von Poly[(2,6-bis((1-methyl-1 <i>H</i> -benzo[ <i>d</i> ]imidazol-2-yl)pyridin- 4-yloxy)methacrylat)-co-Styrol] P4a (10:1) <sup>138</sup> .....	150
5.2.10	Synthese von Poly[(2,6-bis((1-methyl-1 <i>H</i> -benzo[ <i>d</i> ]imidazol-2-yl)pyridin- 4-yloxy)methacrylat)-co-Styrol] P4b (20:1) <sup>138</sup> .....	151
5.2.11	Synthese von 9-(2,6-bis(1-methyl-1 <i>H</i> -benzo[ <i>d</i> ]imidazol-2-yl)pyridin-4- yloxy)nonylacrylat .....	152