

1. Allgemeiner Teil	1
1.1 Einleitung	1
1.2 Aufgabenstellung	4
1.3 Modifizierung von Kieselgelen	6
2. Modifizierung von Kieselgelen durch ionisch gebundene Formazane	8
2.1 Darstellung formazanbeladener Kieselgele	8
2.1.1 Modifizierung des Kieselgels durch Silylierungsreaktion mit γ -Aminopropyltrimethoxy-silan	10
2.1.1.1 Bestimmung der Oberflächenbeladung der Aminophase	11
2.1.2 Darstellung der quaternären Ammoniumphase Si-Q	12
2.1.3 Bestimmung der Oberflächenkonzentration an gebundenen Amino- und quaternären Ammoniumgruppen durch Titration	12
2.1.4 Sorption der Formazane Fm an den stark basischen Ionenaustauscher Si-Q	15
2.2 Belegungsgrad der chelatbildenden Ionenaustauscher Si-QFm	16
2.3 Beständigkeit der Ionenaustauscher Si-QFm	17
2.4 Sorption der Metallionen Pd ^{II} , Pt ^{IV} und Ag ^I	19
2.5 Sorption von Silber unter dynamischen Bedingungen	24
2.5.1 Vergleichende Untersuchung der Modifizierungsstufen Si-OH, Si-NH ₂ , Si-Q, Si-QFm	24
2.6 Anreicherung und Trennung des Silbers mit Si-QF35	29
2.7 Struktur der Ag- und Pd-Gehalte des formazanmodifizierten Kieselgels	31

2.7.1	Diskussion der IR-spektroskopischen Ergebnisse	33
2.7.2	Vergleich der IR-Absorptionsbanden der Palladiumchelate freier und immobilisierter Formazane	35
2.7.3	Koordination von Silber	38
2.7.4	Zur Kinetik der Metallsorption	41
3.	Modifizierung von Kieselgel durch kovalente Bindung von (2H)-Tetrazoliums Salzen und Dithizonen	42
3.1	Fixierung des Dithizons durch Reaktion mit einer immobilisierten Diazoniumgruppe	45
3.1.1	Darstellung der Aminophase (Si-NH ₂)	49
3.1.2	Umsetzung des Amins Si-NH ₂ mit p-Nitrobenzoylchlorid zum p-Nitrobenzamid	49
3.1.2.1	Das IR-Spektrum des immobilisierten p-Nitrobenzamids	50
3.1.3	Reduktion des immobilisierten p-Nitrobenzamids zum p-Aminobenzamid	51
3.1.3.1	Das IR-Spektrum des immobilisierten p-Aminobenzamids	52
3.1.4	Diazotierung des immobilisierten aromatischen Amins	54
3.1.5	Reaktion des immobilisierten Diazoniumkations mit Dithizon zum dithizonmodifizierten Kieselgel Si-Dz	54
3.1.6	Strukturaufklärung des Si-Dz	58
3.1.6.1	Das ¹³ C-NMR-Festkörperspektrum des Si-Dz	59
3.1.6.2	Das IR-Spektrum des immobilisierten Dithizons	61
3.1.7	Zusammenfassung	62
3.2	Modifizierung mit Dithizon durch Reaktion des Dithizons mit Halogenmethylphenylverbindungen	63

3.2.1 Versuch der Darstellung des Trimethoxy- silyl-(3-phenyl-methylthio-1,5-diphenyl- formazans)	65
3.3 Modifizierung mit Dithizon durch Reaktion von Dehydrodithizon mit Halogenmethyl- verbindungen und nachfolgender Reduktion	66
3.3.1 Darstellung der Modellverbindungen	68
3.3.1.1 Darstellung des Phenylmethylthio-2,3- diphenyl-2H-tetrazoliumsalses	68
3.1.2 Struktur des Tetrazoliumsalses	71
3.3.1.2.1 Das Massenspektrum des Tetrazolium- salses	72
3.3.1.2.2 Das IR-Spektrum des Tetrazoliumsalses	77
3.3.1.2.3 Das NMR-Spektrum des Tetrazoliumsalses	78
3.3.1.3 Reduktion des Tetrazoliumsalses zum S- Benzyldithizon	79
3.3.1.3.1 Das Massenspektrum des S-Benzyldithi- zons	80
3.3.1.4 Zum Isomerieverhalten des S-Benzyldithi- zons	82
3.3.1.4.1 Das IR-Spektrum des S-Benzyldithizons	86
3.3.1.4.2 Das UV-Spektrum des S-Benzyldithizons	87
3.3.1.4.3 Die ¹ H- und ¹³ C-NMR-Spektren des S-Benzyldithizons	89
3.3.1.5 Oxidationsprodukte des S-Benzyldithizons	91
3.3.1.6 Strukturauflärung des 2-Phenylazo-4,5- diphenyl-1,3,4-thiadiazolins	93
3.3.1.6.1 Das IR-Spektrum des Thiadiazolins	94
3.3.1.6.2 Das ¹ H-NMR-Spektrum des Thiadiazolins	95
3.3.1.6.3 Das Massenspektrum des Thiadiazolins	95
3.3.2 Versuch zur Darstellung von Trimethoxy- silyl-(5-phenyl-methylthio-1,5-diphenyl- 2H-tetrazoliumchlorid)	97
3.3.3 Immobilisierung des Dithizons durch stufen- weise Modifizierung des Kieselgels	99

3.3.3.1	Modifizierung des Kieselgels mit (p-Chlormethylphenyl)-trimethoxy- silan zur Benzylchlorid-Phase (Si-B)	100
3.3.3.2	Umsetzung des Si-B mit Dehydrodithizon zum stark basischer Austauscher Si-TD	104
3.3.3.3	Reduktion des immobilisierten Tetra- zoliumsalzes Si-TD zum Formazan Si-Du	106
3.3.4	Die IR-Spektren der modifizierten Kiesel- gele Si-B, Si-TD und Si-Du	108
3.3.5	Zusammenfassung	112
3.4	Verteilungskoeffizienten der Kieselgele Si-TD, Si-Dz und Si-Du für Edelmetalle und Cu	113
4.	Chromatographische Anwendungen der modifizier- ten Kieselgele	119
4.1	Einsatz des stark basischen Anionenaustau- schers Si-Td für die hochdruckflüssigchro- matographische Trennung von aromatischen Sulfonsäuren	119
5.	Zusammenfassung	127
6.	Experimenteller Teil	133
7.	Verzeichnis der Abbildungen	151
7.1	Anhang	154
8.	Verzeichnis der Tabellen	160
9.	Literaturverzeichnis	162