

**Untersuchungen zur Sorption von
Schwermetallionen
an Aluminiumoxid aus wässriger Lösung**

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Dirk Judat

aus Essen

Düsseldorf

2004

Gedruckt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen-
Fakultät der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf.

Referent: Prof. Dr. E. Baumgarten

Korreferent: Prof. Dr. A. Mewis

Tag der mündlichen Prüfung: 12.01.2004

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1996 bis Oktober 2003 im Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie I der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Baumgarten angefertigt.

Ich danke Herrn Prof. Dr. E. Baumgarten für seine vielen Anregungen und seine ständige Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. K. Kleinermanns möchte ich für die Arbeitsmöglichkeiten in seinem Institut danken.

Herrn Prof. Dr. A. Mewis möchte ich meinen Dank aussprechen für die freundliche Übernahme der Korreferates.

Ebenso gilt mein Dank den Mitarbeitern des Institutes für Physikalische Chemie und Elektrochemie, sowie allen Kollegen, die mich bei der Durchführung der Arbeit unterstützt haben.

Desweiteren danke ich der Firma Condea für die Überlassung des Trägermaterials.

Weiterhin bedanke ich mich bei der Bayer AG für die Unterstützung bei der Charakterisierung der verwendeten Trägermaterialien.

Meinen lieben

Eltern

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Problemstellung	1
1.1	Einleitung	1
1.2	Problemstellung	1
2.	Theoretische Grundlagen	4
2.1	Grundlagen der Adsorption	4
2.1.1	Adsorptionsmodelle	5
2.1.1.1	Henrysche Adsorptionsisotherme	6
2.1.1.2	Langmuirsche Adsorptionsisotherme	6
2.1.1.3	Freundlichsche Adsorptionsisotherme	8
2.1.1.4	BET-Adsorptionsisotherme	9
2.1.2	Oberflächenkomplexierung	10
2.1.2.1	Hydratisierte Oxidoberflächen/Adsorption von H^+/OH^-	13
2.1.2.2	Elektrische Ladungen auf der Oberfläche	16
2.1.2.3	Klassische elektrische Doppelschicht Modelle	17
2.1.2.4	Korrektur der Oberflächenkomplexbildungskonstanten unter Berücksichtigung der Oberflächenladungen	20
2.1.3	Oberflächenkomplexierungsmodelle (SCMs)	21
2.1.3.1	Constant Capacitance Modell	21
2.1.3.2	Diffuse Layer Modell	22
2.1.3.3	Triple Layer Modell	23
2.1.3.4	Four Layer Modell	25
2.1.3.5	Modelle ohne mikroskopische Ladungstrennung	26
2.1.4	Adsorptionskinetik	26
2.2	Eigenschaften des Trägermaterials	28
2.2.1	Struktur der Aluminiumoxide- und hydroxide	28
2.2.2	Das System $Al(III)/H_2O$	31
2.2.3	Kinetik der Auflösung von Oxiden	33
2.3	Meßtechnische Grundlagen	36
2.3.1	Atomabsorptionsspektrometrie	36
2.3.1.1	Primärlichtquelle	37
2.3.1.2	Atomisierungstechnik	38

2.3.1.3	Analysestörungen	39
2.3.1.4	Untergrundkompensation	40
2.3.1.5	Spektrale Zerlegung, Strahlungsmessung, elektronische Meßwertverarbeitung	41
2.3.1.6	Methode der Eichung	41
2.3.2	pH-Wert-Bestimmung	42
2.3.2.1	pH-Skalen	43
2.3.2.2	pH-Meßkette	43
2.3.2.3	Eichung von pH-Metern	45
2.3.2.4	Fehlerquellen bei pH-Messungen	45
2.3.3	Charakterisierung der verwendeten Trägermaterialien	46
2.3.3.1	BET-Oberflächen-Bestimmung	46
2.3.3.2	Quecksilberporosimetrie	46
2.3.3.3	Volumenbestimmung in He (Wahre Dichte)	47
2.3.3.4	XRD/Röntgendiffraktogramme	48
3.	Experimenteller Teil	50
3.1	Verwendete Substanzen	50
3.1.1	Grundchemikalien	50
3.1.2	Verwendete Aluminiumoxide	50
3.1.2.1	Herstellung der Aluminiumoxide	50
3.2	Charakterisierung des Adsorbens	51
3.3	Untersuchung der Lösungen	52
3.3.1.	pH-Messung	52
3.3.2.	Atomabsorptions-Spektrometrie	52
3.3.2.1	Bestimmung der Metallionenkonzentration mittels AAS	52
3.3.3	Meßgenauigkeit/Fehlerbetrachtung	56
3.4	Versuchsdurchführung	56
3.4.1	Kinetische Untersuchungen	56
3.4.2	Desorptionsmessungen	57
3.4.3	Löslichkeit der Aluminiumoxide	57
3.4.4	Ionenstärke-Abhängigkeit	58
3.4.5	Adsorbensmenge	58
3.4.6	Calcinierungstemperatur	59

3.4.7	Kombinationsmessungen	60
3.4.8	Pb-Messungen	60
3.5	Voruntersuchungen	60
3.5.1	Untersuchungen zur Adsorption von Metallionen an Gefäßwänden	60
3.5.2	Untersuchungen zur Adsorption an Filtermaterialien	62
3.5.3	Reproduzierbarkeit	63
3.6	Verwendete Software/Hardware	64
4.	Meßergebnisse und Auswertung	65
4.1	Modellierung der Teilsysteme und des Gesamtsystems	65
4.1.1	System Kohlendioxid/Wasser	66
4.1.2	System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$	69
4.1.3	System $\text{Me}^{2+}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$	71
4.1.4	Modellkalkulationen	72
4.2	Charakterisierung der Aluminiumoxide	77
4.2.1	Puralox SCCa-25/190	77
4.2.2	Calcinierte Aluminiumoxide	78
4.2.2.1	XRD/Röntgendiffraktogramme	78
4.2.2.2	BET-Oberfläche	82
4.2.2.3	Porenvolumen/Porendurchmesser	83
4.2.2.4	Dichte	85
4.2.2.5	Calcinierungsdauer	86
4.3	Das $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ -System	87
4.4	Das $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ -System	91
4.5	Das $\text{Me}^{2+}/\text{H}_2\text{O}$ -System	98
4.6	Das $\text{Me}^{2+}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ -System	101
4.6.1	Kinetische Untersuchungen zur Gleichgewichtseinstellung	101
4.6.2	Desorptionsuntersuchungen	102
4.6.3	Einfluß der Säure/Base-Menge	104
4.6.4	Einfluß der Oxid-Menge	109
4.6.5	Adsorptionsisothermen	119
4.6.6	Einfluß des Trägermaterials auf die Adsorptions/Fällungs- Reaktionen	121
4.6.6.1	Gleiche Aluminiumoxidoberfläche pro Liter Lösung	122

4.6.6.2	Gleiche Aluminiumoxideinwaage pro Liter Lösung	127
4.7	Das $\text{Me}^{n+}/\text{Me}^{m+}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ -System	130
4.8	Einfluß der Ionenstärke	133
5.	Zusammenfassung	136
	Literaturverzeichnis	142
	Anhang	153
	A) Charakterisierung der Feststoffstrukturen	
	B) Messwerte	

Verzeichnis der verwendeten Symbole

a	Suspensionsdichte / gl^{-1}
a_{H}	Aktivität der Wasserstoffionen / mol/l
A	Extinktion bzw. Oberfläche / für die Oberfläche: m^2
Al_2O_3 -Menge	eingesetzte Al_2O_3 -Menge / g
c	Gleichgewichtskonzentration in der Lösung / mol/l
C	Kapazität / Farad m^{-2}
C_j	Oberflächenkonzentration / mol/m^2
d	Schichtdicke / cm
D	Diffusionskoeffizient cm^2/sec
e	Elementarladung eines Elektrons ($e=1,6021892 \cdot 10^{-19}$ C)
ϵ	Dielektrizitätskonstante / $\text{J}^{-1} \text{C}^2 \text{m}^{-1}$
F	Faraday Konstante ($F=9,64846 \cdot 10^4$ C/mol)
Γ	Oberflächenkonzentration / mol/m^2
G	freie Enthalpie / J
g	Gewichtungsfaktor
h	Plancksches Wirkungsquantum ($h=6,62618 \cdot 10^{-34}$ J/s)
γ	Aktivitätskoeffizient
I	Ionenstärke / mol/l
J	Fluß / $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$
k_{H}	Henrysche Konstante
k_{X}	Geschwindigkeitskonstante / für 1.Ordn.: sec^{-1}
k	Boltzmann-Konstante ($k=1,38066 \cdot 10^{-23}$ J/K)
K	Gleichgewichtskonstante
K_{W}	Ionenprodukt des Wassers
N_{a}	Avogadrosche Zahl ($6,02205 \cdot 10^{23}$ mol^{-1})
N_{s}	Oberflächenstellendichte / Stellen pro nm^2
$n(\text{Me})_{\text{ad}}$	adsorbierte Stoffmenge / mol
$n(\text{Me})_0$	Ausgangsstoffmenge an Metallkomponente / mol
$n(\text{Me})_{\text{gl}}$	Gleichgewichtsstoffmenge an Metallkomponente in Lösung / mol
ψ	elektrische Potential / V
p	Druck / Pa

VI

P_j	Wahrscheinlichkeit
pH	negativer dekadischer Logarithmus der Protonenaktivität
pH_{pzc}	pH-Wert bei dem die Oberflächenladung null ist
pzc	point of zero charge
Q	Oberflächenladung / mol/g
R	Gaskonstante ($R=8,31441 \text{ J/Kmol}$)
R_a	Auflösungsgeschwindigkeit / $\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$
r	Reaktionsgeschwindigkeit / M/s
S_g	Adsorbensoberfläche / m^2
S	spezifische Oberfläche / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
S_o	Oberflächenstellendichte / mol/m^2
σ	Oberflächenladungsdichte / C/m^2
T	Temperatur / K
t	Zeit / sec
U	Spannung / Volt
V	Volumen / Liter
x	Molenbruch
Z	Ladung
{}	Konzentration der Oberflächenspezies / mol/g
[]	Konzentration der gelösten Spezies / mol/l

1. Einleitung und Problemstellung

1.1 Einleitung

Die Adsorption von Metallionen an Oxiden in wässriger Lösung stellt einen grundlegenden Vorgang dar, der für viele Gebiete in der Chemie und Geochemie von entscheidender Bedeutung ist. Die große thematische Variationsbreite der in der Literaturliste genannten Journale zeigt, daß dieser Vorgang der Adsorption sowohl für die Umweltchemie, die Geochemie und die Biologie als auch für die Präparation von Katalysatoren von großer Wichtigkeit ist, charakterisiert durch eine Vielzahl von Veröffentlichungen in den vergangenen Jahren [1]. Dabei führten die verschiedenen Applikationen zu ganz unterschiedlichen Fragestellungen und somit zur Durchführung der Untersuchungen unter den verschiedensten experimentellen Bedingungen. Die im Rahmen dieser Arbeit ausgeführten Untersuchungen konzentrieren sich auf die bei der Katalysator-Präparation relevanten Bedingungen.

1.2 Problemstellung

Die Herstellungsverfahren heterogener Katalysatoren basieren bislang überwiegend auf empirisch entwickelten Verfahren [2]. Die für die Katalysatoreigenschaften maßgebenden

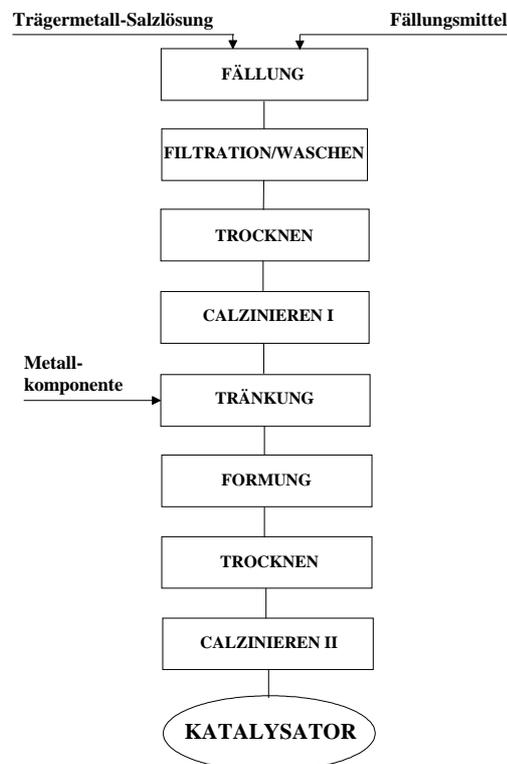


Abb.1: Herstellungsschema für Heterogenkatalysatoren

Einleitung und Problemstellung

Faktoren der Natur und Verteilung der aktiven Komponente in der porösen Matrix des Trägermaterials werden vor allem durch den Prozeß der Tränkung und durch die Eigenschaften des Trägers beeinflusst [3]. Die Tränkung ist der Prozeß, bei dem eine aktive Metallkomponente über ihr lösliches Salz auf das Trägermaterial aufgebracht wird. Um die Herstellung von Katalysatoren auf eine wissenschaftliche Basis zu stellen, ist ein tieferes Verständnis dieses Tränkungsprozesses, insbesondere unter Berücksichtigung der Trägermaterialeigenschaften, nötig.

Im Rahmen der hier vorgestellten Arbeit sollen daher die chemischen Abläufe bei der Gleichgewichts-Sorption von Metallionen auf einem Oxid-Träger in wässriger Lösung untersucht und modelliert werden.

Dabei stellt sich vor allem die Frage, welche chemischen Prozesse bei der Sorption ablaufen. Im untersuchten System Metallionen/amphoterer Aluminiumoxid in wässriger Lösung sind

- Adsorptionsreaktionen
- Fällungsprozesse
- Mitfällungsprozesse

möglich.

Dieser Sorptionsprozess wird in seiner Gesamtheit durch ein chemisch-mechanistisches Modell auf der Basis der möglichen Reaktionen an der Oxidoberfläche und in der Lösung beschrieben. Die Gleichgewichtskonstanten der im Modell implementierten Einzelreaktionen werden mit Hilfe von Optimierungsmethoden ermittelt. Dabei gehen

- die Gleichgewichtskonzentration der Metallionen der aktiven Metallkomponente
- die Gleichgewichtskonzentration der Metallionen des löslichen Trägers
- der Gleichgewichts-pH-Wert in der Lösung,

die mit Hilfe der Atomabsorptionsspektrometrie und der pH-Meßtechnik bestimmt werden, als abhängige Variablen ebenso in das Modell ein, wie die unabhängigen Variablen

Einleitung und Problemstellung

- Oxidmenge
- Oxidoberfläche (BET)
- Ausgangskonzentration an Metallionen-Komponente
- Zugegebene Säure/Base-Menge
- Ionenstärke
- Volumen an Lösung und Gasphase.

Da diese Einflußgrößen nicht unabhängig voneinander untersucht werden können, wurde in der vorgelegten Arbeit besonderer Wert auf eine möglichst breite Datenbasis als Grundlage für die Modellierung gelegt. Somit ist es letztendlich möglich, aus den Ausgangsdaten die Gleichgewichtssorption am Träger für die untersuchten Systeme zu berechnen.

Aufgrund ihrer vielseitigen Einsetzbarkeit und damit großen industriellen Bedeutung werden als Trägermaterialien verschiedene Aluminiumoxide eingesetzt. Als Metallionenkomponente werden Nickel und Kupfer wegen ihrer Wichtigkeit insbesondere für Hydrierungsreaktionen und das in der Katalyse seltener anzutreffende Blei, das z.B. für die oxidative Kupplung von Methan verwendet wird, gewählt.

Der Einfluß der Trägermenge auf die Sorption wird an einem handelsüblichen Al_2O_3 , das industriell als Träger verwendet wird, untersucht. Weitergehend wird der Einfluß der Calciniertemperatur bei der Herstellung des Aluminiumoxides auf deren resultierende Eigenschaften und auf das Sorptionsverhalten der Metallkomponenten Nickel und Kupfer an verschiedenen Al_2O_3 -Trägern aus eigener Herstellung untersucht.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen und Modellierungen sollen

- a) ein möglichst exaktes Verständnis der Sorptionsphänomene an oxidischen Oberflächen liefern und
- b) die Vorausberechnung der Gleichgewichtssorption der Metallkomponente an einem Aluminiumoxidträger ermöglichen.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Grundlagen der Adsorption

Die Adsorption ist ein zunächst empirisch gefundenes und seit Jahrhunderten genutztes Prinzip zur Trennung und Anreicherung chemischer Verbindungen auf der Grundlage ihrer Verteilung zwischen koexistierenden Phasen. Als Adsorption im engeren Sinn bezeichnet man die Anreicherung von Stoffen an der Oberfläche von Flüssigkeiten und vor allem an der von Festkörpern. Sie erfolgt durch Wechselwirkung der Oberflächenatome mit Atomen, Molekülen oder Ionen einer benachbarten flüssigen oder gasförmigen Phase.

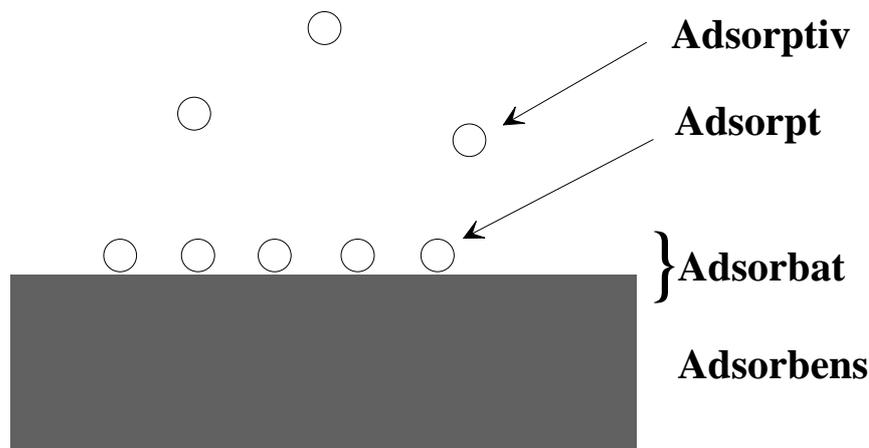


Abb2.: Grundbegriffe der Adsorption

Folgende Begriffe werden zur Beschreibung von Adsorptionsprozessen verwendet: Der adsorptionsaktive Feststoff wird als Adsorbens bezeichnet, während die Teilchen des zu adsorbierenden Stoffes Adsorptiv genannt werden. Ist das ursprünglich freie Teilchen auf der Oberfläche gebunden, dann heißt es Adsorpt. Der gemeinsame Adsorptionskomplex aus Adsorbens und Adsorpt ist das Adsorbat. Je nach Art der Bindung des Adsorbens spricht man von Physisorption, wenn nur van der Waals-Kräfte wirksam sind, und von Chemisorption, wenn die Bindung mehr chemischen Bindungskräften entspricht. Da sich Physisorption und Chemisorption in der Stärke der Bindung unterscheiden, unterscheiden sie sich auch in der Größe der Adsorptionswärme, die bei der Physisorption im Bereich von Kondensationsenthalpien liegt, während bei der Chemisorption die Adsorptionswärme in der Größenordnung von Reaktionsenthalpien liegt. Die adsorbierten Teilchen können in streng geometrischer, durch die Struktur der Adsorbensoberfläche bedingter Ordnung gebunden sein oder sich auf der Oberfläche statistisch verteilen.

Das Ausmaß sowie die Art der Adsorption hängen von verschiedenen Faktoren ab:

- von der chemischen Natur von Adsorptiv und Adsorbens
- von der Oberflächenstruktur (z.B. Flächenspezifität der Adsorption)
- vom Druck bzw. von der Konzentration des Adsorptivs
- von der Temperatur
- und von der Anwesenheit anderer Adsorptive

Die Anreicherung von Stoffen an Festkörperoberflächen und die daraus resultierende Beladung wird durch die Oberflächenkonzentration Γ als Quotient aus der adsorbierten Stoffmenge $M_{e_{ad}}$ und der Adsorbensoberfläche S_g ausgedrückt:

$$\Gamma = \frac{M_{e_{ad}}}{S_g} \quad (2.1)$$

Eindeutig beschreiben läßt sich jedes Adsorptionsgleichgewicht in einfachen Gas/Feststoff-Systemen durch die Größen Temperatur, Oberflächenkonzentration und Adsorptivkonzentration in der Lösung. Die experimentelle Bestimmung von Gleichgewichtsdaten und ihre mathematische Beschreibung erfolgt zweckmäßig als Abhängigkeit der Oberflächenkonzentration von der Adsorptivkonzentration bei konstanter Temperatur (Adsorptions-Isotherme). Die analytische Form einer solchen Adsorptionsisotherme wird durch die speziellen Eigenschaften des Adsorptionssystems definiert. Allerdings gibt es bisher keine universell anwendbare Isothermengleichung, mit der es möglich wäre, alle experimentell gefundenen Isothermenverläufe zu beschreiben. Daher gibt es gegenwärtig eine Reihe verschiedener Gleichungen, deren Anwendbarkeit von Fall zu Fall überprüft werden muss. Die vorgeschlagenen Isothermengleichungen basieren teilweise auf theoretischen Modellvorstellungen, andere Gleichungen wiederum sind von rein empirischer Natur [4].

2.1.1 Adsorptionsmodelle

Modelle sind Werkzeuge, die benutzt werden, um Phänomene in der Natur zu beschreiben. Im Bereich der Adsorptionsphänomene haben sich einige Modelle entwickelt, die in a) empirische Modelle und b) mechanistische Modelle unterteilt werden können. Alle diese Modelle beruhen auf mathematischen Ausdrücken, d.h. sie beschreiben die Adsorption quantitativ. Mechanistische Modelle basieren auf thermodynamischen Konzepten, welche dem Massenwirkungsgesetz, dem chemischen Gleichgewichtsprinzip und den Bedingungen der Massebilanz und der Elektroneutralität genügen. Ein empirisches Modell dagegen kann Parameter enthalten, welche keine chemische oder physikalische Bedeutung haben. Auch

Teile eines gegebenen mechanistischen Modells können als empirisch angesehen werden, wenn es Parameter enthält, die nicht definitiv ermittelt werden können oder physikochemische Korrelationen enthält, die auf unbewiesenen Annahmen basieren.

2.1.1.1 Henrysche Adsorptionsisotherme

Bei kleinen Belegungen von homogenen Oberflächen ohne Wechselwirkung der adsorbierten Teilchen untereinander gilt:

$$\Gamma = k_H c \quad (2.2)$$

mit Γ = Oberflächenkonzentration im Gleichgewicht

c = Gleichgewichtskonzentration in der Lösung

k_H = Henrysche Konstante

Die Gleichung ist der thermodynamisch geforderte Grenzfall des Isothermenverlaufs bei kleinen Konzentrationen $c \rightarrow 0$.

2.1.1.2 Langmuirsche Adsorptionsisotherme

Die erste quantitative Theorie der Adsorption stammt von I.Langmuir (1916). Sie basiert auf folgenden Annahmen:

1. Die feste Oberfläche enthält eine bestimmte Anzahl von Adsorptionsstellen.
2. Jede Adsorptionsstelle kann nur ein Molekel aufnehmen.
3. Die Adsorptionsenthalpie ist für alle Adsorptionsstellen gleich und hängt nicht von der Beladung ab.
4. Zwischen den adsorbierten Molekeln besteht keine Wechselwirkung.

Im Adsorptionsgleichgewicht ist die Geschwindigkeit der Adsorption neuer Moleküle gleich der Desorptionsgeschwindigkeit bereits adsorbierter Moleküle. Aus der Oberflächenreaktion



folgt im Gleichgewicht

$$\frac{d\{SA\}}{dt} = k_1 \{S\}[A] - k_{-1} \{SA\} = 0 \quad (2.4)$$

und

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = K = \frac{\{SA\}}{\{S\}[A]} \quad (2.5)$$

- mit $\{SA\}$ = Konzentration besetzter Stellen
 $\{S\}$ = Konzentration freier Stellen
 $[A]$ = Konzentration der Komponente A in Lösung
 k_1 = Geschwindigkeit der Hinreaktion
 k_{-1} = Geschwindigkeit der Rückreaktion
 K = Gleichgewichtskonstante

Aufgrund der Massenbilanzbedingung gilt für die Gesamtzahl Γ_{\max}

$$\Gamma_{\max} = \Gamma_o + \Gamma_A = \{S\} + \{SA\} \quad (2.6)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (2.6) in (2.4) erhält man letztendlich

$$\Gamma_A = \Gamma_{\max} \left(\frac{Kc}{1 + Kc} \right) \quad (2.7)$$

Abbildung 3 zeigt die generelle Form der Langmuir-Isotherme:

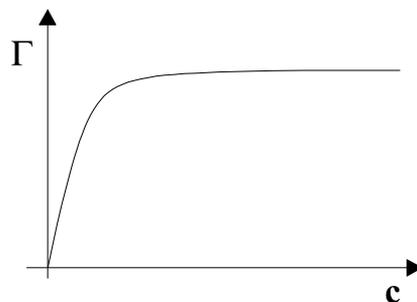


Abb.3: Langmuir-Adsorptions-Isotherme

K ist ein Maß für die Bindungsstärke, während Γ_{\max} mit der Monolagenbedeckung korrespondiert. Bei niedrigen Konzentrationen c ($Kc \ll 1$) geht die Langmuir-Isotherme in die Henrysche Isotherme über $\Gamma = \Gamma_{\max} Kc = k_{HC}$. Bei einer hohen Konzentration c ($Kc \gg 1$) resultiert ein Sättigungswert $\Gamma = \Gamma_{\max}$.

Da die Größen Γ_{\max} und K unabhängig voneinander bestimmt werden können (z.B. durch Kristallographie und kinetische Untersuchungen) sollte die Langmuir-Gleichung nicht als empirisch angesehen werden [5].

2.1.1.3 Freundlichsche Adsorptionsisotherme

Freundlich ist ein in Deutschland geborener Chemiker, der vor allem durch seine Arbeiten auf dem Gebiet der Kolloid- und Kapillar-Chemie bekannt wurde. Die von Freundlich häufig benutzte und nach ihm benannte empirische Gleichung ist nicht von ihm entwickelt worden. Sie ist schon 1859 von Boedeker zur Beschreibung von Adsorptionsphänomenen verwendet worden.

Abweichungen von der Langmuir-Isotherme lassen sich oft darauf zurückführen, daß die Annahme, alle Adsorptionsplätze seien äquivalent, nicht erfüllt ist. Freundlich geht davon aus, daß die Oberfläche des Adsorbens energetisch nicht homogen ist und sich aus verschieden stark adsorbierenden Adsorptionsstellen zusammensetzt. Es wird eine logarithmische Abnahme der Adsorptionseenthalpie mit steigender Adsorptionsdichte angenommen. Die Plätze mit der größten Adsorptionseenthalpie werden zuerst besetzt.

$$\Gamma = kc^{1/n} \quad (2.8)$$

Die Freundlich-Isotherme geht bei niedrigen Konzentrationen nicht in die Henrysche Gleichung über. Ein Sättigungsphänomen wie bei der Langmuir-Isotherme kann die Freundlich-Isotherme nicht beschreiben.

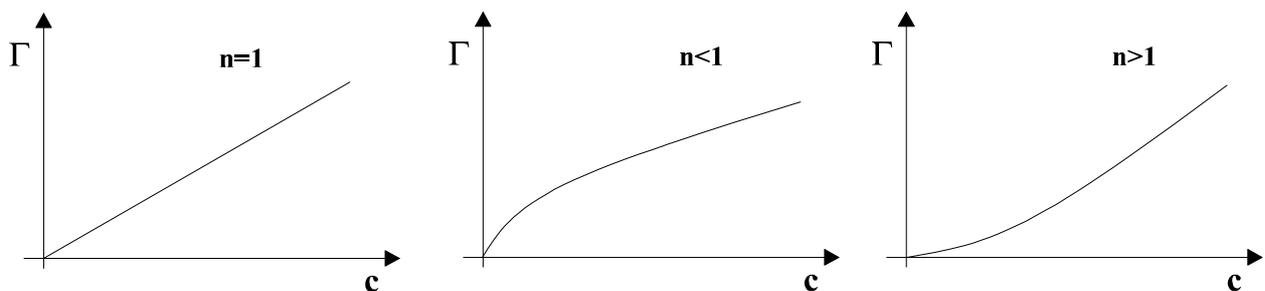


Abb.4: Freundlich-Adsorptions-Isotherme

Der Exponent n kann prinzipiell beliebige Werte annehmen, man findet aber vorwiegend Freundlichexponenten die kleiner als 1 sind. Bei $n=1$ geht die Gleichung in die Henrysche Adsorptionsisotherme über.

2.1.1.4 BET-Adsorptionsisotherme

S. Brunauer, P. Emmett und E.Teller entwickelten die sogenannte BET-Isotherme. Sie berücksichtigt im Gegensatz zur Langmuir-Isotherme, daß eine bereits adsorbierte Schicht als Substrat für weitere Adsorption dienen kann. In der Regel kommt dabei nur Physisorption in Frage. Die Isotherme wird somit bei hohem Γ keine Sättigung zeigen, sondern weiter ansteigen.

$$\Gamma = \frac{Bc\Gamma_o}{(c_s - c)[1 + (B-1)(c/c_s)]} \quad (2.9)$$

mit B = Konstante, Maß für die Adsorptionswärme

Γ = Oberflächenkonzentration in der ersten Adsorptionsschicht

c_s = Sättigungskonzentration des Adsorptivs

Die BET-Isotherme stellt sozusagen eine Verallgemeinerung der ideal lokalisierten Monoschichtbedeckung dar. Ausgangspunkt bildet die homogene Adsorptionsfläche, auf der die Molekel ohne gegenseitige Wechselwirkungen mit einer konstanten Adsorptionswärme adsorbiert werden. Jede in der ersten Schicht adsorbierte Molekel dient wieder als mögliches Adsorptionszentrum für eine Molekel in der zweiten Schicht und so fort. Über jedem Adsorptionsplatz auf der Oberfläche baut sich eine Säule an adsorbierten Molekeln auf, ohne daß diese Säulen untereinander in Wechselwirkung stehen. Dabei wird die Sorptionswärme in der zweiten oder höheren Schicht adsorbierter Molekel gleich der Kondensationswärme angenommen. Für kleine Konzentrationen c geht die BET-Isotherme in die Langmuir-Isotherme über.

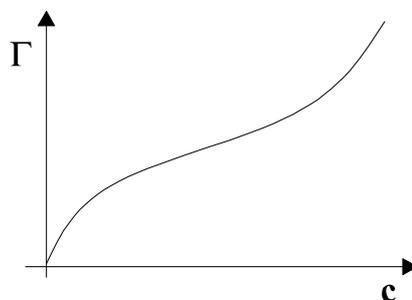


Abb.5: BET-Adsorptionsisotherme

2.1.2 Oberflächenkomplexierung

Um die Aufnahme von Metallionen auf Oberflächen quantitativ zu erfassen, sind sogenannte Oberflächenkomplexierungsmodelle (eng. SCM, surface complexation model) entwickelt worden. Wie der Name sagt, wird die Ionenadsorption als Komplexierungsreaktion analog der Komplexbildung in Lösung behandelt. Dabei nennt man molekulare Bausteine, die von festen Oberflächen in Lösungen hineinragen, oberflächenaktive, funktionelle Gruppen. Solange das Adsorbens, an das die funktionellen Gruppen gebunden sind, nicht zerfällt, bleiben diese durch eine konstante Distanz voneinander getrennt, ungeachtet dessen, wie verdünnt die Suspension ist.

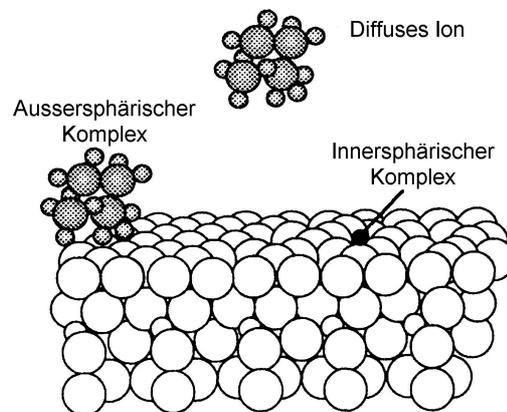


Abb.6: Die drei Mechanismen der Ionenadsorption [6]

Mit diesen oberflächenaktiven, funktionellen Gruppen treten die Spezies aus der Lösung in Wechselwirkung. Kommt es dabei zu einer Reaktion unter Ausbildung einer stabilen molekularen Bindung, so wird das Ergebnis als Oberflächenkomplex und die dazugehörige Reaktion als Oberflächenkomplexierung bezeichnet. Dabei kann zwischen sogenannten Außersphärischen und Innersphärischen Komplexen unterschieden werden. Bei Innersphärischen Komplexen agieren die Oberflächen-Hydroxyl-Gruppen des Aluminiumoxides in wässriger Lösung als σ -Donorliganden, welche die Elektronendichte an einem koordinierten Metallion erhöhen. Hierbei handelt es sich um eine spezifische Adsorption. Die Ionen verlieren zumindest einen Teil ihrer Hydrathülle und können sich so der Oberfläche stärker nähern als bei der unspezifischen Adsorption. Kein Wasser-Molekül befindet sich zwischen der funktionellen Oberflächengruppe und der gebundenen Spezies. Es werden

Adsorptionsdichten erreicht, die höher sind als solche, die die Oberflächenladung absättigen würden. Die spezifische Adsorption ist in allgemeinen unselektiv gegenüber der Ionenstärke und zeigt eine pH-Abhängigkeit ähnlich der der Hydrolyse des Adsorptivs. Die pH-Abhängigkeit ist gekennzeichnet durch niedrige Adsorptionsdichten bei kleinem pH-Wert, durch einen steilen Anstieg der Adsorption bei einem charakteristischen „adsorption edge“ und durch starke Adsorption bei pH-Werten über dem „adsorption edge“. Die Bindung zur Oberfläche ist ionarer oder kovalenter Natur, oder eine Kombination der beiden [7,8].

Außersphärische Komplexe bilden sich durch elektrostatische Bindungsmechanismen. Diese Anlagerungs-Oberflächenkomplexe sind generell weniger stabil als die o.g. Durchdringungs-Oberflächenkomplexe. Diese Adsorption ist stark von der Ionenstärke abhängig. Die adsorbierten Spezies behalten ihre Hydrathülle weitestgehend und nähern sich daher der Oberfläche nicht näher als der Radius des hydratisierten Ions es zulässt. Sie werden bei Adsorptionsdichten, welche nicht die der Oberflächenladungssättigung überschreiten, elektrostatisch an die Oberfläche gebunden [9]. Wenn ein gelöstes Ion keinen Komplex mit einer geladenen funktionellen Gruppe eingeht, sondern die Oberflächenladung nur in einem delokalisierten Sinn neutralisiert, spricht man von einem diffusen Ionenschwarm. Hierbei handelt es sich um eine unspezifische Adsorption.

Die folgenden Kriterien sind charakteristisch für alle Oberflächenkomplexierungsmodelle:

- a) Die Sorption findet an spezifischen Oberflächenkoordinationsstellen statt.
- b) Sorptionsreaktionen können durch das Massenwirkungsgesetz beschrieben werden.
- c) Durch Sorptions-Reaktionen (Oberflächenkomplexbildung) entstehen Oberflächenladungen.
- d) Der Effekt der Oberflächenladungen auf die Grenzflächengleichgewichte der Sorption (Ausmaß der Komplexbildung) wird durch die Anwendung eines Korrekturfaktors, der die elektrostatische Wechselwirkung gemäß der Elektrischen-Doppelschicht-Theorie berücksichtigt, Rechnung getragen.
- e) Die scheinbaren Bindungs-Konstanten für die Massenwirkungs-Gleichungen sind empirische Parameter, die über Aktivitätskoeffizienten der Grenzflächen-Spezies mit den thermodynamischen Konstanten verknüpft sind.

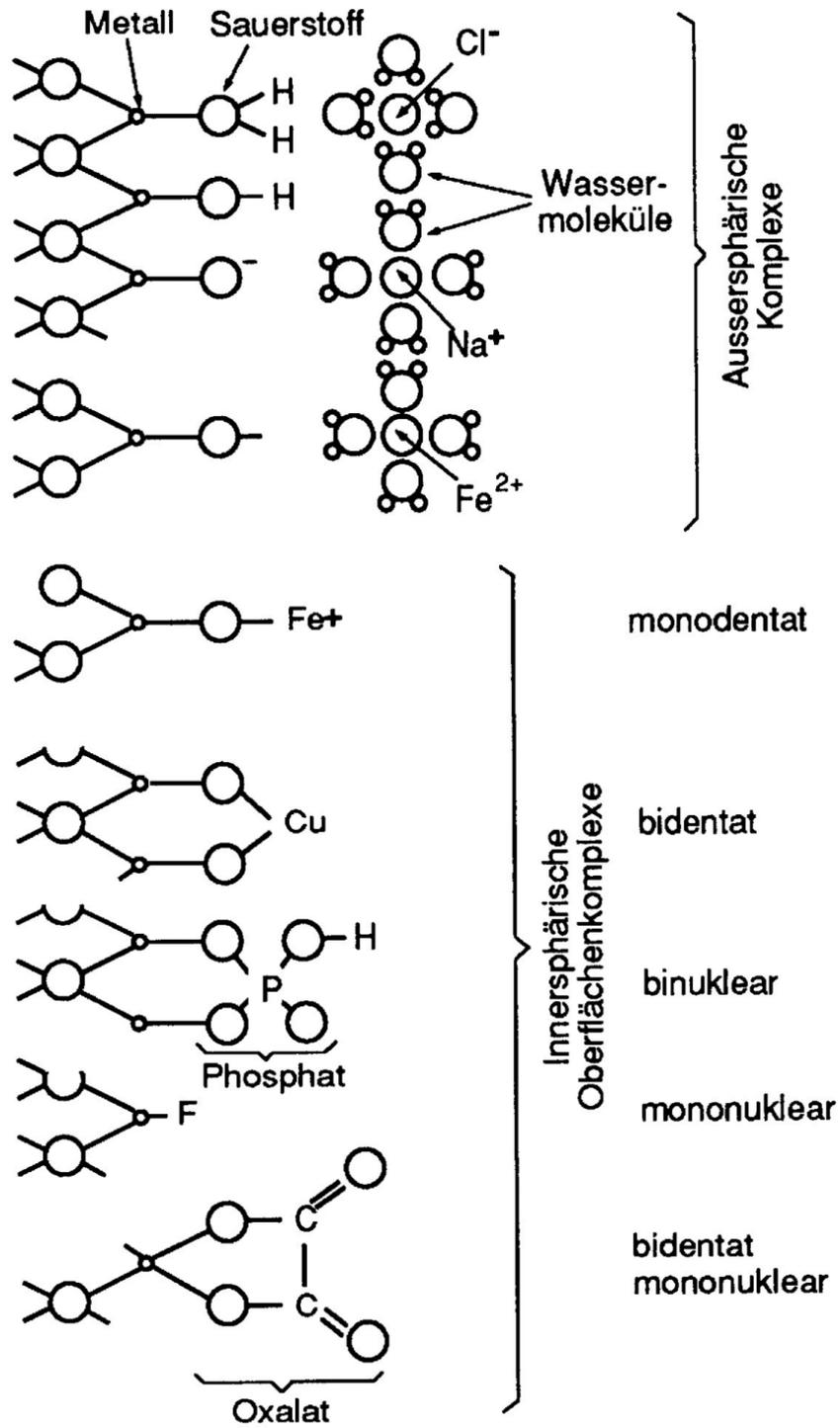
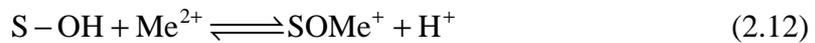


Abb.7: Schematische Darstellung der Bindung von Kationen und Anionen an einer wässrigen Oxidoberfläche [10]

Folgende Sorptionsgleichgewichte sind die wichtigsten Oberflächenkomplexierungs-
gleichgewichte in Oberflächenkomplexierungsmodellen (nach Stumm und Schindler [8]):

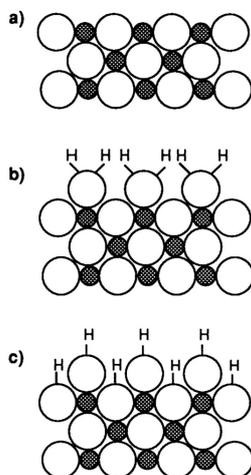


Unter SOH versteht man dabei die oberflächenständigen OH-Gruppen (S=Surface), welche für Oxide in wässrigem Medium die oberflächenaktiven, funktionellen Gruppen darstellen.

2.1.2.1 Hydratisierte Oxidoberflächen / Adsorption von H^+ , OH^-

In wässrigem Medium bilden Oxide hydratisierte Oberflächen. Dadurch entstehen oberflächenständige OH-Gruppen, an denen verschiedene chemische Reaktionen möglich sind. Die sich bildenden funktionellen Gruppen beinhalten dieselben Donor-Atome wie in den funktionellen Gruppen der entsprechenden gelösten Liganden. Die Oberflächenhydroxylgruppen haben ähnliche Eigenschaften wie die Hydroxyl-Gruppen in Wasser. Somit verhalten sich die deprotonierten Oberflächengruppen S-O^- wie Lewis-Basen. Daher wird die Sorption von Metallionen oft als konkurrierende Komplexbildung verstanden.

Die Anzahl der oberflächenständigen OH-Gruppen hängt mit der Struktur der Oxide zusammen. Typischerweise findet man zwischen 2 und 12 OH-Gruppen/ nm^2 . Bei gängigen spez. Oberflächen von 10-100 m^2/g ergibt sich eine Konzentration von $10^{-4} - 10^{-3}$ mol OH-Gruppen pro g Oxid.



Metallionen an der Oberfläche sind koordinativ nicht gesättigt, sodaß Wassermoleküle adsorbiert werden können. Durch Dissoziation eines Proton bilden sich OH-Gruppen, die die Oberfläche bedecken.

Abb.8: Schematische Darstellung der hydratisierten Oxidoberfläche [11]

Die oberflächenständigen OH-Gruppen sind amphoter, je nach pH-Wert reagieren sie als Säure oder Base. C.P.Huang und W.Stumm haben Al_2O_3 in H_2O als zweiprotonige Säure aufgefasst [12]:



$$\text{mit } K_{a1}^s = \frac{\{\text{SOH}\}[\text{H}^+]}{\{\text{SOH}_2^+\}} \exp\left(-\frac{F\psi}{RT}\right) \quad (2.16)$$



$$\text{mit } K_{a2}^s = \frac{\{\text{SO}^-\}[\text{H}^+]}{\{\text{SOH}\}} \exp\left(-\frac{F\psi}{RT}\right) \quad (2.18)$$

mit T = Temperatur

R = Gaskonstante

F = Faraday Konstante

ψ = Potential der Adsorptionsebene

SX = Oberflächenspezies (S =surface)

Dabei bezeichnet $\{\}$ die Konzentration der Oberflächenspezies in mol/g des adsorbierenden Feststoffes und $[\]$ die Konzentration der gelösten Adsorptiv-Spezies in mol/l, wobei im allgemeinen die Konzentrationen der gelösten Spezies klein gegenüber der Konzentration des Hintergrundelektrolyten sind. Dann können die Aktivitätskoeffizienten auf der Basis des konstanten Ionenmedium-Referenzzustandes der wässrigen Phase gleich 1 gesetzt werden. Manchmal werden die Konzentrationen der Oberflächenspezies auch als Oberflächendichte $[\text{mol}/\text{m}^2]$ oder in denselben Einheiten wie die Konzentration der gelösten Spezies $[\text{mol}/\text{l}]$ angegeben. Die Umrechnungen lassen sich bei Kenntniss der spezifischen Oberfläche S $[\text{m}^2/\text{g}]$ bzw. der Menge an Oxid M $[\text{g}/\text{l}]$ leicht durchführen.

Der exponentielle Term $\exp(F\psi/RT)$ repräsentiert die elektrostatische Energie, die aufgewendet werden muß, um die geladene Spezies H^+ aus der Lösung an die Adsorptionsebene, welche das Potential ψ besitzt, zu bringen [13].

Die Massebilanz für die Oberflächenhydroxylgruppen ist die folgende [13]:

$$[\text{SOH}]_{\text{Total}} = [\text{SOH}_2^+] + [\text{SOH}] + [\text{SO}^-] \quad (2.19)$$

Theoretische Grundlagen

Aus der totalen Anzahl der reaktiven funktionellen Oberflächengruppen errechnet man die Oberflächenstellendichte N_s , die in Stellen pro nm^2 angegeben wird.

$$[\text{SOH}]_{\text{Total}} = \frac{S a 10^{18}}{N_a} N_s \quad (2.20)$$

mit S = spezifische Oberfläche / m^2g^{-1}

a = Suspensionsdichte / gl^{-1}

N_a = Avogadrosche Zahl

Sie ist ein wichtiger Parameter in den Oberflächenkomplexierungsmodellen. Es gibt verschiedene Methoden, wie z.B. die Potentiometrische Titration [14,15,16], den Tritium-Austausch [17,18] oder kristallographische Methoden [8], um N_s zu ermitteln. James und Parks (1982) haben diverse Methoden zur N_s -Bestimmung an verschiedenen Oxid-Mineralien durchgeführt und verglichen [19]. Abhängig von der Methode erhält man Oberflächenstellendichten, die sich um eine Größenordnung unterscheiden. Die kleinsten Werte erhält man aus den kristallographischen Berechnungen, während die größten Werte aus dem Tritium-Austausch-Verfahren erhalten werden. Die Unsicherheit im Wert für die Oberflächenstellendichte stellt ein großes Problem in der Anwendung von Oberflächenkomplexierungsmodellen dar. Weitere Untersuchungen sind nötig, um die geeignetste Bestimmungsmethode zu ermitteln. Eine internationale Einigung auf eine Standardmethodik für Oberflächenkomplexierungsmodelle ist zu empfehlen.

Die Oberflächen-Ladungsbilanz stellt sich wie folgt dar:

$$\sigma_{\text{ober}} = B([\text{SOH}_2^+] - [\text{SO}^-]) \quad (2.21)$$

Unter σ_{ober} versteht man die Oberflächenladungsdichte in $[\text{C}/\text{m}^2]$. Mit Hilfe der Konstanten B werden die Oberflächenladungen von mol/l in C/m^2 umgerechnet.

Der Zusammenhang zwischen Oberflächenladung und Oberflächenpotential hängt von den unterschiedlichen Modellen der sich vor der Oberfläche in Lösung ausbildenden elektrischen Doppelschicht ab, die im folgenden näher betrachtet werden.

2.1.2.2 Elektrische Ladungen auf Oberflächen [6],[10]

Eine elektrische Ladung auf einer Oberfläche kann im Prinzip durch zwei Vorgänge verursacht werden:

- a) Isomorphe Substitution im Kristallgitter
- b) Chemische Reaktionen an der Oberfläche

Im ersten Fall ist die Ladung strukturbedingt. Die Substitution eines Si^{4+} durch ein Al^{3+} in einem Silikatgerüst z.B. bewirkt eine negative Ladung unabhängig von der Zusammensetzung der Lösung. Im zweiten Fall tragen sowohl Säure/Base- als auch Adsorptions-Reaktionen zur Oberflächenladung bei (siehe Gleichungen 2.10 bis 2.14).

So ergeben sich positive bzw. negative Oberflächenladungen. Die Ladung ist abhängig von der Zusammensetzung der Lösung und den an der Oberfläche ablaufenden Reaktionen.

Die gesamte Nettoteilchenladungsdichte eines Oxides setzt sich zusammen aus vier Arten von Oberflächenladungen:

$$\sigma_g = \sigma_p + \sigma_H + \sigma_{DK} + \sigma_{AK} \quad (2.22)$$

mit σ = Oberflächenladungsdichte / Cm^{-2}

- a) permanente Ladung σ_p durch isomorphen Ersatz
- b) Nettoprotonenladung $\sigma_H = q_H - q_{OH}$ ist die Differenz zwischen den Molen Hydronium-Ionen (H^+) und den Molen Hydroxid-Ionen, die von oberflächenaktiven funktionellen Gruppen komplexiert werden.
- c) Ladung σ_{DK} der Durchdringungskomplexe
- d) Ladung σ_{AK} der Anlagerungskomplexe

Diese Summe wird im allgemeinen nicht Null sein. Um die Elektroneutralität zu gewährleisten wird sich daher in der Nähe der elektrisch geladenen Oberfläche in der Lösung eine Gegenladung aufbauen. Die resultierende, sogenannte elektrische Doppelschicht wird von vielen Modellen im Bezug auf den Zusammenhang von Ladung und Potential beschrieben. Die Wassermoleküle orientieren sich entsprechend der Dipolladung. Die Ladung σ_g wird in der Lösung durch die Ladung der Gegenionen σ_D ausgeglichen.

$$\sigma_g + \sigma_D = 0 \quad (2.23)$$

Von besonderem Interesse ist der Bezugszustand der neutralen Grenzfläche. Als Referenzzustand für Modelle, die geladene Grenzflächen annehmen, dient die elektrisch neutrale Grenzfläche. In diesem Zusammenhang gibt es verschiedene Definitionen. Am sogenannten point of zero charge (pzc), ist die Oberflächenladung null, d.h. die Summe aus negativen und positiven Ladungen ist null. In diesem Fall fällt die elektrostatische Abstoßung der Partikel weg. Der pH-Wert für diesen Fall, bei dem $\sigma_o=0$ ist, heißt pH_{pzc} . Der ausschließlich aus der Wechselwirkung von Hydronium-Ionen und Hydroxyl-Ionen resultierende point of zero charge heißt auch Isoelektrischer Punkt. Basierend auf der Netto-Protonen-Ladung gibt es für den Fall, daß nur Protonen als bindende Spezies angenommen werden, den point of zero net proton charge pH_{pznpc} . Für ihn gilt $\sigma_{\text{H}} = 0$. Am point of zero salt effect (pzse) gilt $\delta\sigma_{\text{H}}/\delta I = 0$. Die Ladung auf der Oberfläche ist hier unabhängig von einer Konzentrationsänderung des inerten Hintergrundelektrolyten.

2.1.2.3 Klassische elektrische Doppelschicht Modelle

Diverse Modelle beschreiben die Trennung von Ladungen in der elektrischen Doppelschicht und die daraus resultierende elektrische Potentialdifferenz an der Oberfläche/Wasser Grenzfläche. Diese Modelle basieren auf Untersuchungen an den Systemen Hg-Tropfenelektrode/Elektrolyt und AgI-Elektrode/Elektrolyt.

Beim Modell der konstanten Kapazität wird nach Helmholtz angenommen, daß sich die Ionen mit einer der Oberflächenladung entgegengesetzten Ladung in einer starren Schicht in einem bestimmten Abstand von der Oberfläche befinden. Wie im Plattenkondensator wird eine lineare Beziehung von Potential und Oberflächenladung angenommen.

$$\sigma_o = C \psi_o \quad (2.24)$$

mit ψ_o = elektrisches Potential der Oberfläche / V

C = Kapazität der Doppelschicht / Farad m^{-2}

σ_o = Ladung der Oberfläche / C m^{-2}

Die lösungsseitige Schicht stimmt mit den Ladungsschwerpunkten der solvatisierten Überschüßionen überein. Der Schichtabstand entspricht also dem halben Durchmesser dieser solvatisierten Überschüßionen. Die Ebene der Überschüßionen wird als äußere Helmholtz-Fläche bezeichnet. Zwischen dieser Fläche und der Elektrode besteht ein ladungsfreier Raum,

Theoretische Grundlagen

wenn man die ionalen Überschußladungen als Punktladungen annimmt. Der Potentialübergang zwischen Elektrode und äußerer Helmholtz-Fläche ist linear.

Das Gouy-Chapman Modell dagegen beschreibt die Verteilung der Gegenionen in einem diffusen Schwarm vor der geladenen, planaren Oberfläche. Dies resultiert aus der Berücksichtigung der thermischen Bewegung, welche eine Auflösung der starren Struktur der Gegenionen bewirkt. Die gesamte Gegenionenladung ist als dissoziierte Ladung σ_D gegeben. Das Elektroneutralitätsprinzip ergibt $\sigma_o + \sigma_D = 0$. Die Ladung σ_D für symmetrische Elektrolyte mit Ionen der Ladung z bei 25 °C leitet sich aus der Poisson-Boltzmann Gleichung ab als:

$$\sigma_D = -0,1174\sqrt{I} \sinh \frac{ze\psi_o}{2kT} \quad (2.25)$$

mit ψ_o = elektrisches Potential der Oberfläche

I = Ionenstärke

e = Elementarladung

T = Temperatur

k = Boltzmann-Konstante

Das Potential steigt mit dem Abstand von der planaren Grenzfläche exponentiell an und nähert sich asymptotisch dem Bezugs-Wert im Lösungs-Inneren.

Diese Theorie ist von Stern (1924) und Graham (1947) insofern erweitert worden, daß der erste, der Oberfläche nächste Teil der Doppelschicht wiederum als starr betrachtet werden kann. Da Stern das Modell auf Basis der Quecksilbertropfen-Elektrode entwickelte, wird die auf der Oberfläche angenommene Ladung σ_o durch Elektronen verursacht. Daran schließt sich die innere Helmholtzfläche an. Sie ist durch die Schwerpunkte der durch spezifische, chemische oder elektrostatische Wechselwirkung gebundenen Ionen gegeben. Ihr Potential ist ψ_β . Daran schließt sich wiederum die aus der Gouy-Chapman Theorie bekannte diffuse Doppelschicht an. Die innerste Fläche der diffusen Doppelschicht wird äußere Helmholtzschicht genannt. Ihr Potential ist ψ_D . Die sich ausbildenden Kapazitäten werden C_{Stern} für den Kondensator „Oberfläche-innere Helmholtzschicht“ und C_2 für den Kondensator „innere Helmholtzschicht-äußere Helmholtzschicht“ genannt. Dabei wird zwischen dem einfachen Stern-Modell und dem erweiterten Stern-Grahame-Modell unterschieden. Stern nahm an, daß der Fehler, den man in die elektrischen Eigenschaften der Grenzfläche einführt, wenn man die Kapazität C_2 vernachlässigt, klein sei. Er setzt somit $\psi_\beta = \psi_D$. Dieses

Theoretische Grundlagen

vereinfachte Modell mit nur einer Helmholtz-Ebene wird als Stern-Modell bezeichnet. Das vollständige Modell entspricht dem Stern-Grahame-Modell.

Für das Stern-Grahame-Modell ist die gesamte Oberflächenladung σ_o durch die Ladung in der Stern-Ebene β (= innere Helmholtzschicht) und die Ladung in der diffusen Schicht gegeben:

$$\sigma_o + \sigma_\beta + \sigma_D = 0 \quad (2.26)$$

Für die Abhängigkeit der Potentiale von der Distanz der geladenen Ebenen wird ein linearer Zusammenhang angenommen:

$$\psi_o - \psi_\beta = \frac{\sigma_o}{C_{\text{Stern}}} \quad (2.27)$$

$$\psi_\beta - \psi_D = \frac{\sigma_o + \sigma_\beta}{C_2} = -\frac{\sigma_D}{C_2} \quad (2.28)$$

$$\sigma_D = -0,1174\sqrt{I} \sinh \frac{ze\psi_D}{2kT} \quad (2.29)$$

mit $C_{\text{Stern}}, C_2 =$ Kapazitäten der Schichten / Farad m^{-2}

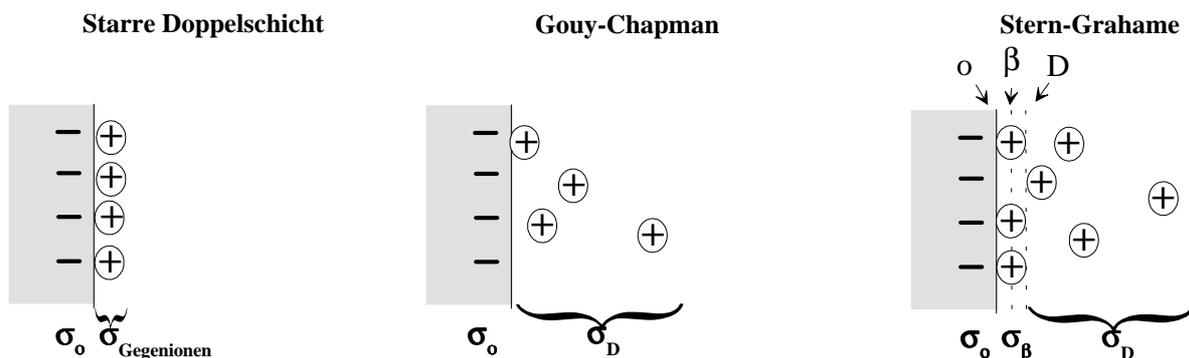


Abb.9: Modelle der Doppelschicht in der Nähe der geladenen Oberfläche [20]

Das Helmholtz Modell der konstanten Kapazität kann als Grenzfall des einfachen Stern-Modells für hohe Ionenstärken angesehen werden, da die Kapazität der diffusen

Doppelschicht dann sehr viel größer als die der kompakten Schicht ist und die Gesamtkapazität näherungsweise der der kompakten Schicht entspricht, da $1/C_{\text{total}}=1/C_{\text{Stern}}+1/C_{\text{diffus}}$ gilt. Entsprechend kann das Modell der diffusen Doppelschicht als Grenzfall des einfachen Stern-Modells für kleine Ionenstärken angesehen werden.

Die Anwendung dieser elektrostatischen Modelle auf die chemischen Konzepte an der Oxid/Wasser-Grenzfläche führt zu den Oberflächenkomplexierungsmodellen. Dabei treten Unterschiede nicht nur bezüglich der in Betracht gezogenen Spezies und ihrer Reaktionen auf, sondern vor allem durch die unterschiedliche Platzierung der Spezies auf den verschiedenen Ebenen der elektrischen Doppelschicht-Modelle. Zu berücksichtigen ist, daß im Rahmen der Oberflächenkomplexbildung die sich auf der Oxidoberfläche ausbildende Ladung durch die Zahl der Oberflächenstellen begrenzt ist. Diese Begrenzung ist kein fester Bestandteil der Gouy-Chapman Theorie.

2.1.2.4 Korrektur der Oberflächenkomplexbildungskonstanten unter Berücksichtigung der Oberflächenladungen

Die Effekte der Oberflächenladung auf die Bindung von Kationen und Anionen werden berücksichtigt, indem man die freie Energie der Adsorption in zwei Terme aufteilt, nämlich in die intrinsische freie Energie bei der Oberflächenladung = 0 und die elektrische freie Energie.

$$\Delta G_{\text{Adsorption}} = \Delta G_{\text{intrinsisch}} + \Delta G_{\text{coulomb}} \quad (2.30)$$

$$\text{mit } \Delta G_{\text{coulomb}} = \Delta z F \psi_o \quad (2.31)$$

F = Faraday-Konstante

Δz = Veränderung der Ladung der Oberflächenspezies als Folge der Reaktion

Dieser Term $\Delta G_{\text{coulomb}} = \Delta z F \psi_o$ reflektiert die elektrostatische Energie, die benötigt wird, um das Ion durch den Grenzflächen-Potential-Gradienten zu transportieren.

Da $\Delta G_{\text{Adsorption}} = -RT \ln K$ ist, kann die Konstante für Oberflächenkomplexbildungsgleichgewichte wie folgt korrigiert werden:

$$K^s = K_{\text{intrinsisch}}^s \exp\left(-\frac{\Delta z F \psi_o}{RT}\right) \quad (2.32)$$

Δz ist die Veränderung der Ladung der Oberflächenspezies bei der zu betrachtenden Reaktion und ψ_o ist das Oberflächenpotential. Das Oberflächenpotential kann nicht direkt gemessen werden, aber durch Ermittlung der Oberflächenladung kann das Oberflächenpotential unter Zuhilfenahme des Modells der diffusen Doppelschicht errechnet werden [21].

2.1.3 Oberflächenkomplexierungsmodelle (SCMs)

2.1.3.1 „Constant Capacitance Modell“ (CCM) [14,22,23]

Das von Schindler und Stumm entwickelte Modell beschreibt die Adsorption von Metall-Ionen an Oxidoberflächen unter der Annahme der folgenden Oberflächenreaktionen :

Protolysereaktion:



Oberflächenkomplexierungsreaktion



Oberflächen-Massenbilanz

$$[\text{SOX}]_{\text{Total}} = [\text{SOH}] + [\text{SOH}_2^+] + [\text{SO}^-] + [\text{SL}] + [\text{SOMe}^+] \quad (2.37)$$

Oberflächenladungsbilanz

$$\sigma_{\text{total}} = B \left([\text{SOH}_2^+] - [\text{SO}^-] \right) \quad (2.38)$$

mit $B =$ Konstante, rechnet die Oberflächenladung von mol/l in C/m^2 um

Die Bildung von Elektrolyt-Oberflächen-Komplexen wird nicht berücksichtigt. Das Modell stellt einen Grenzfall des „Diffuse Layer Models“ für hohe, konstante Hintergrundelektrolyt-Konzentrationen dar und kann nur unter entsprechenden Bedingungen angewandt werden. Die Grenzfläche wird als elektrisch geladene Doppelschicht charakterisiert. Die adsorbierten Ionen bilden festkörperseitig Innersphärische Komplexe. Lösungsseitig befinden sich die dissoziierten Gegenionen. Hintergrund-Elektrolyt-Ionen werden als inert angesehen. Es wird

von einem linearen Zusammenhang $\sigma_o = C \psi_o$ zwischen Oberflächenladung und Oberflächenpotential ausgegangen.

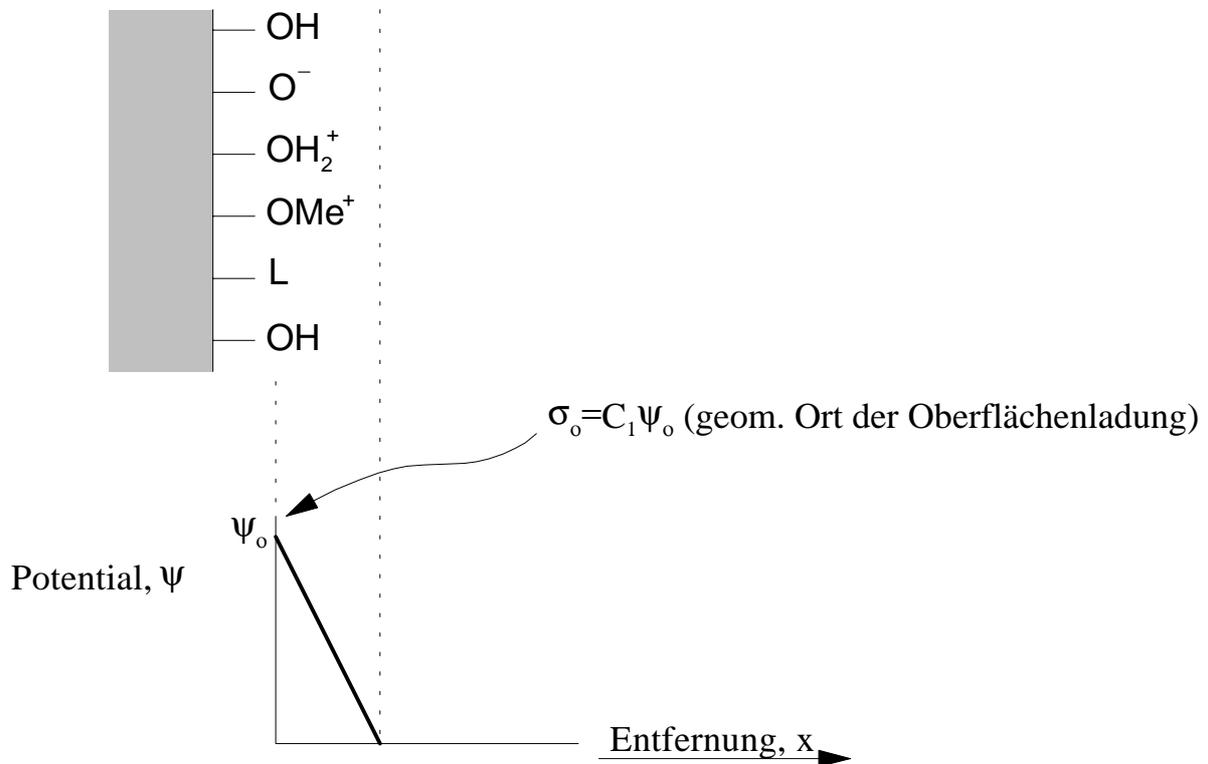


Abb.10: Schema des Compact Capacitance Modelles

2.1.3.2 „Diffuse Layer Model“ (DLM) [24,25,26]

Im Diffuse Layer Modell von Stumm, Huang und Jenkins sind alle adsorbierten Ionen in Form von Oberflächen-Komplexen in der Grenzfläche festkörperseitig gebunden, d.h. alle spezifisch adsorbierten Ionen tragen zu σ_o bei und erfahren ψ_o wie im Constant Capacitance Modell. Wie im CCM werden alle zu adsorbierenden Ionen als Innersphärische Komplexe gebunden. Die dissoziierten Gegenionen bilden lösungsseitig eine diffuse Schicht. Die Aufstellung der Ladungs-Potential-Beziehung folgt dem Gouy-Chapman-Modell. Dabei ist zu beachten, daß hier im Gegensatz zur Gouy-Chapman-Theorie eine endliche Anzahl von Oberflächenstellen vorliegt. Dadurch werden die Oberflächenladungen σ_o auf einen sinnvollen Wert begrenzt. Das DLM ist im Gegensatz zum CCM auch bei variabler Ionenstärke anwendbar, da die Ladung der diffusen Schicht von der Ionenstärke abhängt .

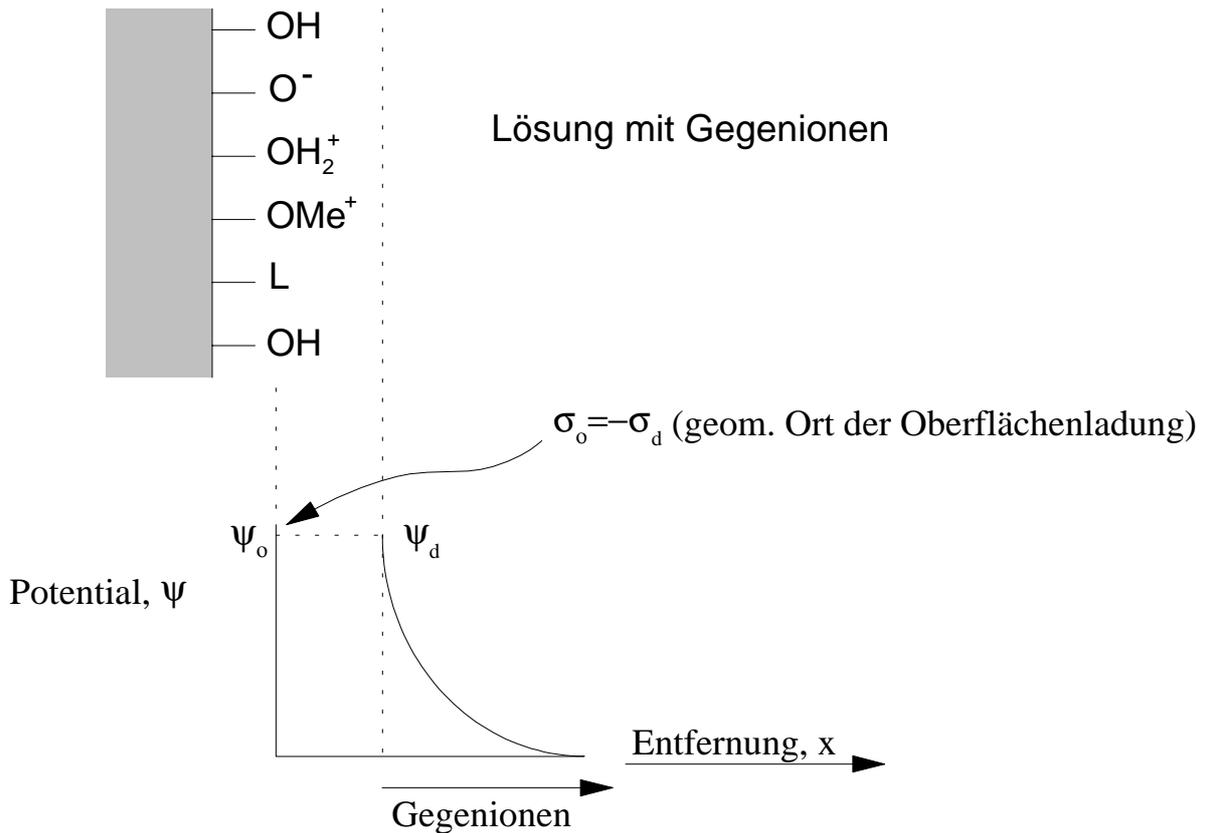


Abb.11: Schema des Diffuse Layer Modells

2.1.3.3 „Triple Layer Modell“ (TLM), [27,28,29,30]

Das von Yates, Levin und Healy vorgestellte und von Davis, James und Leckie angewandte Modell wurde später von Hayes und Leckie modifiziert. Es berücksichtigt neben den Protolysereaktionen und den Oberflächenkomplexierungsreaktionen der Metallkomponente auch die Elektrolyt-Oberflächen-Reaktion unter Ausbildung von Außersphärischen Komplexen.

Elektrolyt-Oberflächen-Reaktion:



Kat^+ wird in Abb.12 exemplarisch durch K^+ und An^- durch NO_3^- dargestellt.

Die Ionenadsorption kann hier nicht nur zu Innersphärischen Komplexen (siehe CCM), sondern auch zu Außersphärischen Komplexen führen:



Die Beschreibung der Grenzfläche beruht bei diesem Modell auf dem erweiterten Stern-Modell.

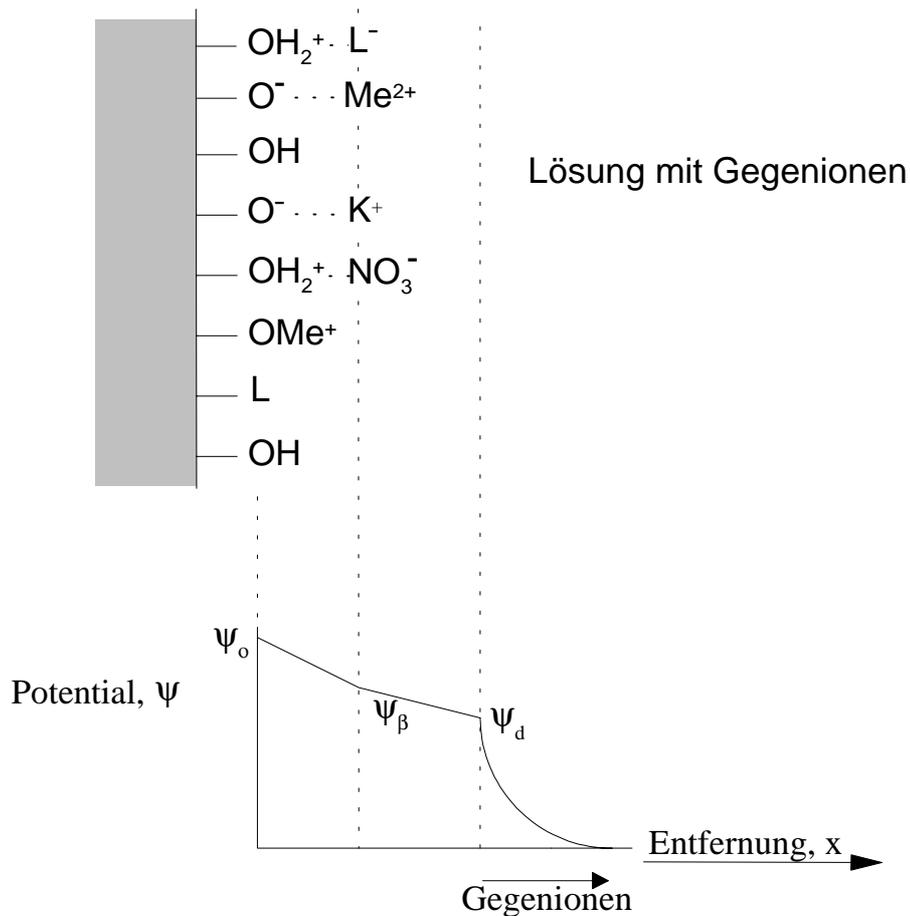


Abb.12: Schema des „Triple Layer Modell“

In der Grenzflächen-Region befinden sich drei Flächen: 1) die Oberflächen-Fläche für die Adsorption von H^+/OH^- und von stark adsorbierten Ionen, 2) die β -Fläche für die Adsorption schwach adsorbierter Ionen und 3) die diffuse Fläche, die die naheste Annäherung der dissoziierten Gegenionen repräsentiert.

2.1.3.4 „Four Layer Modelle“ [31,32,33]

Bowden et al. haben 1980 das erste Vier-Schichten-Modell eingeführt. Es erlaubt die Adsorption von stark bindenden Ionen an einer neuen Adsorptionsfläche zwischen der Oberfläche α und der β -Fläche im TLM [31]. Im Vier-Schichten-Modell von Bousse und Meindl (1986) wurde eine zusätzliche Fläche für die Adsorption von Außersphärischen Komplexen eingeführt [32]. Dieses Vorgehen beruht auf einer Untersuchung der Kapazität der Grenzfläche in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung. Die Ergebnisse lassen die Annahme zu, daß Außersphärische Kationenkomplexe sich der Oberfläche stärker nähern als Außersphärische Anionenkomplexe.

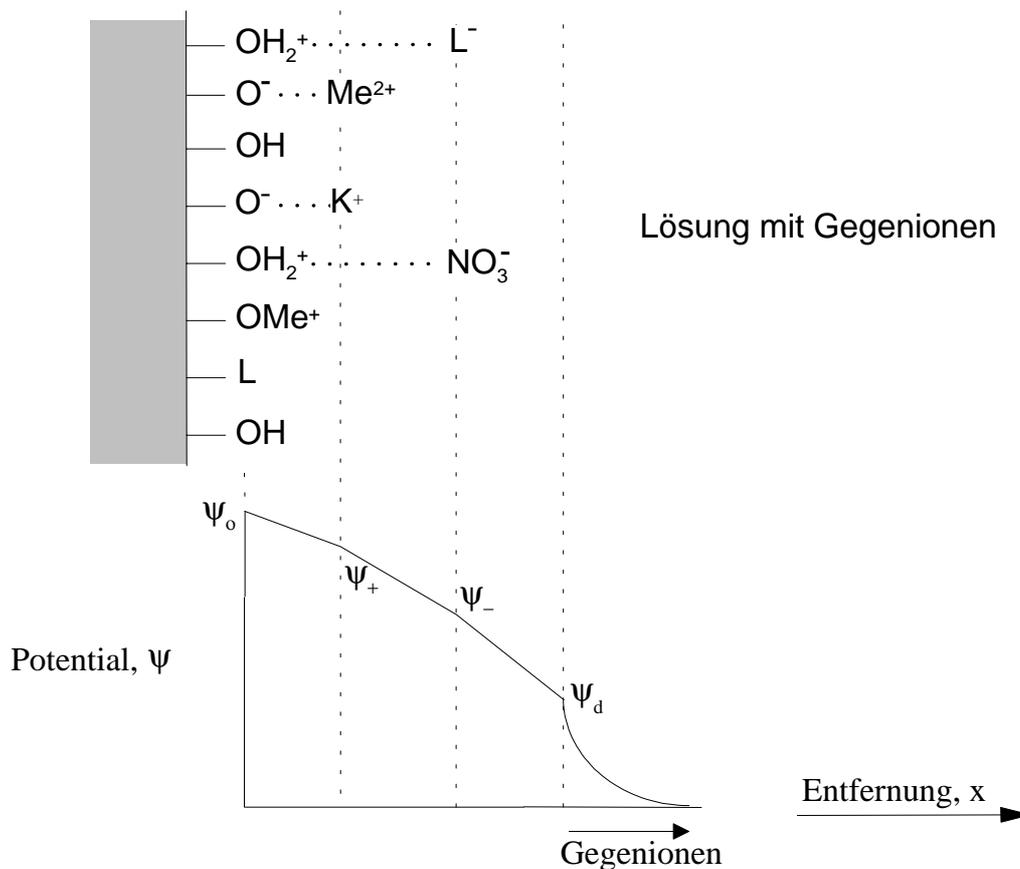


Abb.13: Schema des Vier-Schichten Modells nach Bousse, Meindl

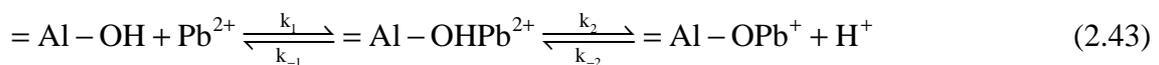
Knötzing et al. gehen noch einen Schritt weiter und sagen, daß die verschiedenen Radien der unterschiedlichen Ionensorten bei der Adsorption grundsätzlich zu unterschiedlichen Adsorptionsabständen führen. So wäre die Annahme einer mittleren Adsorptionsfläche für z.B. Cl^- und $\text{Pd}(\text{CN})_4^{2-}$ -Ionen eine nicht tolerierbare Vereinfachung. Prinzipiell ließe sich das Verfahren auf beliebig viele Schichten erweitern [33].

2.1.3.5 Modell ohne mikroskopische Ladungs-Trennung [34, 35, 36]

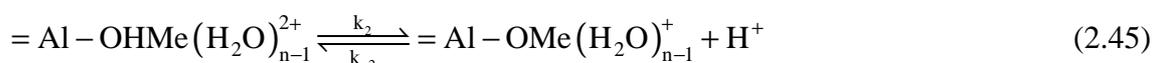
Schulthess und Sparks gehen davon aus, daß die Oxid-Partikel in wässriger Lösung immer neutral sind und konkurrierende Ionenaustausch-Reaktionen stattfinden. Als Beweis für die Ladung der Oxid-Oberfläche wird im allgemeinen die Wanderung der Partikel im elektrischen Feld (Elektrokinetik) angesehen. Schulthess und Sparks erklären dies durch die Ausbildung einer Ladung durch ein Abscheren der Ionen aus der Feststoff-Lösungs-Grenzfläche in die Lösung infolge des angelegten elektrischen Feldes. Die beobachtete Mobilität der Partikel beruht also auf einer induzierten Ladungsimbalance. Daher haben Schulthess und Sparks auch grundsätzlich die Gültigkeit der Boltzmann-Gleichung und deren Anwendbarkeit auf Oberflächenadsorptions-Phänomene in Frage gestellt. Wenn die Oberfläche neutral ist, dann ist das Oberflächenpotential und die Oberflächenladung Null. In den Modellen mit intrinsischen Gleichgewichtskonstanten und exponentiellen elektrostatischen Termen werden in Wirklichkeit die nicht berücksichtigten Auflösungseffekte des Feststoffes mit diesen Parametern ausgeglichen. Die Autoren schlugen vor, alle Ionen im System in die Massenbilanz aufzunehmen und jedes Ion als potentiell konkurrierend anzusehen.

2.1.4 Adsorptionskinetik

Hachiya und Mitarbeiter [37] haben die Sorption von Pb^{2+} an $\gamma-Al_2O_3$ mit Hilfe der Druck-Sprung-Methode untersucht. Der sich aus der beobachteten Doppelrelaxation ergebende Reaktionsmechanismus besteht aus einem schnellen Reaktionsschritt, gefolgt von einem langsamen Reaktionsschritt. Im schnellen Reaktionsschritt kommt es zur Adsorption von Pb^{2+} an Oberflächen-Hydroxylgruppen. Darauf folgt der langsamere Deprotonierungs-Prozeß.



1984 haben Hachiya et al. die Adsorption von $Cu^{2+}/Mn^{2+}/Co^{2+}/Zn^{2+}/Pb^{2+}$ an $\gamma-Al_2O_3$ wieder unter Verwendung der Druck-Sprung-Methode untersucht. Aus der bei den Messungen beobachteten Doppelrelaxation wurde auf folgenden Mechanismus geschlossen [38]:



Die erste Teilreaktion ist hierbei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Die Reihenfolge der Geschwindigkeitskonstanten für die verschiedenen Ionen korrelieren mit der Reihenfolge der Geschwindigkeitskonstanten für die Abgabe eines Wasser-Moleküls von einem

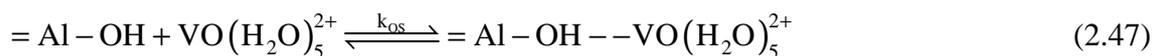
hydratisierten Metall-Ion $k(\text{H}_2\text{O})$ aus einem homogenen Metallkomplex-System. Die Doppelrelaxation wird hier mit Hilfe der Annahme einer heterogenen Oberfläche gedeutet. Man geht davon aus, daß es verschiedene Oberflächenstellen mit verschiedenen Adsorptionsenergien auf dem Oxid gibt. Die schnelle Relaxation entspricht der Adsorption auf Oberflächenstellen der größten Fraktion, während die langsame Relaxation der Adsorption auf Oberflächenstellen der kleinsten Fraktion entspricht.

1993 haben Chang et al. die Adsorption von Cu^{2+} an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ untersucht [39]. Von den angenommenen Adsorptionsmechanismen konnte nur einer die beobachtete Doppelrelaxation zufriedenstellend beschreiben:



Der erste, schnelle Teilschritt ist die schnelle Abgabe eines Oberflächenprotons, während im zweiten, langsamen Teilschritt die langsame Adsorptionsreaktion des Cu^{2+} an der deprotonierten SO^- -Oberflächenstelle zur Bildung des Innersphärischen Oberflächenkomplexes SOCu^+ führt.

Wehrli et al. haben unter anderem die Adsorption von Vanadyl(IV)-Ionen an δ -Aluminiumoxid untersucht [40]. Der Vorgang wird entsprechend dem von Hachiya angenommenen dissoziativen Austauschmechanismus für homogene Systeme beschrieben. Der erste, geschwindigkeitsbestimmende Schritt kann detailliert angegeben werden:



Die gestrichelte Linie beschreibt einen Außersphärischen Komplex. Dabei ist K_{OS} die Komplexbildungskonstante des Außersphärischen Komplexes, während $K_{\text{ad,int}}$ die intrinsische Adsorptionskonstante bei einer neutralen Oberfläche ist. Elektrostatische Wechselwirkungen bestimmen ein schnelles Vorgleichgewicht des Außersphärischen Komplexes. Nach Gouy-Chapman läßt sich K_{OS} bestimmen:

$$K_{\text{OS}} = \exp\left(-\frac{z\psi}{RT}\right) = \exp\left(-z\frac{F^2}{CSRT}Q\right) \quad (2.49)$$

mit z = Ladung des Adsorbat

S = Oberfläche / m^2/g

ψ = Oberflächenpotential

Q = Oberflächenladung / mol/g

R = Gaskonstante

C = Kapazität der Doppelschicht

F = Faradaykonstante

Im zweiten Schritt des Mechanismus wird ein koordinativ gebundenes Wassermolekül am Vanadyl-Ion durch einen Oberflächenliganden ersetzt. Ist der Adsorptionsmechanismus dissoziativ, so sollte $k_{ad,int}$ bei ungeladener Oberfläche in Zusammenhang mit der Hydrat-Austauschrate k_{Wasser} an den Metallzentren stehen. So erhält man folgende LFER (linear free energy relation) zwischen $k_{ad,int}$ und k_{Wasser} :

$$\log k_{ad,int} = -4,16 + 0,92 \log k_{Wasser} \quad (2.50)$$

Der beobachtete Adsorptionsprozeß ist linear korreliert zur Kinetik des Wasseraustausches. Die LFER (Lineare freie Energie Beziehung) 2.50 gilt nur für bivalente Ionen. Sie kann zur Abschätzung der Sorptionsgeschwindigkeit genutzt werden. Lin et al haben 1997 die LFER noch genauer quantifiziert [41].

Für den ersten, schnellen Schritt ist die Heterogenität der Oberfläche wahrscheinlich ein wichtiger kinetischer Faktor. An den Kanten oder Stufen des Oxids wird die Ausbildung zweifach koordinierter Oberflächenkomplexe wahrscheinlich bevorzugt. Sind diese Plätze besetzt, so werden in der zweiten, langsamen Stufe die regulären Oberflächenplätze besetzt.

2.2 Eigenschaften des Trägermaterials

2.2.1 Struktur der Aluminiumoxide und -hydroxide

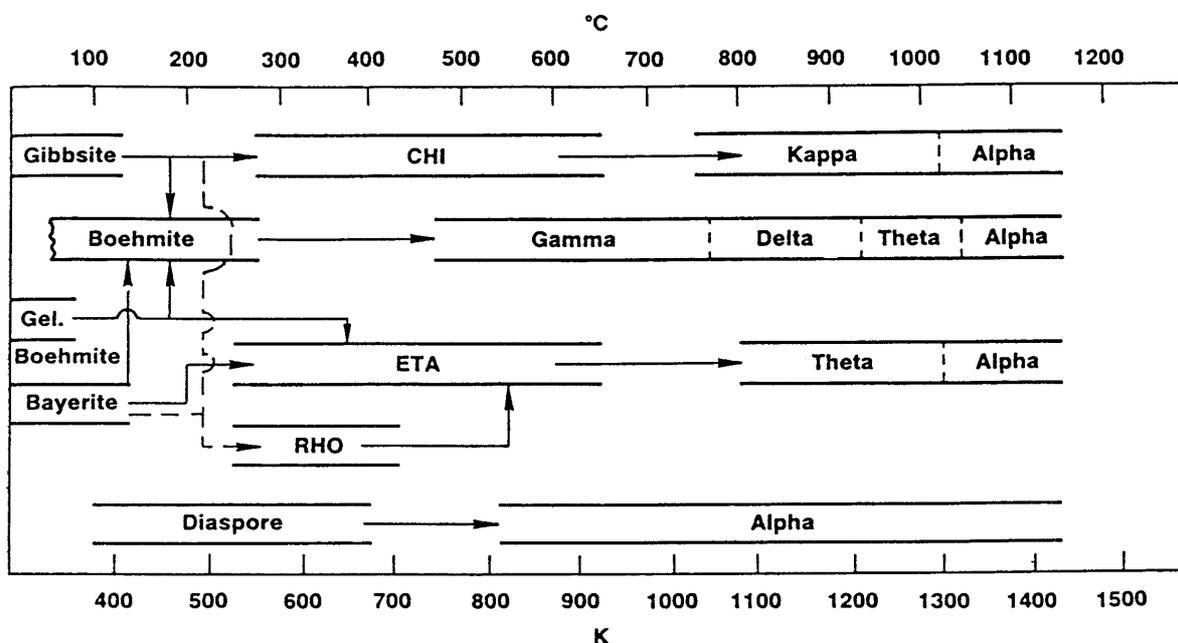


Abb.14: Aluminiumoxide und Aluminiumhydroxide [42]

Aluminiumoxid, auch gemeinhin als Tonerde bezeichnet, ist die für die Technik bei weitem wichtigste Verbindung des Aluminium. In der Natur findet man das Aluminiumoxid als

farbloses bis schwarzes Korund. Es gab etliche Versuche zur Einteilung der Aluminiumoxide und Hydroxide im 19.ten und 20.ten Jahrhundert [43,44]. Die große Anzahl der Irrtümer spiegelt sich noch heute in der häufig beibehaltenen alten Namensgebung der Verbindungen wieder [45,46]. Besondere Bedeutung kommt dabei noch heute dem Symposium von Münster im Jahr 1957 zu [47]. Es wurde festgelegt:

- 1) Die Bezeichnung Hydrat entfällt, da sie unzutreffend ist.
- 2) Die 3 Trihydroxide erhalten die Namen Hydrargillit (im englischsprachigen Gibbsite), Bayerit und Nordstrandit.
- 3) Die 2 Oxihydroxide erhalten die Bezeichnungen Böhmit und Diaspor.
- 4) Abbauprodukte werden als Form und nicht als Modifikation bezeichnet.

Aluminium-Trihydroxide:

Hydrargillit (oder Gibbsite) muß als alkali- oder allgemeiner als fremdionenstabilisiertes Aluminiumhydroxid angesehen werden [43,48]. Es ist in der Natur als wesentlicher Bestandteil der Bauxite anzutreffen und fällt großtechnisch bei deren Aufschluß mit wässriger Natronlauge (Bayer-Verfahren) an.

Bayerit wird selten in der Natur gefunden. Es läßt sich sehr gut in reiner Form im Labor herstellen [43]. Der thermische Abbau läuft im kristallinen wie im schlecht strukturierten Zustand über η - und ϑ - zu α -Al₂O₃. Ist der Ausgangs-Bayerit grobkristallin, so tritt bei thermischen Abbau in geringer Menge Böhmit auf. Bayerit wird hauptsächlich zur Herstellung von Katalysatoren benötigt. 1956 haben van Nordstrand et al [49] ein neues Al(OH)₃ entdeckt. Nordstrandit wird auch in der Natur gefunden, z.B. als Komponente roter, tropischer Böden. Eine kommerzielle Bedeutung hat es nicht, obwohl die technische Herstellung Patenten unterliegt.

Aluminium-Oxidhydroxide:

Boehmit ist ein größerer Bestandteil vieler Bauxite. Es ist somit als Rohmaterial zur Produktion von Al₂O₃ sehr wichtig. Feinkristallines, synthetisches Boehmit wird als precursor für Übergangs-Al₂O₃ in der Herstellung von Katalysatoren und Adsorbentien benötigt.

Diaspor ist nicht nur Bestandteil einiger Bauxite, sondern wird auch gut kristallisiert in der Natur gefunden. Wegen der strukturellen Ähnlichkeit zu α -Al₂O₃ geht es beim Erhitzen ohne Zwischenformen direkt in das stabile α -Al₂O₃-Endprodukt über.

Aluminiumoxide:

Durch schrittweise Dehydratisierung der Hydroxide gelangt man zu den zahlreichen Zwischen-Formen δ -, η -, θ -, κ -, χ - usw.. Wefers [42] hat 1987 eine Zusammenstellung der Eigenschaften und Strukturen der Hydroxide und Oxide des Aluminiums erarbeitet. Die in der Alcoa-Nomenklatur von 1930 auftauchenden Benennung von β -Phasen gibt es nicht mehr.

α - Al_2O_3 ist das einzige thermodynamisch stabile Aluminiumoxid. Es ist das Endprodukt beim thermischen Abbau aller Aluminiumhydroxide und Aluminiumoxidhydroxide. Großtechnisch wird es durch Erhitzen auf 1200-1300 °C hergestellt. Die Struktur des α - Al_2O_3 kann durch eine hexagonal-dichteste Kugelpackung von O^{2-} beschrieben werden, in der die Al^{3+} -Ionen $2/3$ der oktaedrischen Lücken besetzen [50]. Auf diese Weise hergestelltes α - Al_2O_3 hat im allgemeinen eine spezifische Oberfläche von bis zu 18 m^2/g . Die Dichte liegt bei 4 g/cm^3 [43].

Als γ -Formen bezeichnet man alle zwischen 400 und 1000 °C auftretenden thermodynamisch instabilen Formen. Die γ -Formen besitzen alle ein verzerrtes Spinellgitter. Aluminium-Ionen sind in die Lücken der kubisch-dichtesten Packung aus O^{2-} -Ionen eingelagert. Dabei werden von den 24 möglichen Plätzen aus stöchiometrischen Gründen nur $21 \frac{1}{3}$ mit Aluminium-Ionen besetzt. Die Kationenplätze sind untereinander nicht gleichwertig. Die Al-Ionen verteilen sich in verschiedener Weise über die Oktaeder- und Tetraeder-Plätze. Dabei hängt die Anordnung der Al-Ionen stark von einer Fehlordnung des O^{2-} -Gitters ab. Eingeteilt werden die γ -Formen in die γ -Gruppe und die δ -Gruppe. Zur γ -Gruppe zählen γ - Al_2O_3 , η - Al_2O_3 und χ - Al_2O_3 . Sie können durch Erhitzen von Aluminiumhydroxid auf 400-750 °C hergestellt werden. γ - Al_2O_3 ist das erste thermische Abbauprodukt von Böhmit, während η - Al_2O_3 das erste thermische Abbauprodukt von Bayerit und Nordstrandit ist. χ - Al_2O_3 ist das erste thermische Abbauprodukt von Hydrargillit. Das Aluminium-Ion sitzt bei allen Formen der γ -Gruppe bevorzugt in den Oktaederlücken der verzerrten Spinellgitter. Saalfeld und Mehrotra (1965)[51] zeigten, daß im γ - Al_2O_3 alle Oktaederlücken besetzt sind, die Kationenleerstellen befinden sich nur auf Tetraederlücken. Die spezifische Oberfläche liegt im allgemeinen bei 150-400 m^2/g , die Dichte bei 3,2-3,7 g/cm^3 . Das große Porenvolumen und die große spezifische Oberfläche prädestinieren die γ -Gruppen-Aluminiumoxide für die Anwendung als Katalysatoren, Katalysatorträger oder in der Chromatographie [52,53].

Die δ -Gruppe umfaßt alle Hochtemperaturformen, z.B. δ -, ϑ - und κ - Al_2O_3 . Durch Temperaturerhöhung auf 800 °C entsteht aus der γ -Gruppe die δ -Gruppe. Dabei findet eine Umgruppierung der Aluminium-Ionen von Oktaederplätzen auf Tetraederplätze statt. Die spezifische Oberfläche liegt im allgemeinen bei 50-150 m²/g.

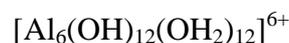
2.2.2 Das System Al(III)/H₂O

Die Löslichkeit im Al_2O_3 -H₂O System ist primär eine Funktion von Temperatur und pH-Wert. Diese Parameter bestimmen die Natur die ionischen Spezies in der Lösung. Im pH-Bereich von 4,5-8,5 ist die Löslichkeit sehr gering. Die stabilen festen Phasen im System im Gleichgewicht sind:

- <375 K - Bayerit
- 375-640 K - Diaspore
- >640 K - Korund

Löslichkeitsdaten der Hydroxide sind vor allem für den hohen pH-Bereich, welcher beim Bayer-Prozeß von besonderer Bedeutung ist, untersucht worden. Trotz der bis heute vielfachen Besprechungen der Natur der ionischen Spezies in Lösung, hat sich bisher noch kein klares Bild ergeben. Einen grundlegenden Artikel haben Hem und Roberson schon 1967 verfaßt [46]. Fest steht, daß bei Raumtemperatur und unter pH 4 mononukleares Al^{3+} existiert. Mit steigendem pH bildet sich eine Serie Hydroxy-Aluminium-Komplexe. Die Stabilität der Komplexe wird sehr kontrovers diskutiert. Viele Autoren meinen, daß ihre Löslichkeits-Daten des Aluminiumoxides mit mononuklearen Komplexen des Typs $\text{Al}(\text{OH})_n^{3-n}$, $0 \leq n < 4$ gut beschrieben werden, d.h. Al^{3+} bis $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ [54,55,56,57,58].

Das Al^{3+} -Ion ist klein und hat eine hohe Ladung. Bei einem pH-Wert nahe 7 ist das Al(III)-Ion von sechs Wassermolekülen oktaedrisch koordiniert. Die starke Ladung des Al(III)-Ion polarisiert die Wasser-Moleküle. Bei Zugabe von Alkalilauge läßt sich diese Kationensäure $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ sukzessive bis zum stark basischen $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ deprotonieren. Bei höheren Konzentrationen ist die Kationensäure $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ nur bei kleinen pH-Werten <3 stabil. Bei pH>3 bilden zwei dieser Komplexionen unter Abgabe zweier Wasser-Moleküle ein Dimer $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$. Dieser Vorgang wird als Olation bezeichnet. Weitere Deprotonierung, Dehydratation und Polymerisation ergeben eine Kettenstruktur der Formel $\text{Al}_m(\text{OH})_{2m-2}(\text{OH}_2)_{2m+4}^{m+2}$. Ebenso können sich aus längeren Ketten auch Ringstrukturen von sechs oktaedrisch koordinierten Al(III)-Ionen bilden :



Diese Polymere lösen sich im sauren nur langsam, da die Protonen mit zwei Brückenhydroxylionen gleichzeitig reagieren müssen, um die Struktur zu brechen. Mit steigendem pH bildet sich eine planare Blattstruktur aus, in der sich jedes Al(III)-Ion drei Hydroxylionenpaare mit drei weiteren Aluminiumionen teilt. Die Koaleszenz von Ringen in Schichten führt letztendlich zur Bildung von kristallinem $\text{Al}(\text{OH})_3$. Diese wachsende polymere Gruppe enthält eine immer größere Fläche von neutraler Struktur aus Al-Ionen und OH-Brücken. Der Anteil an strukturellem OH zu Al steigt und nähert sich dem Limit 3:1 mit steigendem Polymerisationsgrad. Der Bindungscharakter der einfach gebundenen Hydroxylionen wandelt sich mit zunehmendem Polymerisationsgrad. Dies ist letztendlich für das Adsorptionsverhalten bzw. die Austauschkapazität verantwortlich. Diese mehrkernigen Aluminium-Kationen zählen zur Gruppe der Isopolyoxo-Kationen.

Brosset, Biedermann und Sillen nahmen im sauren Milieu den Komplex $[\text{Al}_6(\text{OH})_{15}]^{3+}$ und eine Serie von Komplexen der Form $\text{Al}[(\text{OH})_5\text{Al}_2]_n^{3+n}$ [59] an. Fripiat et al. erlangten aufgrund ihrer Untersuchungen die Formel $\text{Al}[(\text{OH})_8\text{Al}_3]_n^{4+}$ für das polymere Al(III)-Kation [60].

Es besteht allgemein Einigkeit darüber, daß die Bildung der jeweiligen Spezies im pH-Bereich von 4-7 langsam stattfindet. Die dabei entstehenden Produkte sind von der Konzentration der Reaktanden, den anwesenden Anionen und der Art der Lösungspräparation abhängig. Daher sind die unterschiedlichen Ergebnisse der einzelnen Untersuchungen durchaus verständlich. Viele Diskrepanzen haben sich aber nicht nur aufgrund der unterschiedlichen experimentellen Bedingungen, sondern auch durch die unterschiedliche Interpretation der Ergebnisse ergeben.

Die amphotere Natur des Al^{3+} zeigt sich bei höherem pH-Wert mit der Bildung des Aluminat-Ions $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Moolenaar et al. [61] haben das Aluminat-Ion mit Hilfe von IR- und Raman-Spektroskopie, sowie ^{27}Al -NMR direkt nachgewiesen. Obwohl die polyvalente $[\text{Al}(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ Spezies von Maksimova et al. [62] angenommen wurde und in Berechnungen der Aluminiumhydrolysereaktionen berücksichtigt wurde [63], gibt es bis heute keine experimentellen Beweis der Existenz. Bei hohem pH vorliegende Hydroxoaluminate $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ können mehrkernige Hydroxoaluminate bilden, wie z.B. $[(\text{HO})_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{Al}(\text{OH})_4]^{4-}$.

Letztendlich hat sich die allgemeine Ansicht durchgesetzt, daß in Systemen mit kleiner Aluminium-Konzentration und kleinem OH/Al Verhältnis (d.h. nur kleiner Basen-Zugabe) die Beschreibung der Aluminium-Hydrolyse mit Hilfe der monomeren Spezies vorgenommen werden kann [54,58,64].

2.2.3 Kinetik der Auflösung von Oxiden

An der Partikel-Wasser Grenzfläche bestehen Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel und den gelösten Substanzen. Bei der chemischen Wechselwirkung sind die spezifische Adsorption von H^+ , OH^- , Kationen und Anionen, also koordinative Reaktionen mit funktionellen oberflächenständigen Gruppen, von Bedeutung. Die Auflösung von Mineralien kann grundsätzlich in mehrere elementare Schritte unterteilt werden:

- Massetransport von gelösten Reaktanden an die Oberfläche aus dem Lösungsinnenen
- Adsorption von gelösten Stoffen
- Interlattice-Transfer der reagierenden Spezies
- Chemische Reaktion
- Ablösung von der Oberfläche
- Massetransport in das Lösungsinnere

Unter den angenommenen Theorien kann zwischen zwei Mechanismen unterschieden werden. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt kann der Transport der Reaktanden sein oder eine Oberflächenreaktion.

1. Diffusionskontrollierter Mechanismus

Die Geschwindigkeit für eine transportkontrollierte Reaktion ist:

$$r = \frac{dC}{dt} = k_p t^{-1/2} \quad / \quad M/s \quad (2.51)$$

mit k_p = Geschwindigkeitskonstante / Ms^{-1}

Durch Integration sieht man, daß die Konzentration C mit der Quadratwurzel der Zeit t steigt:

$$C = C_0 + 2k_p t^{1/2} \quad (2.52)$$

2. Oberflächenkontrollierter Mechanismus

Im allgemeinen sind Reaktionen an der Oberfläche langsam im Vergleich zur Diffusion. Daher wird der Lösungsprozeß durch die Reaktion an der Oxidoberfläche kontrolliert. In diesem Fall ist die Konzentration von gelösten Stoffen an der Grenze zur Oberfläche die gleiche wie im Lösungsinnenen. Wenn wir daher stationäre Zustände an der Oberfläche als gegeben annehmen, folgt die Lösungskinetik einem Geschwindigkeitsgesetz 0ter Ordnung:

$$r = \frac{dC}{dt} = kA \quad / \quad M/s \quad (2.53)$$

mit A = Oberfläche / m^2

k = Geschwindigkeitskonstante / $Mm^{-2}s^{-1}$

Theoretische Grundlagen

Der Auflösungsprozeß erfolgt schematisch in einer Sequenz zweier Teilschritte:



Das Geschwindigkeitsgesetz der oberflächenkontrollierten Auflösung basiert auf der Annahme, daß a) das Angreifen der Reaktanden an den Oberflächengruppen schnell verläuft und b) daß die folgende Loslösung der Metall-Spezies von der Oberfläche in die Lösung langsam und damit geschwindigkeitsbestimmend ist. Durch den Angriff der Reaktanden an den Oberflächenplätzen unter Bildung von Oberflächenspezies im ersten Teilschritt werden die Metall-Sauerstoffbindungen in der Oxid-Oberfläche polarisiert und geschwächt. Die Tendenz zum Bindungsbruch nimmt zu. Im zweiten Schritt erfolgt dann die Loslösung des Metall-Ions aus der Oberfläche. Da dieser Schritt geschwindigkeitsbestimmend ist, ist die Auflösungsrate proportional der Oberflächenkonzentration C_j (mol m^{-2}) der Oberflächenspezies.

$$R_a = k C_j \quad (2.56)$$

Man kommt zum selben Ergebnis, wenn man die Reaktion entsprechend der Theorie des aktivierten Komplexes (ACT) (auch genannt Theorie des Übergangszustandes) behandelt. Die Oberflächenspezies, welche durch die Wechselwirkung von H^+, OH^- oder Liganden mit Oberflächenstellen entstehen, sind der „precursor“ des aktivierten Komplexes. C_j ist dann die Oberflächen-Konzentration des precursors (mol m^{-2}). C_j ist proportional zur Dichte der Oberflächenstellen S_0 , dem Molenbruch x_a der Oberflächenstellen und der Wahrscheinlichkeit P_j , einen Oberflächenplatz im koordinativen Arrangement des precursor-Komplexes zu finden:

$$C_j = x_a P_j S_0 \quad (2.57)$$

Somit folgt

$$R_a = k x_a P_j S_0 \quad (2.58)$$

mit $R_a =$ Auflösungs geschwindigkeit / $\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$

$k =$ Geschwindigkeitskonstante / s^{-1}

$S_0 =$ Oberflächenkonzentration der Stellen / mol m^{-2}

$x_a =$ Molenbruch der Oberflächenplätze

$P_j =$ Wahrscheinlichkeit, eine spezifische Stelle im koordinativen Arrangement des precursor-Komplexes zu finden

Es ergeben sich folgende, einfache Geschwindigkeitsgesetze für die Auflösung:

$$1) \text{ Protonen-beeinflußte (saure) Auflösung } R_H = k_H \langle \text{MeOH}_2^+ \rangle^j \quad (2.59)$$

$$2) \text{ Basische Auflösung } R_{OH} = k_{OH} \langle \text{MeO}^- \rangle^i \quad (2.60)$$

$$3) \text{ Liganden-beeinflußte Auflösung } R_L = k_L \langle \text{MeL} \rangle \quad (2.61)$$

wobei die Auflösungsrate R_i in $\text{mol m}^{-2} \text{Zeit}^{-1}$ und die Geschwindigkeitskonstante k_i sind. $\langle \rangle$ sind Oberflächenkonzentrationen in mol m^{-2} . j und i sind Exponenten, die dem Oxidationszustand des Zentralatoms im Feststoff (d.h. 3 für Al_2O_3 , 2 für CuO) entsprechen. Die Oberflächenkonzentrationen können experimentell ermittelt werden. Oberflächenprotonierung und -deprotonierung können durch alkalimetrische oder acidimetrische Titration einer Suspension des Feststoffes, die Oberflächenkonzentration der Liganden durch analytische Messung (Differenz der Konzentration vor und nach der Adsorption) bestimmt werden [10,65,66].

Im Gegensatz zu diesen auflösungsfördernden Reaktionen ist es auch denkbar, daß z.B. an der Oberfläche koordinierte Metall-Ionen eine Oberflächengruppe abblocken und so die Auflösung erschweren. Der Effekt von Außersphärischen Oberflächenkomplexen auf die Auflösung wird als vernachlässigbar angesehen.

Die Oberflächenladung ist ein bedeutender Faktor für die Auflösung eines Minerals. Viele protonierte Oberflächengruppen beschleunigen den Lösungsprozeß, indem es zu stark polarisierten Bindungen in unmittelbarer Nähe der ionischen Oberflächenzentren kommt. Dadurch wird eine Ablösung der kationischen Oberflächengruppen in die Lösung erleichtert. Die Gesamt-Auflösungsgeschwindigkeit hängt also auch von der Oberflächenladung ab, welche durch H^+ und/oder OH^- Ionen auf die Oberfläche gelangen. Die Geschwindigkeit steigt mit steigender positiver Ladung bei fallendem pH-Wert und steigt mit steigender negativer Ladung bei steigendem pH-Wert. Die minimale Auflösungsgeschwindigkeit wird am pH_{pzc} beobachtet. Am sogenannten point of zero charge (pzc) ist die Oberflächenladung null, d.h. die Summe aus negativen und positiven Ladungen ist null. Der pH-Wert für diesen Fall, bei dem $\sigma_g=0$ ist, heißt pH_{pzc} .

2.3 Meßtechnische Grundlagen

2.3.1 Atomabsorptionsspektrometrie

Die AAS ist eine Analysetechnik zum Nachweis von Elementen und zur Bestimmung ihrer Konzentration in gelösten Proben [67]. Schon in den Anfängen der Spektroskopie war die Atomabsorption durch die Absorptionslinien des Sonnenspektrums (Fraunhofer'sche Linien) bekannt. Kirchoff hat das Prinzip der Atomabsorption schon 1860 erkannt, der Durchbruch zur analytischen Methode gelang erst 1955 durch Walsh und Alkemade.

Der Grundgedanke der AAS besteht darin, sich die Tatsache zu nutze zu machen, daß Absorptionsspektren von einem Element immer bei der gleichen Wellenlänge Absorption zeigen [68]. Zurückzuführen ist dies auf die diskreten Energieübergänge innerhalb der Atome. Atome können Energie in Form von Lichtquanten abgeben (Emissionsspektroskopie) oder Lichtquanten aufnehmen (AAS). Genau das für die Absorption durch die Atome benötigte Licht wird durch einen Strahler erzeugt, welcher die gleichen Atome enthält und somit genau die absorbierbaren Wellenlängen ausstrahlt. Die Wellenlängen, bei denen das eingestrahelte Licht absorbiert wird, heißen Resonanzlinien. Es erfolgt eine konzentrationsabhängige Schwächung elektromagnetischer Strahlung beim Durchstrahlen eines bestimmten Atomdampfolumens. Die Extinktion des Atomdampfes bei einer bestimmten, für das Element charakteristischen Wellenlänge ist nach dem Lambert-Beerschen Gesetz der Konzentration proportional. Daher wird streng genommen bei der AAS eine Bestimmung der Konzentration von Atomdampf vorgenommen. Da die Anzahl der Atome proportional zur Elementkonzentration in den Ausgangsstoffen ist, kann das Lambert-Beer'sche Gesetz direkt auf die zu bestimmende Konzentration angewandt werden. Die gemessene Extinktion A ist somit proportional der Konzentration des zu bestimmenden Elements und der durchstrahlten Schichtdicke d . Der Proportionalitätsfaktor k gibt die individuellen Absorptionseigenschaften wieder:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = kcd \quad (2.62)$$

- mit I_0 = Strahlungsintensität vor dem Absorptionsvolumen
 I = Strahlungsintensität nach dem Absorptionsvolumen
 d = Schichtdicke
 k = Proportionalitätsfaktor
 c = Konzentration

Das dimensionslose Produkt A heißt *Absorption* oder *optische Dichte*, I/I_0 wird als *Durchlässigkeit* T oder *transmittance* bezeichnet.

Neben der erwünschten Strahlungsschwächung durch Atomabsorption können auch Schwächungen durch Molekülabsorption auftreten oder ein Teil der Strahlung durch Streuverluste verloren gehen. Um die nicht elementspezifischen Streuverluste von der erwünschten Atomabsorption zu unterscheiden, gibt es die Möglichkeit der Untergrundkompensation.

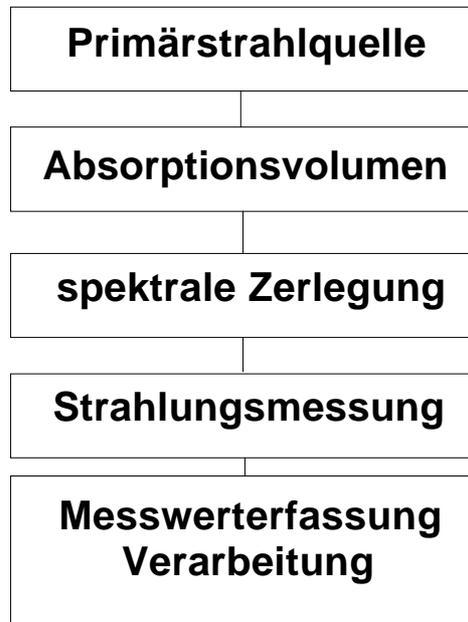


Abb.15: Schematischer Aufbau eines AAS

Bei der AAS wird die Strahlung einer Primärlichtquelle durch ein Absorptionsvolumen gelenkt. Die zu untersuchende Substanz kann auf verschiedenen Wegen in das Absorptionsvolumen gebracht werden. Die beiden am häufigsten angewandten Atomisierungstechniken sind die Flammentechnik und die Graphitrohrtechnik. Der Atomdampf schwächt durch Strahlungsabsorption die Intensität der Primärstrahlung. Die Strahlung gelangt dann durch einen Monochromator in den Detektor. Hier wird das Licht in elektrische Signale umgesetzt und verstärkt. Daraufhin kann das Signal elektronisch verarbeitet werden.

2.3.1.1 Primärlichtquelle

Als Primärlichtquelle werden Linienstrahler eingesetzt. Es kann sich dabei um Hohlkathodenlampen (HKL) oder elektrodenlose Entladungslampen (EDL) handeln. Eine HKL besteht aus einem Glaszylinder, der mit einem Edelgas unter einem Druck von wenigen mbar gefüllt ist und in den eine Anode und eine Kathode in Form eines einseitig geschlossenen Hohlzylinders eingeschmolzen ist. Die Hohlkathode ist aus dem zu

bestimmenden Element hergestellt. Durch elektrische Gasentladung wird das Material zerstäubt und zur Strahlung angeregt. Der größte Teil der Emission wird aus dem Inneren des Hohlzylinders ausgestrahlt. Daher ist die Emission gut gebündelt. Besonders günstig ist dabei die Tatsache, daß bei niedrigem Druck die Temperatur keinen nennenswerten Einfluß auf die Linienbreite hat. Somit hat die von der HKL emittierte Linie eine deutlich kleinere Halbwertsbreite als die Absorptionslinie in der Flamme oder im Graphitrohr. Eine EDL ist eine Spektrallampe. Sie besteht aus einer Quarzkapsel, in die bei wenigen mbar Edelgasdruck das Element oder das Halogenid eingeschmolzen sind. Durch Anlegen eines Hochfrequenzfeldes werden das Metall oder Halogenid verdampft und die Atome in der Gasentladung zur Strahlung angeregt.

2.3.1.2 Atomisierungstechnik

Die zu analysierende Substanz muß in atomaren Dampf überführt werden, um die Strahlung der Primärlichtquelle zu absorbieren. Die Atomisierungstechniken, die am häufigsten Anwendung finden, sind die Flammentechnik und die Graphitrohrtechnik [69]. Daneben sind noch die Kaltdampftechnik und die Hydridtechnik von Bedeutung.

Bei der Flammentechnik wird die Probelösung pneumatisch in einer Mischkammer zerstäubt. Das Aerosol wird mit dem Brenngasgemisch in die Flamme des Brenners geführt. Durch die Form der Mischkammer scheiden sich große Tröpfchen ab und nur das für den Prozeß der Bildung von freien Atomen erforderliche Aerosol gelangt in die Flamme. Dort verdampfen das Lösungsmittel und die festen Partikel und es kommt zur Dissoziation der Moleküle. So entsteht ein gleichbleibendes, zeitunabhängiges Signal, das in seiner Höhe proportional zur Konzentration des zu bestimmenden Elementes ist, solange die Probelösung angesaugt bzw. versprüht wird. Der Prozeß der Atomisierung muß möglichst vollständig ablaufen, um chemische Analysestörungen durch die Matrix der Probe zu verhindern. Es werden für die verschiedensten Elemente auch unterschiedliche Brenngasgemische eingesetzt, um das Aufbrechen auch stabilster Verbindungen zu gewährleisten. Am gebräuchlichsten sind die Gasgemische Acetylen/Luft und Lachgas/Acetylen:

Oxidans	Brenngas	Brenngeschwindigkeit	Temperatur
		m/s	°C
Luft	Acetylen	1,6	2300
Lachgas	Acetylen	1,8	2800

Tabl.: Brenngeschwindigkeit und Temperatur zweier Flammen

Rann und Hambly [70] haben die Atomisierung verschiedener Elemente in brenngasarmen und brenngasreichen Flammen untersucht.

Die gebräuchliche englische Abkürzung für diese Graphitrohrfentechnik ist GFAAS (Graphite Furnance AAS) [71]. Der atomare Dampf wird bei der Graphitrohrfentechnik durch elektrothermische Atomisierung des zu bestimmenden Elementes in einem elektrisch geheizten Graphitrohr erzeugt [72]. Zunächst wird die Probe in das Graphitrohr von wenigen Millimeter Durchmesser und einigen Zentimeter Länge eingebracht. Die Probe durchläuft anschließend ein für das Analyseproblem optimiertes Temperaturprogramm. Dabei heizt eine Widerstandsheizung unter einem Schutzgas das Rohr auf. Zunächst werden das Lösungsmittel und die Matrix-Bestandteile entfernt. Dann wird das zu analysierende Element durch weiteres Aufheizen atomisiert, wobei die Messung erfolgt. Das Absorptionssignal ist daher zeitabhängig. Ausgewertet wird der Maximalwert der Extinktion oder der Integralwert. Welche der beiden Methoden bessere Ergebnisse liefert, wird bis heute kontrovers diskutiert. Anschließend wird das Rohr ausgeheizt. Vorteile gegenüber der Flammentechnik sind die stark verbesserte Empfindlichkeit aufgrund der höheren Konzentration des atomaren Dampfes im nutzbaren Absorptionsvolumen und die tiefer liegende Nachweisgrenze [73]. Außerdem ermöglicht das Verfahren die direkte Vermessung von Feststoffproben. Nachteilig sind der erhöhte technische Aufwand, die Gefahr von Verschleppungs(Memory)-effekten, insbesondere aufgrund der geringen Probenvolumina (10-50µl Probenlösung/Messung) und die Möglichkeit von Carbidbildungen.

2.3.1.3 Analysestörungen

Störungen welche zu systematischen Fehlern bei der Messung führen können, nennt man in der AAS Interferenzen:

a) Spektrale Interferenzen

Durch unvollständige Isolierung der spezifischen Atomabsorption des zu bestimmenden Elements von Störstrahlung oder anderen Lichtverlusten entstehen spektrale Interferenzen. Häufig kommt es zu einer unspezifischen Untergrundabsorption bei der Wellenlänge der Analyselinie durch Moleküle oder Radikale. Ebenfalls können Streuungen der Strahlung der Primärlichtquelle an unverdampften Partikeln auftreten. Auftretende Störungen durch Emissionslicht aus dem Absorptionsvolumen können durch das Wechsellichtsystem vermieden werden. Man moduliert das Licht der Strahlenquelle mit einer bestimmten

Frequenz und verstärkt im Lock-in-Verstärker nur den mit der Modulationsfrequenz eintreffenden Signalanteil. So werden Fehler durch Emissionslicht aus der Flamme oder dem Graphitrohr vermieden.

b) Physikalische Interferenzen

Hierbei handelt es sich im wesentlichen um Transportinterferenzen. Die physikalischen Eigenschaften der Probe, wie Viskosität oder Oberflächenspannung, beeinflussen das Zerstreuen der Probe und den Transport des Aerosols in die Flamme.

c) Chemische Störungen

Beim Eindampfen des Aerosols in der Flamme kann es zur Bildung schwer verdampfbarer Verbindungen kommen. Diese Störungen sind im allgemeinen umso geringer, je heißer die verwendete Flamme ist. In Graphitrohröfen kann es zu Verdampfungs-Interferenzen kommen, wenn eine Begleitsubstanz dazu führt, daß das zu bestimmende Element bei einer niedrigeren Temperatur verflüchtigt wird, als es bei Abwesenheit der Begleitsubstanz der Fall wäre. So kann es schon bei der Vorbehandlung der Probe zu Verlusten am zu bestimmenden Element kommen. Störende Matrixbestandteile können aber auch chemisch gebunden werden. Ionisationsinterferenzen beruhen auf der Verschiebung des Ionisationsgleichgewichtes durch Begleitsubstanzen. Durch einen spektrochemischen Puffer, d.h. Salze von Elementen mit geringer Ionisationsenergie, lassen sich diese Störungen beseitigen.

2.3.1.4 Untergrundkompensation mit einem Kontinuumstrahler [74]

Das von der Primärlichtquelle emittierte Licht wird nicht nur durch die spezifische Adsorption, sondern auch durch Streustrahlungsverluste und nicht elementspezifische Absorption geschwächt. Es werden verschiedene Techniken angewandt, um die Atomabsorption von diesem Untergrund zu unterscheiden. Besonders häufig wird die Untergrundkompensation mit einer Kontinuumlichtquelle (Deuteriumlampe) durchgeführt. Dabei werden das Licht der Primärlichtquelle und des Kontinuumstrahlers abwechselnd durch das Absorptionsvolumen geführt. Die spezifische Linie der Linienstrahlers erfaßt hierbei die Gesamtabsorption, während die Messung mit dem Kontinuumstrahler in erster Näherung nur die unspezifischen Lichtverluste erfaßt. Während die spezifische Resonanzlinie sehr schmalbandig ist (Halbwertsbreite $< 0,01$ nm), wird bei der Verwendung eines Kontinuumstrahlers die wirksame spektrale Spaltbreite durch das spektrale Durchlaßprofil des Monochromators mäßiger Auflösung (Halbwertsbreite 0,2-2 nm) bestimmt. Der

Strahlungsfluß wird durch die Atomabsorption nicht merklich vermindert, wohl aber durch die breitbandige Absorption von Molekülen und die Lichtstreuung. Der Vergleich von Gesamtabsorption und unspezifischer Absorption erbringt dann die spezifische Absorption.

Diese Methode der Untergrundmessung funktioniert gut, wenn der Untergrund ein spektrales Kontinuum ist, z. B. bei Lichtstreuung an nicht verdampften Partikeln. Wenn der Untergrund jedoch fein strukturiert ist, kommt es zu systematischen Fehlern.

2.3.1.5 Spektrale Zerlegung, Strahlungsmessung, elektronische Meßwertverarbeitung

Der für die AAS nutzbare Spektralbereich geht vom kurzwelligen UV (Arsen 193,7 nm) bis zum nahen IR (Caesium 852,1nm). Im sogenannten Vakuum-UV unterhalb von 190 nm beginnen der atmosphärische Sauerstoff und die Flammengase zu absorbieren. Für die spektrale Zerlegung werden Prismen- oder Gittermonochromatoren verwendet. Der Monochromator hat lediglich die Aufgabe, die Resonanzlinie des zu bestimmenden Elementes von den anderen Emissionslinien aus der Strahlenquelle zu trennen. Zur Strahlungsmessung werden ausschließlich Photoelektronenvervielfacher verwendet. Die Photomultiplier sind Vakuumphotozellen mit einer Anode, einer strahlungsempfindlichen Elektrode (Photokathode) und mehreren Emissionskathoden (Dynoden), welche sich auf einem zunehmend positiven Potential gegenüber der Photokathode befinden. Wird von der Photokathode ein Photoelektron freigesetzt, so wird es von der ersten Dynode angezogen und fällt mit einer kinetischen Energie, die dem Spannungsabfall proportional ist, auf diese Dynode. Dort werden einige Sekundärelektronen freigesetzt, die beschleunigt werden und ihrerseits eine noch größere Zahl von Elektronen auslösen. Auf diese Weise wird der Effekt immer weiter verstärkt. Um die Extinktionswerte direkt auf einer linearen Skala ablesen zu können, werden die Signale in einem logarithmischen Verstärker entsprechend transformiert, da nach dem Lambert-Beerschen Gesetz die Konzentration dem logarithmischen Intensitätsverhältnis proportional ist.

2.3.1.6 Methode der Eichung

Wie alle quantitativen, spektrochemischen Analyseverfahren bedarf auch die quantitative Analyse in der AAS der Eichung mit Proben bekannten Gehaltes. Dabei ist es außerordentlich wichtig, das Eich- und Analyseproben in den wesentlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften übereinstimmen. Bei der Zerstäubung von flüssigen Proben sind physikalische Eigenschaften sehr bedeutsam, während chemische Reaktionen des zu analysierenden Elementes mit Bestandteilen der Matrix zu systematischen Fehlern bei der Eichung führen

können. Üblich sind die Eichmethoden mit synthetisierten Eichproben, mit analysierten Eichproben und durch differentielle Zugabe zu den Analyseproben (Eichzusatzverfahren). Neben der Zuverlässigkeit des Eichverfahrens kommt auch seiner Einfachheit besondere Bedeutung zu, da die Verfahren der Atomabsorptionsspektrometrie wenig eichstabil sind [68].

2.3.2 pH-Wert-Bestimmung

Da Wasserstoffionen an allen Bronstedschen Säure/Base Reaktionen beteiligt sind, ist ihre Konzentration zu einem der wichtigsten Parameter in der Chemie geworden. Sie beträgt in verdünnter wässriger Lösung zwischen 10^{-14} und 10^0 mol/l. Nach Sorensen wird die Skala durch $\text{pH} = -\log c_{\text{H}^+}$ ausgedrückt.

Sorensen merkte aber später, daß vor allem die „wirksame Konzentration“, d.h. die Aktivität der Wasserstoffionen, von Bedeutung ist. Daher liegt der modernen Definition des pH-Wertes die Aktivität der Wasserstoffionen zugrunde:

$$\text{pH} = -\log \frac{a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}^+}^0} = -\log \frac{c_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}^+}^0} \equiv \text{paH} \quad (2.63)$$

Dabei ist $a_{\text{H}^+}^0$ die Standardwasserstoffaktivität 1 mol/l, da nur dimensionslose Zahlen logarithmierbar sind. Die Aktivität einer Ionensorte ist aber nicht exakt meßbar, da sie niemals allein vorkommt. Kationen und Anionen sind immer gleichzeitig anwesend und machen zusammen die Ionenstärke aus. Ist γ_{H^+} nicht exakt bestimmbar, so müssen Näherungen gesucht werden, die auf meßbare Größen zurückzuführen sind und dem definierten paH Wert so nahe wie möglich kommen. Um den Aufwand zu verringern, benötigt man zum täglichen Gebrauch Standardlösungen. Diese dienen als Fixpunkte einer praktischen pH-Skala, vorausgesetzt sie sind genau vermessen und lassen sich gut reproduzieren. Somit sind praktische pH-Werte als ein Meßverfahren, welches Vergleiche mit diesen Lösungen darstellt, vereinbart.

Als Standardlösungen werden sogenannte Pufferlösungen verwendet, da diese ihren pH-Wert auch im Falle kleiner Verunreinigungen durch Säuren oder Basen konstant halten.

2.3.2.1 pH-Skalen

Hitchcock schlug 1936 vor, anstelle des pH Wertes einen konventionellen pH^0 -Wert einzuführen [75]:

$$\text{pH}^0 = -\log(b_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-}) \quad (2.64)$$

Dieser pH^0 kann mit der Meßkette $\text{Ag} | \text{AgCl}, \text{Meßlösung}, \text{KCl}, \text{H}_2 | \text{Pt}$ ohne Überführung exakt bestimmt werden, vorausgesetzt sie enthält eine bekannte Konzentration an Chlorid-Ionen. Der Einfluß der zugegebenen Chlorid-Ionen auf den pH^0 -Wert läßt sich aus mehreren Meßwerten mit stufenweise abnehmenden Chloridgehalt auf die Chloridkonzentration null extrapolieren. Der Aktivitätskoeffizient des Chlorids bei der Ionenstärke der chloridfreien Pufferlösung ist aber noch im Meßwert enthalten.

$$\text{pH}^0 = \text{p}(a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-})^0 \quad (2.65)$$

Durch addieren des $\log \gamma_{\text{Cl}^-}$ zum pH^0 kommt man zum pH Wert

$$\text{pH} = \text{p}(a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-})^0 + \log \gamma_{\text{Cl}^-} \quad (2.66)$$

Bates vom National Bureau of Standards (NBS) berechnete die Aktivitätskoeffizienten der Chlorid-Ionen nach der Debye-Hückel Theorie [76]. Als primäre pH Standardlösung bezeichnet man die so vermessenen Pufferlösungen. Ihre pH -Werte stellen zur Zeit die beste Annäherung an die als pH definierte Wasserstoffionenkonzentration dar. Die pH -Skala mit primären pH -Standard-Lösungen ist eine Mehrpunkteskala, da jede Pufferlösung unabhängig von einer anderen gemessen wurde. Diese Tatsachen verleihen der Skala eine große Sicherheit. Sie ist daher von der internationalen Norm IEC 746 und den meisten nationalen Normen übernommen worden; in Deutschland von der DIN 19266.

2.3.2.2 pH-Meßketten

a) Wasserstoffelektrode:

Einige Metalle verhalten sich, wenn sie von Wasserstoff umspült werden, wie eine Wasserstoffelektrode. An ihnen läuft die einfache Elektrodenreaktion ab:



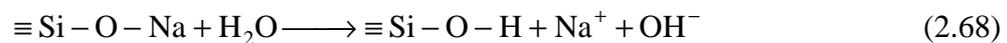
Bis zur Einführung der Glaselektrode war die Platin/Wasserstoffelektrode die wichtigste Meßelektrode. Der pH -Wert läßt sich aus der Meßkettenspannung ermitteln. Dem praktisch unbegrenzten Betriebsbereich der Wasserstoffelektrode stehen auch einige Nachteile gegenüber, nämlich die Anfälligkeit gegenüber stark reduzierenden oder oxidierenden

Substanzen, wie z.B. Ionen von Metallen, die in der Spannungsreihe über dem Wasserstoff liegen oder Nitraten in saurer Lösung [77].

b) Glaselektroden:

Glaselektroden besitzen am unteren Ende eine Kugelmembran. Der Sensor ist mit einer Bezugslösung gefüllt und mit einer Ableitelektrode versehen, um eine Membranspannung auszubilden. Alle spannungsführenden Teile sind elektrisch geschirmt, da sie gegenüber elektromagnetischen Feldern empfindlich sind, weil die Glasmembran einen hohen elektrischen Widerstand hat. Daher hat der Schaft einen Doppelmantel mit einer Metallfolie. 1875 erkannte Thomson, daß Glas in welchem Alkali-Ionen den Strom transportieren, als fester Elektrolyt wirken kann [78]. Heutzutage sind Glaselektroden die am häufigsten genutzten Instrumente zur Messung von pH-Werten.

An der Oberfläche alkalihaltiger Silikatgläser erfolgt beim Kontakt mit Wasser oder wässrigen Lösungen ein Ionenaustausch. Und zwar gehen Alkali-Ionen des Glases in die Lösung über, während sie durch Wasserstoff-Ionen aus der Lösung ersetzt werden. Somit entsteht eine dünne Schicht mit Hydroxylgruppen :



Dieser sogenannte Quellvorgang ist nach 24-48h abgeschlossen. Die entstandene Quellschicht wird als „Haber-Haugaard-Schicht“ bezeichnet. Die Alkali-Ionen sind auch für den Ladungstransport durch die Glasmembran verantwortlich. Um die Membranspannung zu messen, benötigt man zwei Ableitelektroden, welche sich zu beiden Seiten der Membran befinden. Auf der Innenseite befindet sich die sogenannte Ableitelektrode, auf der Seite der Meßlösung befindet sich die Bezugselektrode. Die Ableitelektrode ist eine kleine Bezugselektrode, die in den Innenpuffer, mit dem die Glaselektrode gefüllt ist, ohne Überführung eintaucht. Ziel ist eine symmetrische Meßkette, d.h. Bezugs- und Ableitelektrode haben bei allen Temperaturen jeweils die gleiche Galvanispannung. Außerdem muß der pH-Wert des Innenpuffers konstant bleiben. Als Ableitelektroden kommen die gleichen Systeme wie für Bezugselektroden in Frage. Am häufigsten findet die Silber/Silberchlorid-Elektrode Verwendung. Auch Kalomel- oder Thalamid-Ableitelektroden sind anzutreffen.

Heutzutage werden im Labor überwiegend handliche Einstabmeßketten, d.h. Kombinationen aus Bezugs- und Glaselektrode, benutzt.

2.3.2.3 Eichung von pH-Metern

Im allgemeinen wird die sogenannte Zweipunkt-Eichung angewandt. Es werden die EMK zweier Puffer gemessen und daraus die Bezugsgerade konstruiert. Eine Mehrpunkteichung, die sich auf mindestens drei Standardlösungen stützt, ergibt präzisere Ergebnisse.

Das pH-Meter wird also auf eine Eichgerade eingestellt. Alle Messungen müssen bei gleicher Temperatur durchgeführt werden. Mikroprozessor-pH-Meter berechnen den pH-Wert aus den Eich- und Meßwerten direkt nach den bekannte Formeln und den gespeicherten Eichwerten. Es ist nicht notwendig eine Eichlösung mit einem pH-Wert in der Nähe des Kettennullpunktes zu verwenden. Die bei analogen pH-Metern nach der Korrektur der Steilheit der Eichgeraden nötige Wiederholung der Eichung entfällt.

2.3.2.4 Fehlerquellen bei der pH-Messung

pH-Messungen bei kleinen Leitfähigkeiten bereiten oft Schwierigkeiten. Für Messungen in Wasser ist eine Leitfähigkeit $> 100\mu\text{S/cm}$ nötig.

Potentiometrische Messungen in Suspensionen oder Aufschlämmungen produziern oft große Meßabweichungen. Wird bei der pH-Messung in Suspension die Glaselektrode und die Salzbrücke in das Sediment einer sauren Erde gehalten, dann ist der gemessene pH-Wert geringer, als wenn die Elektroden in das Filtrat oder die überstehende Lösung gehalten werden. Die Glaselektrode zeigt dasselbe Potential an, im Sediment oder in der Flüssigkeit eines Zwei-Phasen-Systems. Die Position der Referenzelektrode ist aber kritisch.

Der sogenannte Alkalifehler tritt in alkalischen Lösungen infolge der Einwanderung von Kationen in die Haber-Haugaard-Schicht auf (Querempfindlichkeit gegenüber Kationen). Durch spezielle Glassorten kann dieser Fehler klein gehalten werden. In stark sauren Lösungen bei $\text{pH} < 1$ tritt ebenfalls ein sogenannter Säurefehler auf.

Wird die Lösung während der pH-Messung gerührt oder sonst eine Strömung an der Meßkette angelegt, so tritt häufig der sogenannte Rührfehler auf. Es wird empfohlen die Lösung zu rühren, bis diese gut durchmischt ist. Dann wird die Rührer abgeschaltet und einige Sekunden bis zum Ablesen gewartet.

Potentialeinstellzeiten sind ebenfalls zu beachten. Moderne pH-Meter zeigen $\Delta\text{pH}/\Delta t$ an. Meist wird ein pH-Wert erst dann angezeigt, wenn $\Delta\text{pH}/\Delta t$ ein festgelegtes Limit erreicht hat.

2.3.3 Charakterisierung der verwendeten Trägermaterialien

2.3.3.1 BET-Oberflächen-Bestimmung

Die am häufigsten genutzte Methode zur Bestimmung der Oberfläche ist die sogenannte Brunauer-Emett-Teller-(BET)-Methode [79], welche auf dem gleichnamigen Isotherme-Modell basiert.

$$\frac{p}{n \cdot (p_0 - p)} = \frac{1}{n_m \cdot c} + \frac{(c-1)}{n_m \cdot c} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (2.69)$$

n ist die Menge des adsorbierten Gases beim relativen Druck p/p_0 (Partialdruck/Sättigungsdampfdruck), n_m die Monoschichtkapazität und c eine Konstante, welche die Adsorptionswärme beinhaltet. Das Modell geht von einer Mehrschichtadsorption an einer homogenen Oberfläche aus. Die Gleichung beschreibt eine Gerade mit dem Achsenabschnitt $m=1/(n_m c)$ und der Steigung $b=(c-1)/(n_m c)$. Die Bedeckung mit einer Monoschicht erhält man aus $n_m=1/(m+b)$. In der Praxis gilt dies aber nur für den Relativdruckbereich von 0,05-0,30. Dort ist ein annähernd linearer Isothermenverlauf zu finden, welcher der ausgebildeten Monoschicht entspricht [80]. Dabei geht man davon aus, daß der Anfangspunkt dieses Bereiches (B-Punkt) mit der Monoschichtkapazität gleichgesetzt werden kann. n_m kann daher mit einer Ein-Punkt-Methode bestimmt werden. Stickstoff bei 77K wird im allgemeinen als Adsorptiv eingesetzt. Mit Kenntnis des Platzbedarfes a_m eines Adsorbatmoleküls, der Avogadro-Zahl N_L und der durch Stickstoffadsorption ermittelten Monoschichtkapazität n_m läßt sich die Oberfläche errechnen:

$$S_{\text{BET}} = a_m n_m N_L \quad (2.70)$$

2.3.3.2 Quecksilberporosimetrie

Die Quecksilberporosimetrie wird zur Bestimmung des totalen Porenvolumens und der Porengrößenverteilung im Makroporen- und Mesoporen-Bereich eingesetzt. Prinzipiell beruht die Methode darauf, daß eine progressive Erhöhung des hydrostatischen Drucks dazu führt, daß Quecksilber in fallender Reihenfolge der Porenweite in die Poren eindringt. Daher ergibt sich eine inverse Beziehung zwischen dem angewandten Druck p und dem Porenradius r_p . Für zylindrische Poren gilt die Washburn-Gleichung [81]:

$$r_p = (2\sigma / p) \cos \theta \quad (2.71)$$

Unter σ versteht man die Oberflächenspannung und unter θ den Kontaktwinkel. Um mit Hilfe dieser Gleichung r_p zu berechnen, wird $\sigma=484 \text{ mNm}^{-1}$ angenommen (der Wert für reines Quecksilber) und es wird angenommen, daß θ konstant bei 141° bleibt [80]. Das Volumen des

Quecksilbers, das in die Poren eindringt, wird gemessen, während der Druck in kleinen Schritten erhöht wird. Das Volumen $v(i)$ Hg bei einem ausgeübten Druck $p(i)$ gibt das aufsummierte Volumen aller zugänglichen Poren an, die einen Radius größer oder gleich $r_p(i)$ haben.

2.3.3.3 Volumenbestimmung in He (Wahre Dichte)

Die Bestimmung der Dichte beruht auf der Messung des Verdrängungsvolumens durch die Materialprobe.

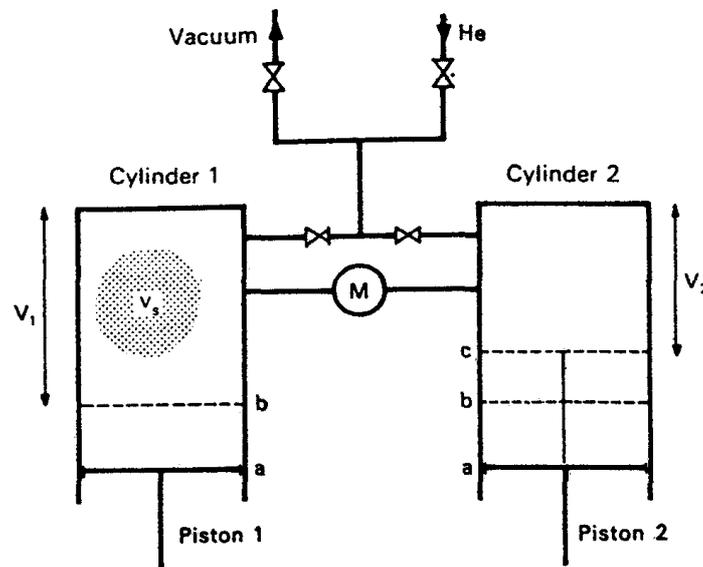


Abb.16: Pycnometer

Diese Messung werden als Pycnometrie und die verwendeten Instrumente als Pycnometer bezeichnet. Der Apparat besteht aus zwei identischen Zylindern, welche durch bewegliche Stempel verschlossen sind. Eine Probe der Masse w wird in den ersten der Zylinder(1) gebracht. Nach dem die Zylinder evakuiert worden sind, werden beide Zylinder mit Helium bis nahe an den Atmosphärendruck heran gefüllt. Dann wird die zwischen beiden Zylindern bestehende Verbindung geschlossen. Die zwei Stempel werden dann über die gleiche Distanz bewegt, d.h. von Position a zu Position b. Wenn v_s das Volumen der Probe ist, dann erlaubt das Boyle-Mariotte Gesetz folgendes:

$$p_1(V_1 - v_s) = p_2 V_2 \quad (2.72)$$

p_i und V_i sind Druck bzw. Volumina im jeweiligen Zylinder i . Bei gleichem Zylindervolumen ist $p_2 < p_1$, da $V_2 > V_1 - v_s$ ist. Das Helium in Zylinder 2 wird dann komprimiert (Position c), bis kein Druckunterschied zwischen beiden Zylinder besteht. Unter diesen Bedingungen ist das Volumen V_2 in Zylinder 2 gleich dem Volumen $V_1 - v_s$.

Es gilt

$$v_s = V_1 - V_2 \quad (2.73)$$

und für die Dichte ergibt sich

$$\rho_s = \frac{w}{v_s} \quad (2.74)$$

2.3.3.4 XRD/Röntgendiffraktogramme

Röntgenstrahlen haben eine Wellenlänge im Angström-Bereich und sind energiereich genug, um in Feststoffe einzutreten und deren interne Struktur zu ermitteln. Die Röntgenfeinstrukturuntersuchung beruht auf der Röntgenbeugung an Kristallen, genauer an der elastischen Streuung von Röntgenstrahlen an den Elektronen der Kristallatome. Laue vermutete 1912, daß aufgrund der Wellenlänge der Röntgenstrahlung diese bei Durchtritt durch einen Kristall gebeugt werden. Beugung erfolgt, wenn Wellen miteinander interferieren. Sind die Amplituden in Phase, so verstärken sie sich gegenseitig und bewirken eine erhöhte Intensität. Sind die Amplituden nicht in Phase, so löschen sie sich gegenseitig aus und die Intensität wird geringer. Gehen zwei Wellen von der gleichen Quelle aus, so hängt ihr Phasenverhältnis von den zurückgelegten Wegen ab.

Wenn wir uns ein Paket von reflektierenden Gitterebenen anschauen, so wird helle Reflektion beobachtet, wenn der Glanzwinkel die Braggsche Bedingung erfüllt:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (2.75)$$

mit d = Abstand der Netzebenenschar parallel zur Fläche (hkl)

n = Interferenz-Ordnung

θ = Glanzwinkel

Das Röntgendiffraktogram einer Pulverprobe wird mit einer festen, monochromatischen Röntgenquelle (meist Cu $K\alpha$) und einem bewegten Detektor gemessen. Dieser mißt die Intensität der gebeugten Strahlung als Funktion des Winkels 2θ zwischen eingestrahelter und gebeugter Strahlung ab. Da man mit einem Pulver arbeitet, erhält man ein Bild von Beugungslinien, denn ein Teil der Mikrokristalle ist so orientiert, daß gerade konstruktive Interferenz unter dem Winkel θ auftritt. Die dazugehörige Intensität des Peaks wird integral

Theoretische Grundlagen

ermittelt. Die erhaltene Linienlage und Linienintensität im Beugungsdiagramm ist substanzspezifisch. Dies wird zur Identifikation der Substanz genutzt, indem man das ermittelte Beugungsdiagramm mit einer Datenbasis (z.B. Powder Diffraction Files) vergleicht.

3. Experimenteller Teil

3.1 Verwendete Substanzen

3.1.1 Grundchemikalien

Substanz	Bemerkungen	Hersteller
Blei (II) Nitrat	p.a. Gehalt >99%	Fluka
Nickel (II) Nitrat·6H ₂ O	p.a. Gehalt >99%	Fluka
Kupfer (II) Nitrat·3H ₂ O	p.a. Gehalt >99,5%	Merck
Bidestilliertes Wasser		
HNO ₃ 0,1n	Fixanal	Merck
KOH 0,1n	Fixanal	Merck
Kaliumnitrat	p.A. Gehalt >99%	Fluka
Salpetersäure 65 %	p.A.	Merck
AAS Standardlösungen	Titrisol	Merck
Standardpufferlösung pH 6,865	(25 °C)	Riedel-de Häen
Standardpufferlösung pH 4,008	(25 °C)	Riedel-de Häen
Calciumhydroxid für Standard-Pufferlösung	(25 °C)	Merck

Tab.2: Verwendete Substanzen

3.1.2 Verwendete Aluminiumoxide

Es wurden verschiedene Typen von Aluminiumoxiden verwendet:

a) Cu²⁺/Ni²⁺ Adsorptionsexperimente

Bei den Adsorptionsexperimenten von Cu²⁺ und Ni²⁺ wurde das von der Firma Condea großtechnisch hergestellte, marktgängige Aluminiumoxid mit der Bezeichnung Puralox SCCa-25/190 verwendet. Zur Untersuchung der Abhängigkeit des Adsorptionsverhaltens von der Calcinierungstemperatur und den daraus resultierenden Eigenschaften des Al₂O₃, wurden verschiedene Aluminiumoxide hergestellt (Calcinierungsreihe).

b) Pb²⁺ Adsorptionsexperimente

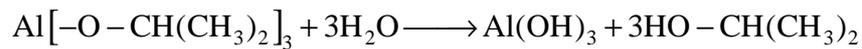
Als Trägermaterial bei der im Rahmen der Diplomarbeit [82] durchgeführten Messungen am System Pb²⁺/Al₂O₃ wurde ein Aluminiumoxid aus eigener Herstellung verwendet. Darstellung siehe [82].

3.1.2.1 Herstellung der Aluminiumoxide

Die Aluminiumoxide der „Calcinierungsreihe“ wurden aus Aluminiumisopropylat in Anlehnung an die Vorschriften aus [43] hergestellt. Festes Aluminiumisopropylat wurde in

Experimenteller Teil

einem Kolben vorgelegt und bei ca. 420 K Ölbadtemperatur im Vakuum vollständig geschmolzen. Bei 305 K (0,5 Torr) ging eine klare Flüssigkeit über. Nach Wechseln der Vorlage ging dann bei 430 K (0,5) Torr unter Luftkühlung reines Aluminiumisopropylat als klare Flüssigkeit über. Um eine Kristallisation in der Vorlage zu verhindern, wurde das Destillat sofort weiterverarbeitet. Das flüssige Aluminiumisopropylat wurde in einem Becherglas mit bidestilliertem Wasser bei 363 K hydrolysiert:



Dabei fiel als weißer, voluminöser Niederschlag Aluminiumhydroxid aus, welches nach Lagerung über Nacht abzentrifugiert wurde und anschließend bei 393 K getrocknet wurde. Anschließend wurden Fraktionen des Niederschlags im Ofen bei verschiedenen Temperaturen für 10h bzw. 6h calciniert. Dabei wurden jeweils eine Fraktion bei 823 K, 923 K, 1023 K, 1123 K, 1223 K und 1323 K für 4h calciniert. Eine weitere Fraktion wurde bei 1323 K für 6h calciniert. Die angegebenen Zeiten beziehen sich auf die Haltezeiten der Calciniertemperatur. Die Calciniertemperatur wurde in einem Ofen der Firma Nabertherm (Modell N100) mit einer Aufheizrate von 10K/min durchgeführt. Die Aluminiumoxide enthalten sehr feinkörnige Teilchen, welche die Adsorptionslösungen deutlich trüben. Auch im Zeitraum von Tagen sedimentieren diese nicht. Damit aus dem Überstand möglichst feststofffreie Proben genommen werden können, wurde das jeweilige Aluminiumoxid vor der Verwendung mehrmals in bidestilliertem Wasser aufgeschlämmt und dekantiert, bis der Überstand klar war. Die auf diese Weise hergestellten Aluminiumoxide werden im Weiteren nach ihren jeweiligen Calciniertemperaturen (823 bis 1323) benannt. Die Fraktion, welche für 4h bei 1323K calciniert wurde, wird als 1323(2) bezeichnet, während die für 6h bei 1323K calcinierte Fraktion als 1323(3) bezeichnet wird.

3.2 Charakterisierung des Adsorbens

Die Charakterisierung der Aluminiumoxide wurde bei der Bayer AG in Leverkusen durchgeführt. Folgende Bestimmungsmethoden wurden angewandt:

- Stickstoffadsorption bei 77K (Einpunktmethode)
- Volumenbestimmung in Helium (Vergleichspyknometer)
- Bestimmung des Hüllenvolumens in Hg
- Hg-Penetration (Porenverteilung)
- Röntgendiffraktometrie (XRD)

3.3 Untersuchung der Lösungen

3.3.1 pH-Messung

Es wurden ein Knick pH-Meter Modell 641 und eine Einstabmeßkette der Firma Ingold U455 verwendet. Als Innenelektrolyt wurde eine mit Silberchlorid gesättigte 0,1n KCl-Lösung in aq. Bidest. verwendet. Alle Messungen wurden in einem thermostatisierten Wasserbad durchgeführt (25 °C, Julabo paratherm ft1 electronic). Die Kalibrierung erfolgte durch eine Zweipunkteichung nach DIN 19268. Dazu wurden die EMK-Werte zweier Puffer gemessen, deren pH-Werte den zu erwartenden Meßbereich begrenzen sollten. Mit diesen EMK-Werten bestimmt das pH-Meter die Bezugsgrade im EMK-pH-Diagramm.

3.3.2 Atomabsorptions-Spektrometrie

Die AAS – Bestimmungen wurden mit einem Atomabsorptionsspektrometer 2280 der Marke Perkin-Elmer durchgeführt. Es handelt sich um ein Einstrahl-Wechsellicht-Gerät mit Gittermonochromator in Littrow-Aufstellung, Mehrbereichsphotomultiplier und der Möglichkeit zur Untergrund-Kompensation mit einer Deuterium-Lampe.

Flammentechnik:

- a) Luft/Acetylen Brenngas mit 10 cm Standard-Titan-Einschlitz-Brennerkopf,
Best.Nr. B072562
- b) Lachgas/Acetylen Brenngas mit 5 cm Einschlitz-Brennerkopf,
Best.Nr. B0067862

Graphitrohrofen:

Perkin Elmer „Heated Graphite Atomizer“ HGA 400 und Autosampler AS 1

3.3.2.1 Bestimmung der Metallionenkonzentration mittels AAS

Die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Metallionenkonzentrationen in wässriger Lösung sind mit Hilfe der Atomabsorptionsspektrometrie bestimmt worden. Zur Kalibrierung wurde das Standardkalibrierverfahren verwendet. Für jede Probe wurde eine Dreifachbestimmung durchgeführt.

Im folgenden werden die wichtigsten Geräteparameter für die quantitative Bestimmung von Al, Pb, Cu und Ni mitgeteilt.

Aluminium-Bestimmung [83] :

Strahlenquelle : Einelement-Hohlkathodenlampe

Lampenstrom : 19 mA

Wellenlänge : 308,2 nm

spektrale Spaltbreite: 0,7 nm

Graphitrohrfentechnik [84,58] :

Graphitrohr : Pyrobeschichtet mit L'vov Plattform

Schutzgas : Argon, Vordruck 3,5 bar, Spülstrom 300 ml/min

D₂ - Untergrundkorrektur : eingeschaltet

Signalauswertung : Peakfläche

Probenvolumen : 10 µl

Linearer Bereich : 0,01-5 mg/l

Temperaturprogramm :

Schritt	1	2	3	4*	5
Temperatur °C	90	120	1500	2400	2500
Aufheizzeit s	1	10	30	0	1
Verweilzeit s	2	40	3	5	15

* Meßwerterfassung bei reduziertem Argonspülstrom 50ml/min

Blei-Bestimmung [86] :

Strahlenquelle : Einelement-Hohlkathodenlampe

Lampenstrom : 14 mA

Wellenlänge : 283,3 nm

spektrale Spaltbreite: 0,7 nm

Flammentechnik :

Brenner : mit Prallkugel

Brennergemisch : Acetylen / Luft

Strömungsgeschwindigkeit : Acetylen 0,9 l/min ; Luft 15,5 l/min

Arbeitsdruck Acetylen : 82 kPa

Integrationszeit : 3 sec

Linearer Bereich : 1-20 mg/l

Experimenteller Teil

Graphitrohrentechnik [87] :

Graphitrohr : Pyrobeschichtet mit L'vov Plattform
Schutzgas : Argon, Vordruck 3,5 bar, Spülstrom 300 ml/min
D₂ - Untergrundkorrektur : eingeschaltet
Signalauswertung : Peakfläche
Probenvolumen : 10 µl
Linearer Bereich : 0,05-2 mg/l
Temperaturprogramm :

Schritt	1	2	3	4*	5
Temperatur °C	90	120	500	2100	2500
Aufheizzeit s	1	10	20	0	1
Verweilzeit s	2	40	10	5	15

* Meßwerterfassung bei reduziertem Argonspülstrom 50ml/min

Nickel-Bestimmung [88] :

Strahlenquelle : Einelement Hohlkathodenlampe
Lampenstrom : 12 mA
Wellenlänge : 232,0 nm (346,2 nm, 303,8 nm)
spektrale Spaltbreite: 0,7 nm

Flammentechnik :

Brenner : mit Prallkugel
Brennergemisch : Acetylen / Luft
Strömungsgeschwindigkeit : Acetylen 0,9 l/min ; Luft 15,5 l/min
Arbeitsdruck Acetylen : 82 kPa
Integrationszeit : 3 sec
Linearer Bereich : 0,1-5 mg/l

Graphitrohrentechnik [89] :

Graphitrohr : Pyrobeschichtet mit L'vov Plattform
Schutzgas : Argon, Vordruck 3,5 bar, Spülstrom 300 ml/min
D₂ - Untergrundkorrektur : eingeschaltet
Signalauswertung : Peakfläche
Probenvolumen : 10 µl
Linearer Bereich : 0,05-0,1 mg/l

Experimenteller Teil

Temperaturprogramm :

Schritt	1	2	3	4*	5
Temperatur °C	90	120	1000	2300	2500
Aufheizzeit s	1	10	30	0	1
Verweilzeit s	2	40	3	3	15

* Meßwerterfassung bei reduziertem Argonspülstrom 50ml/min

Kupfer-Bestimmung :

Strahlenquelle : Mehrelement-Hohlkathodenlampe

Lampenstrom : 8 mA

Wellenlänge : 342,8 nm

spektrale Spaltbreite: 0,7 nm

Flammentechnik :

Brenner : mit Prallkugel

Brennergemisch : Acetylen / Luft

Strömungsgeschwindigkeit : Acetylen 0,9 l/min ; Luft 15,5 l/min

Arbeitsdruck Acetylen : 82 kPa

Integrationszeit : 3 sec

Linearer Bereich : 0,1-5 mg/l

Graphitrohrentechnik [90] :

Graphitrohr : Pyrobeschichtet mit L'vov Plattform

Schutzgas : Argon, Vordruck 3,5 bar, Spülstrom 300 ml/min

D₂ - Untergrundkorrektur : eingeschaltet

Signalauswertung : Peakfläche

Probenvolumen : 10 µl

Linearer Bereich : 0,05-0,1 mg/l

Temperaturprogramm :

Schritt	1	2	3	4*	5
Temperatur °C	90	120	1500	2400	2500
Aufheizzeit s	1	10	30	0	1
Verweilzeit s	2	40	3	3	15

* Meßwerterfassung bei reduziertem Argonspülstrom 50ml/min

3.3.3 Messgenauigkeit/Fehlerbetrachtung

Die Benutzung von Eichgeraden anstelle der in Wirklichkeit gekrümmten Eichkurve führt zu einer Meßunsicherheit bei der Bestimmung des pH-Wertes. Über einen großen Meßbereich läßt sich die Unsicherheit nur mit Hilfe einer Eichkurve ermitteln, die mit dem mV-Meßbereich des pH-Meters aufgenommen wird. Die DIN 19268 gibt die Bedingungen für bestimmte Standardabweichungen an. Für die Messung nach Eichung mit zwei pH-Standardlösungen gilt: Auflösung des pH-Meters $\Delta U = \pm 1 \text{ mV}$ bzw. $\text{pH} = \pm 0,02$ / Temperaturdifferenz $\Delta T < 0,5 \text{ K}$ / Standardabweichung der pH-Meters $s < 0,05$. Die Rauschspannung des verwendeten Widerstandes setzt der pH-Messung mit einer Unsicherheit von $\pm \Delta \text{pH} > 0,005$ eine theoretische Grenze.

Im Gegensatz zur Emissionsspektralanalyse ist der Konzentrationsbereich, in dem genaue Bestimmungen der Konzentration von Lösungen durch Atomabsorptionsspektrometrie möglich sind, relativ klein. Dies gilt sowohl für die Flamme als Absorptionsvolumen, als auch für die Ofenmethode. Zum einen ist die relative Standardabweichung bei kleinen Konzentrationen aufgrund der Schwankungen bei der Strahlungsmessung groß. Zu höheren Konzentrationen hin wird die Standardabweichung durch die Konzentrationsschwankungen des Analyseelementes im Absorptionsvolumen bestimmt, bis es dann bei noch höheren Konzentrationen zu einer zunehmenden Krümmung der Eichkurve $A(\text{Extinktion}) = f(c)$ kommt.

Mit Hilfe der Graphitrohrmethode können Konzentrationen bestimmt werden, welche um den Faktor 100 niedriger sind als bei der Flammenmethode. Die Kalibrierkurven liefern allerdings schlechtere Regressionen als bei der Flammenmethodik.

Die Konzentrationsbereiche, in denen lineare Kalibrierkurven vorliegen, sind für jedes Element und jede Meßmethodik in Kapitel 3.3.2.1 angegeben.

3.4 Versuchsdurchführung

3.4.1 Kinetische Untersuchungen

Es wurde ein 100 ml Rundkolben mit Sovirel-Anschlüssen für die pH-Elektrode verwendet. Die Suspension wurde mit KPG-Rührer gerührt und mit N_2 gespült. 0,2g Puralox-Aluminiumoxid wurden mit 100 ml bidestilliertem Wasser mit 0,002 mol/l KNO_3 -Hintergrundelektrolyt für 24h vorequibriert. Die Metallkomponenten wurden in Form von $\text{Me}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen gleichzeitig mit 0,1n HNO_3/KOH zugegeben. Alle Messungen wurden bei 298,15K durchgeführt. Es wurde die zeitliche Änderung der Metallionenkonzentration, der Aluminiumionenkonzentration und des pH-Wertes verfolgt.

Experimenteller Teil

Metallionenkomponente	Kupfer	Nickel
Metallionenmenge $\text{Me}^{2+}(0)$ / mol	1,09888e-5	1,15228e-5
Hintergrundelektrolyt / mol/l	2e-3	2e-3
Temperatur / K	298,15	298,15
Volumen / l	0,1	0,1
Puralox- Al_2O_3 / g	0,2	0,2

3.4.2 Desorptionsmessungen

0,2g Puralox Aluminiumoxid wurden mit 50ml $2 \cdot 10^{-3}$ M KNO_3 und $1 \cdot 10^{-5}$ mol KOH für 24h vorequibriert. Nach Zugabe der Metallionenkomponente wurde für 24, 48 bzw. 72h geschüttelt. Anschließend wurden verschiedene Mengen an 0,1n HNO_3 zugegeben und nach 96h Equilibrieren die Metallionenkonzentration in Lösung gemessen.

Metallionenkomponente	Kupfer	Nickel
Metallionenmenge $\text{Me}^{2+}(0)$ / mol	5,4944e-6	5,7614e-6
Hintergrundelektrolyt / mol/l	2e-3	2e-3
Temperatur / K	298,15	298,15
Puralox- Al_2O_3 / g	0,2	0,2

3.4.3 Löslichkeit der Aluminiumoxide

- a) Die Löslichkeit des Aluminiumoxides wurde bestimmt, indem 0,05l einer $2 \cdot 10^{-3}$ M KNO_3 mit unterschiedlichen Mengen an KOH bzw. HNO_3 versetzt wurden. Die einzelnen Proben wurde für 72h geschüttelt und anschließend der pH-Wert nach dem Abdekantieren der Lösung ermittelt. Die Aluminiumionenkonzentration wurde nach Filtration über 0,1 μm Nylon-Membranfilter gemessen.

Metallionenkomponente	-
Metallionenmenge $\text{Me}^{2+}(0)$ / mol	-
Hintergrundelektrolyt / mol/l	2e-3
Temperatur / K	298,15
Aluminiumoxide / g	Puralox 0,1 823 0,1 923 0,1 1023 0,1 1123 0,1 1223 0,1 1323(2) 0,1 1323(3) 0,1

- b) Es wurde die Ionenstärkeabhängigkeit der Aluminiumoxid-Löslichkeit untersucht. Die Löslichkeit des Aluminiumoxides wurde bestimmt, indem 0,05l verschiedener KNO_3 -Konzentration mit unterschiedlichen Mengen an KOH bzw. HNO_3 versetzt wurden.

Experimenteller Teil

Die einzelnen Proben wurde für 72h geschüttelt und anschließend der pH-Wert nach dem Abdekantieren der Lösung ermittelt. Die Aluminiumionenkonzentration wurde nach Filtration über 0,1µm Nylon-Membranfilter gemessen.

Metallionenkomponente	-
Metallionenmenge $Me^{2+}(0)$ / mol	-
Hintergrundelektrolyt / mol/l	2e-3 / 6e-3 / 2e-2 / 2e-1
Temperatur / K	298,15
Aluminiumoxide / g	Puralox 0,1 g

3.4.4 Ionenstärke-Abhängigkeit

Es wurden 0,1g Puralox-Aluminiumoxid für 24h mit je 50ml KNO_3 -Lösung unterschiedlicher Konzentration + x µl KOH/ HNO_3 in PE-Gefäßen vorequibriert. Nach Zugabe von $Cu(NO_3)_2$ wurde für 48h geschüttelt. Der pH-Wert der Lösung sowie die Metallionenkonzentration wurden nach dem Abdekantieren gemessen. Die Aluminiumionen-Konzentration wurde nach Filtration über 0,1 µm Nylon-Membranfilter gemessen.

Metallionenkomponente	Kupfer
Metallionenmenge $Me^{2+}(0)$ / mol	5,4944e-6
Hintergrundelektrolyt / mol/l	2e-3 / 6e-3 / 2e-2 / 2e-1
Temperatur / K	298,15
Aluminiumoxide / g	Puralox 0,1 g

3.4.5 Adsorbensmenge

0,01-0,3g Aluminiumoxid wurden für 24h mit $0,051 \cdot 10^{-3}$ M KNO_3 + x µl 0,1M KOH/ HNO_3 in PE-Gefäßen (65 ml) vorequibriert. Anschließend wurde die Metallionenkomponente als entsprechendes Metallnitrat hinzugegeben und für 48h geschüttelt. Der pH-Wert der Lösung sowie die Metallionenkonzentration wurden nach dem Abdekantieren gemessen. Die Aluminiumionen-Konzentration wurde nach Filtration über 0,1 µm Nylon-Membranfilter gemessen. Analog wurde auch die reine Löslichkeit der Schwermetallhydroxide untersucht, d.h. die Messung für 0g Aluminiumoxid entsprechend ohne Vorequilibrieren durchgeführt.

Metallionenkomponente	Kupfer	Nickel
Metallionenmenge $Me^{2+}(0)$ / mol	5,4944e-6	5,7614e-6
Hintergrundelektrolyt / mol/l	2e-3	2e-3
Temperatur / K	298,15	298,15
Puralox- Al_2O_3 / g	0 / 0,01 / 0,03 / 0,1 / 0,2 / 0,3	0 / 0,03 / 0,06 / 0,1 / 0,2 / 0,3

3.4.6 Calcinierungstemperatur

a) gleiche Aluminiumoxidmenge

Jeweils 0,1g eines Aluminiumoxides gleicher Calcinierungstemperatur wurden für 24h mit $0,051 \cdot 2 \cdot 10^{-3}$ M KNO_3 + x μl 0,1M KOH/HNO_3 in PE-Gefäßen (65 ml) vorequiliibriert. Anschließend wurde die Metallionenkomponente als entsprechendes Metallnitrat hinzugegeben und für 48h geschüttelt. Der pH-Wert der Lösung sowie die Metallionenkonzentration wurden nach dem Abdekantieren gemessen. Die Aluminiumionen-Konzentration wurde nach Filtration über 0,1 μm Nylon-Membranfilter gemessen.

Metallionenkomponente	Kupfer		Nickel	
Metallionenmenge $\text{Me}^{2+}(0)$ / mol	5,091e-6		5,7614e-6	
Hintergrundelektrolyt / mol/l	2e-3		2e-3	
Temperatur / K	298,15		298,15	
Al_2O_3 -Typ / g	823	0,1	823	0,1
	923	0,1	923	0,1
	1023	0,1	1023	0,1
	1123	0,1	1123	0,1
	1223	0,1	1223	0,1
	1323(2)	0,1	1323(2)	0,1
	1323(3)	0,1	1323(3)	0,1

b) gleiche BET-Oberfläche

Jeweils x g eines Aluminiumoxides gleicher Calcinierungstemperatur wurden für 24h mit $0,051 \cdot 2 \cdot 10^{-3}$ M KNO_3 + x μl 0,1M KOH/HNO_3 in PE-Gefäßen (65 ml) vorequiliibriert. Anschließend wurde die Metallionenkomponente als entsprechendes Metallnitrat hinzugegeben und für 48h geschüttelt. Der pH-Wert der Lösung sowie die Metallionenkonzentration wurden nach dem Abdekantieren gemessen. Die Aluminiumionen-Konzentration wurde nach Filtration über 0,1 μm Nylon-Membranfilter gemessen.

Metallionenkomponente	Kupfer		Nickel	
Metallionenmenge $\text{Me}^{2+}(0)$ / mol	5,091e-6		5,7614e-6	
Hintergrundelektrolyt / mol/l	2e-3		2e-3	
Temperatur / K	298,15		298,15	
Al_2O_3 -Typ / g	823	0,0456	823	0,0456
	923	0,0514	923	0,0514
	1023	0,0557	1023	0,0557
	1123	0,0696	1123	0,0696
	1223	0,0747	1223	0,0747
	1323(2)	0,1000	1323(2)	0,1000
	1323(3)	0,1125	1323(3)	0,1125

3.4.7 Kombinationsmessungen

0,03 bzw. 0,1g Aluminiumoxid wurden für 24h mit $0,051 \cdot 2 \cdot 10^{-3} \text{ M KNO}_3 + x \mu\text{l } 0,1\text{M KOH/HNO}_3$ in PE-Gefäßen (65 ml) vorequibriert. Anschließend wurden die Metallionenkomponenten als jeweils entsprechendes Metallnitrat hinzugegeben und für 48h geschüttelt. Der pH-Wert der Lösung sowie die Metallionenkonzentrationen wurden nach dem Abdekantieren gemessen. Die Aluminiumionen-Konzentration wurde nach Filtration über $0,1 \mu\text{m}$ Nylon-Membranfilter gemessen. Analog wurde auch die reine Löslichkeit der Schwermetallhydroxide untersucht, d.h. die Messung für 0g Aluminiumoxid entsprechend ohne Vorequilibrieren durchgeführt.

Metallionenkomponente	Kupfer	Nickel
Metallionenmenge $\text{Me}^{2+}(0) / \text{mol}$	5,1263e-6	5,7614e-6
Hintergrundelektrolyt / mol/l	2e-3	2e-3
Temperatur / K	298,15	298,15
Puralox- $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{g}$	0 / 0,03 / 0,1	0 / 0,03 / 0,1

3.4.8 Pb-Messungen

Die in dieser Arbeit modellierten Messungen des Systems $\text{Pb}^{2+}/\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Pb}^{2+}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ wurden im Rahmen der Diplomarbeit „Zur Wechselwirkung von Metallionen mit Aluminiumoxid“ von D.Judat [82] durchgeführt.

3.5 Voruntersuchungen

3.5.1 Untersuchungen zur Adsorption von Metallionen an Gefäßwänden

(Werkstoffauswahl)[91]

Es wurde die Adsorption von Metallionen an Quarzgefäßen und Polyethylengefäßen mit Volumina von 65 ml untersucht. Die Gefäße wurden mehrmals mit bidestillierten Wasser gespült und in verdünnter Salpetersäure gewaschen. Nach nochmaligem Ausspülen mit bidestilliertem Wasser wurden sie anschließend für ca. 3h im Wasserdampf konditioniert. Die so vorbehandelten Gefäße wurden jeweils mit einer Lösung der Ausgangskonzentrationen von 10^{-5} mol/l bis 10^{-7} mol/l Cu (II), Ni (II) bzw. Pb(II) gefüllt. Die Metallionenkonzentration in der Lösung wurde nach 36stündigem Schütteln bestimmt.

Experimenteller Teil

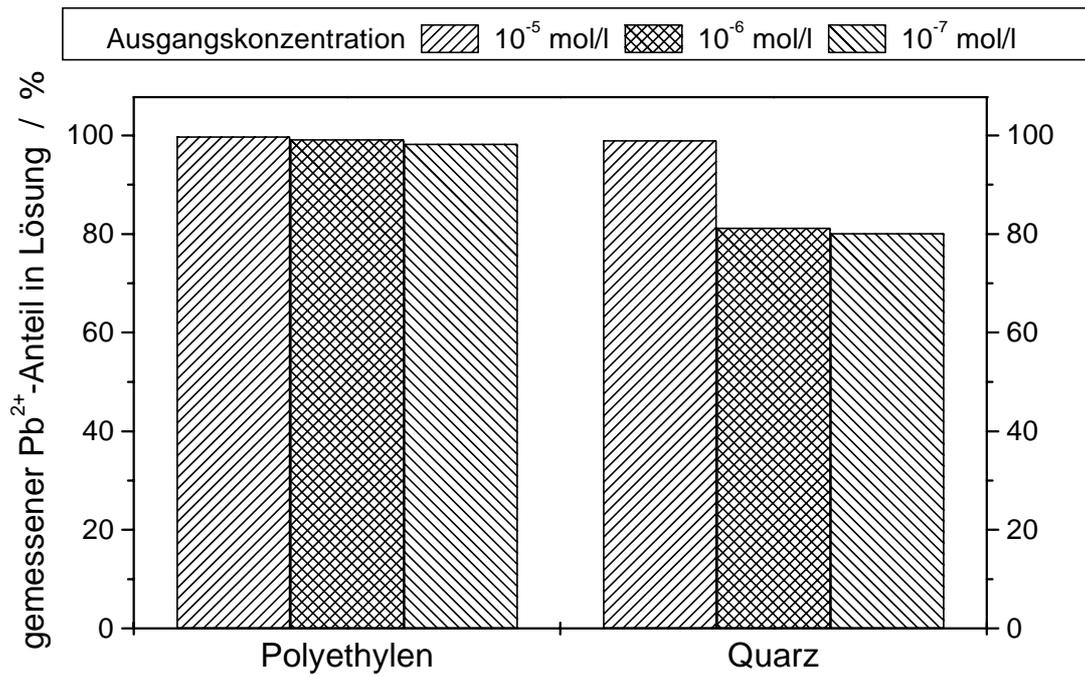


Abb.17: Adsorption von Pb^{2+} an Polyethylen- bzw. Quarzgefäßen [100]

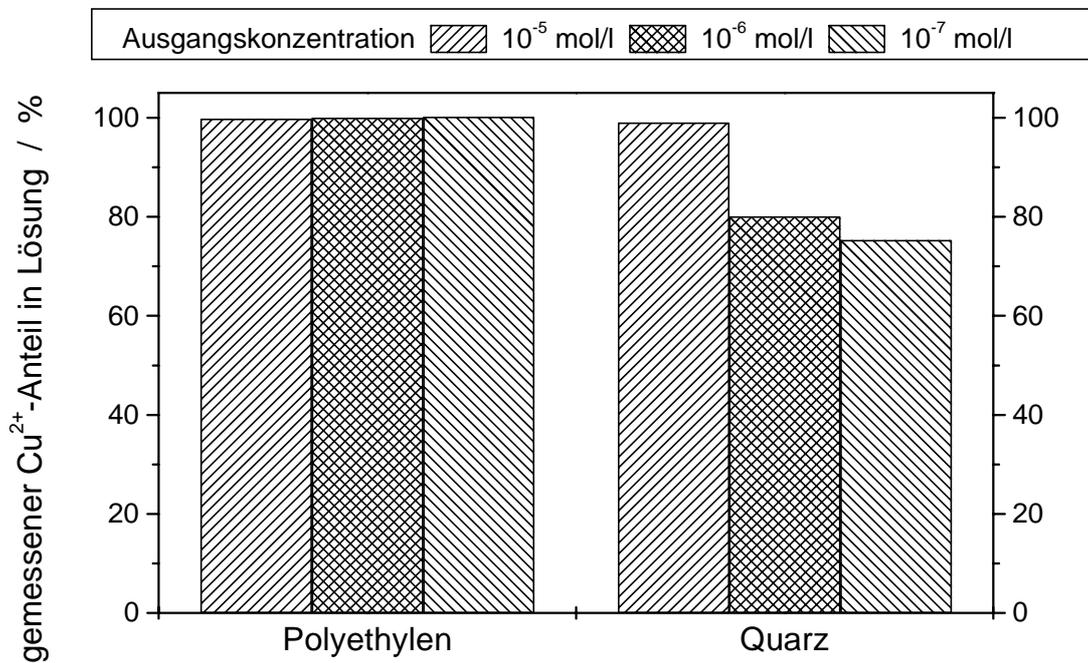


Abb.18: Adsorption von Cu^{2+} an Polyethylen- bzw. Quarzgefäßen

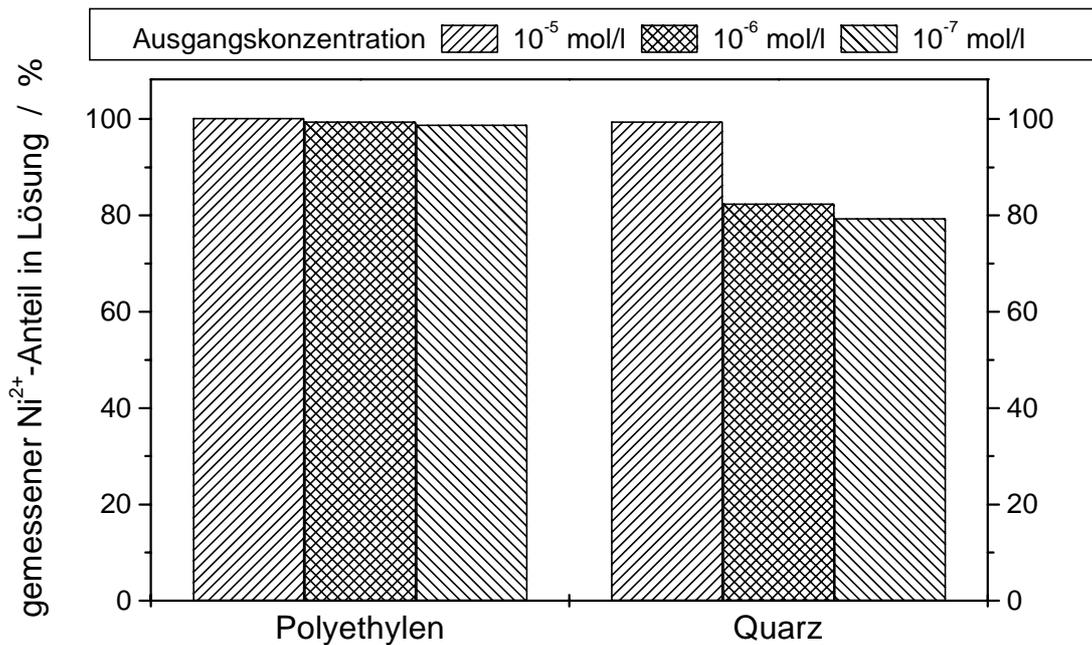


Abb.19: Adsorption von Ni²⁺ an Polyethylen- bzw. Quarzgefäßen

Die Adsorption der Ionen aus wässriger Lösung an Polyethylengefäßen ist im Rahmen der Meßgenauigkeit zu vernachlässigen. Die Adsorption an Quarzgefäßen dagegen ist erheblich. Alle Experimente wurden aufgrund dieser Untersuchungen mit Polyethylengefäßen durchgeführt.

3.5.2 Untersuchungen zur Adsorption an Filtermaterialien

Desweiteren wurde sichergestellt, daß die verwendeten 0.1 µm Nylon-Membranfilter keine meßbare Adsorption von Metallionen zeigen. In Abb. 20 werden die gemessenen Konzentrationen für Lösungen unterschiedlicher Ausgangs-Konzentration vor und nach dem Filtrieren exemplarisch für das Cu²⁺-Ion gezeigt. Dabei wurden jeweils 20ml Lösung über die Filter gezogen. Da im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Unterschiede in den gemessenen Konzentrationen zu erkennen sind, liegt die mögliche Adsorption am Filtermaterial weit unterhalb des hier interessanten Konzentrationsbereiches.

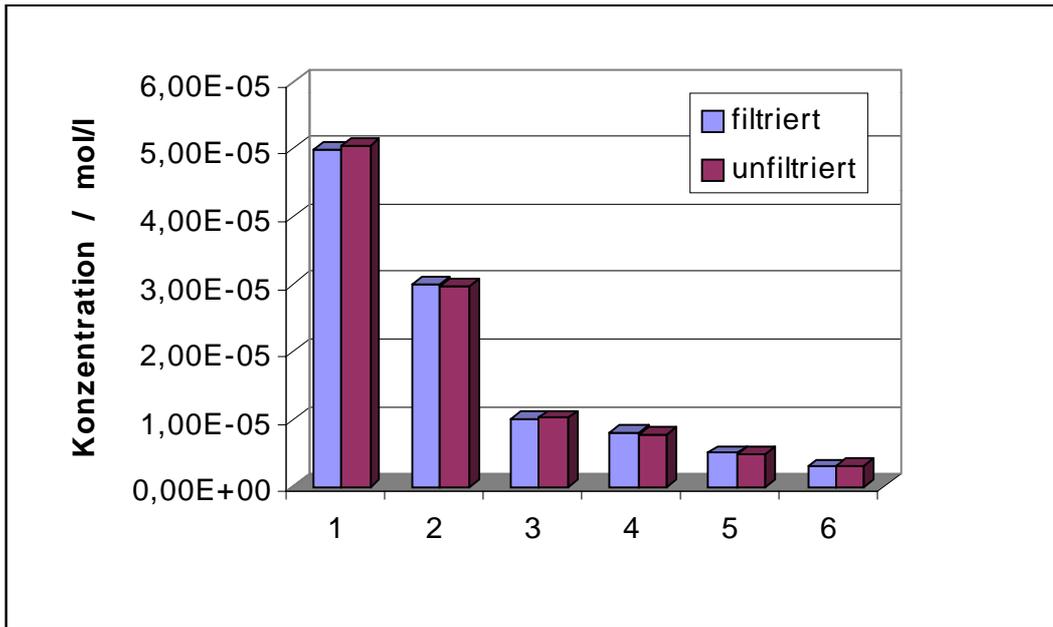


Abb.20: Untersuchungen zur Adsorption am Filtermaterial

3.5.3 Reproduzierbarkeit

Anhand zweier hier dargestellter Messreihen soll die Reproduzierbarkeit der Versuchsreihen überprüft werden. Die Sorption von Kupfer-Ionen an Aluminiumoxid für zwei

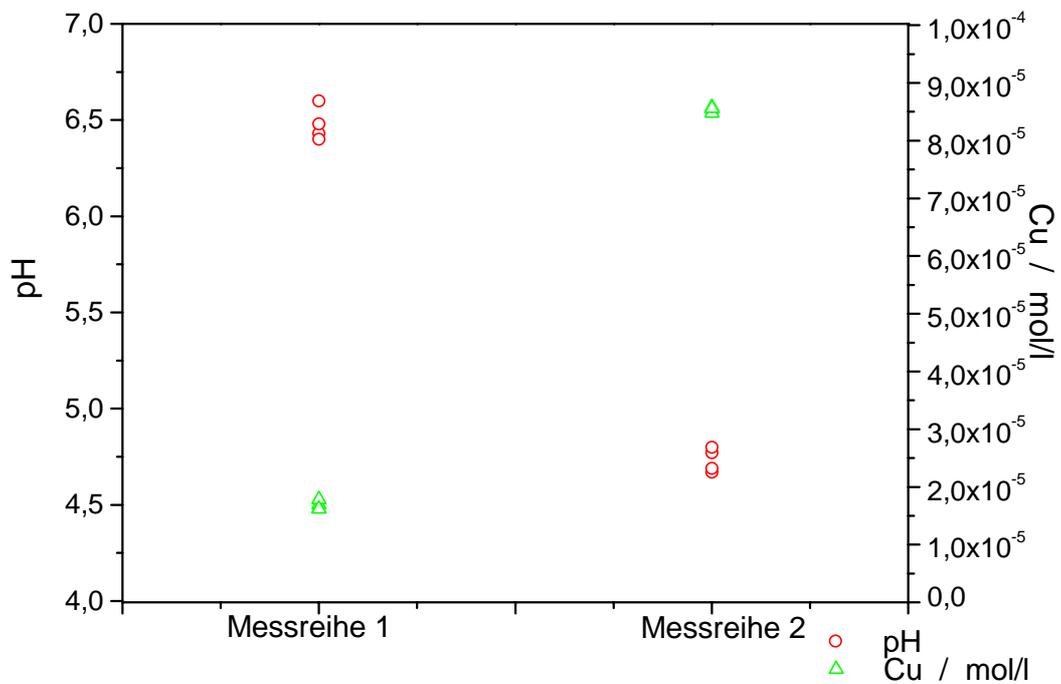


Abb.21: Untersuchung der Reproduzierbarkeit

Experimenteller Teil

unterschiedliche Zugabemengen an Säure/Base wurde untersucht. Dabei wurden die Kupferrestkonzentration sowie der sich einstellende pH-Wert im Gleichgewicht gemessen. Im Rahmen jeder Messreihe wurden die Bestimmungen an jeweils vier Ansätzen unter gleichen Bedingungen durchgeführt.

Es ergeben sich folgende Mittelwerte und Standardabweichungen

	Metallionenkonzentration / mol/l		pH-Wert	
	Mittelwert	Standardabweichung	Mittelwert	Standardabweichung
Messreihe 1	1,68144e-5	7,50982e-7	6,4775	0,08808
Messreihe 2	8,537825e-5	4,03259e-7	4,7325	0,06238

Tab.3: Reproduzierbarkeit der Messungen

3.6 Verwendete Software und Hardware

Die Modellkalkulationen wurden mit Hilfe von verschiedenen Programmen in der Programmiersprache Pascal (Fa. Borland) auf IBM-kompatibler Hardware (Pentium-Prozessoren der Fa. Intel) durchgeführt. Die neuen Programme ION-ALLE.EXE und ION-BREIT.EXE basieren auf dem von Prof. Dr. E. Baumgarten entwickelten Programm AW.EXE. Diese im Rahmen dieser Arbeit verwendeten, neuen Programme erlauben neben dem komfortablen Editieren der Daten, der Aus- und Eingabe der Daten in ASCII-Form und der Daten-Anpassung mittels verschiedener Optimierungs-Algorithmen (Simplex-Verfahren, statistische Optimierung, Cluster-Optimierung) auch die Verwendung von Datenfeldern mit mehr als 2000 Einzeldaten sowie die Interpolation der Ergebnisdaten.

Die vorliegende Arbeit wurde mit den Softwarepaketen Microsoft Office und Microcal Origin erstellt.

4. Meßergebnisse und Auswertung

4.1 Modellierung der Teilsysteme und des Gesamtsystems

Das angewandte Modell basiert auf einem im Arbeitskreis Baumgarten entwickelten chemischen Oberflächen-Reaktionsmodell zur Beschreibung der Sorptionsprozesse in einem System $\text{Me}^{n+}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ [92,93]. Unter „Sorptions“ versteht man in diesem Fall jeden Vorgang, der Metallionen aus der Lösung entfernen kann. Es werden die Fällung des Metalls als Hydroxid, die Fällung als Aluminat sowie die Adsorption an Al_2O_3 berücksichtigt. Dabei spielt insbesondere die Auflösung des Al_2O_3 -Trägers eine entscheidende Rolle, die im allgemeinen in vergleichbaren Modellen vernachlässigt wird, ebenso wie die zugegebene Menge an Säure oder Base. Aufgrund des Einflusses auf den pH-Wert sollte ebenfalls die Einwirkung von Luft- CO_2 berücksichtigt werden.

Das Modell erlaubt die Berechnung der Gleichgewichtskonzentration der Metallionen, der Gleichgewichtskonzentration der Aluminiumionen und des Gleichgewichts-pH-Wertes in Abhängigkeit von der Ausgangsmenge an Al_2O_3 , der spezifischen Oberfläche des Al_2O_3 , dem Volumen an Gasphase und Flüssigphase, der Ausgangskonzentration an Metallionen und der zugegebenen Säure- bzw. Basen-Menge.

Das Modell beschreibt die untersuchten Systeme auf der Basis der Massenwirkungsgesetze der in der Suspension möglichen Reaktionen. Die verschiedenen Reaktionen beeinflussen sich gegenseitig. Die Rechengrößen, wie z.B. der pH-Wert, sind eine Funktion von vielen verschiedenen Lösungsparametern und können daher nicht unabhängig variiert und untersucht werden. Der sich ergebende Satz von Massenbilanz-Gleichungen, die sich aus den Massenwirkungsgesetzen ergeben, erlaubt keine analytische Lösung, sondern wird mit Hilfe von Optimierungsverfahren gelöst.

Im Gegensatz zu den in [92,93] angewandten Modellkalkulationen wurde im Rahmen dieser Arbeit die Möglichkeit der Adsorption und der Aluminatfällung für dasselbe Metallion in das Modell integriert. Desweiteren wird die Oberflächen-Hydroxylierung und -Protonierung des Aluminats berücksichtigt. Die verbesserte Rechenleistung erlaubt jetzt auch eine simultane Kalkulation aller Parameter, während ursprünglich einzelne Teilsysteme nur nacheinander berechnet wurden. Ebenso ist der Optimierungsprozeß durch die Anwendung mehrerer Optimierungsverfahren entscheidend verbessert worden.

Die untersuchten Lösungen werden als ideal angesehen, d.h. der Aktivitätskoeffizient ist eins. Diese Annahme ist für die konstante Konzentration an Hintergrundelektrolyt, die höher als die der anderen Spezies ist, erlaubt.

Die verwendeten Gleichgewichtskonstanten in der Rechnung sind intrinsische Gleichgewichtskonstanten. Die Potentialabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten läßt sich folgendermaßen beschreiben (siehe auch Theorie 2.1.2.4):

$$K = K_{\text{intr.}} \cdot \exp\left(\frac{zF\psi}{RT}\right) \quad (4.1)$$

mit R = Gaskonstante

F = Faraday-Konstante

ψ = Potential

K = Gleichgewichtskonstante

Schulthess hat aufgrund von Ergebnissen von Säure/Base-Titrations die Anwendbarkeit des Coulombschen Korrekturterms grundsätzlich angezweifelt [34,35]. Da sich die Beschreibung des Systems durch die Berücksichtigung der Potentialabhängigkeit nicht bedeutsam verbessern ließ, wurden im Modell intrinsische Gleichgewichtskonstanten verwendet.

4.1.1 System Kohlendioxid/Wasser

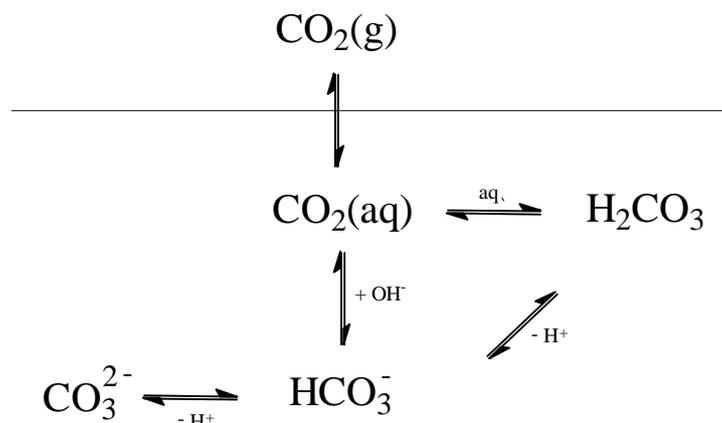
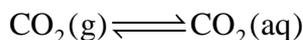


Abb.22: SYSTEM KOHLENDIOXID - WASSER

Das CO_2 aus der Gasphase geht in die wäßrige Phase über :



$$[\text{CO}_2] = H_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{CO}_2} \quad (4.2)$$

mit H = Henrysche Konstante ($3,026 \cdot 10^{-7}$ mol/(l·Pa) / 25 ° C)

p = Partialdruck (35,464 Pa)

Kohlensäurebildung wird durch das folgende Gleichgewicht beschrieben :



$$K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad (4.3)$$

Meßergebnisse und Auswertung

Weiterhin kann durch folgende Reaktion Hydrogencarbonat entstehen :



Da die Kohlensäure in Wasser fast ausschließlich als physikalisch gelöstes CO_2 vorliegt, wird folgende Vereinfachung eingeführt :

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = [\text{CO}_2(\text{aq})] + [\text{H}_2\text{CO}_3] \quad (4.5)$$

Der Verteilungskoeffizient D zwischen Gasphase und flüssiger Phase ist

$$D = [\text{CO}_2(\text{g})] / [\text{H}_2\text{CO}_3^*(\text{aq})] \quad (4.6)$$

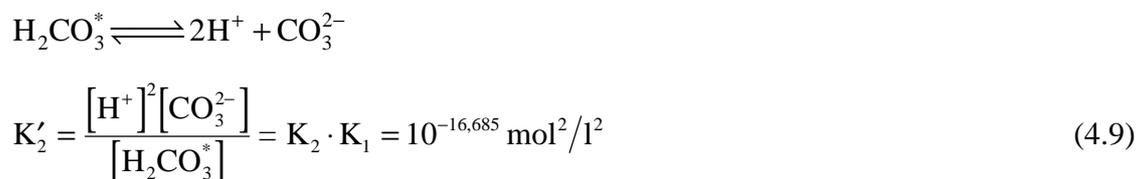
Dadurch läßt sich die erste Dissoziationsstufe wie folgt als scheinbare Dissoziationskonstante beschreiben [94-96] :



Für die zweite Dissoziationskonstante folgt :



Aus den Gleichungen 4.7 und 4.8 folgt mit :



Die Protonenbilanz lautet :

$$[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (4.10)$$

Meßergebnisse und Auswertung

Für die Gesamtmenge aller in Lösung befindlichen Karbonatspezies gilt die Massebilanz:

$$C_T = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (4.11)$$

Durch Einsetzen von 4.7 und 4.9 in 4.11 ergibt sich :

$$C_T = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] \cdot \left(1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{K'_2}{[\text{H}^+]^2} \right) \quad (4.12)$$

Folgende Beziehung beschreibt die Säure-Konzentrations-Änderung :

$$\Delta S = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] \quad (4.13)$$

Durch Einsetzen der Dissoziationskonstanten ergibt sich :

$$\Delta S = \left(\frac{K_1}{[\text{H}^+]} + 2 \frac{K'_2}{[\text{H}^+]^2} \right) \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3^*] \quad (4.14)$$

Durch Einsetzen von Gl.4.12 erhält man

$$\Delta S = \left(\frac{K_1}{[\text{H}^+]} + 2 \frac{K'_2}{[\text{H}^+]^2} \right) \cdot \frac{C_T}{\left(1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{K'_2}{[\text{H}^+]^2} \right)} \quad (4.15)$$

mit C_T = Gesamtspezieskonzentration in Lösung

$$K_1 = 10^{-6,355} \text{ mol/l}$$

$$K'_2 = 10^{-16,685} \text{ mol}^2/\text{l}^2$$

Die gesamte Masse des vom System aufgenommenen Kohlendioxids ist

$$m_T = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] \left[\left(1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{K'_2}{[\text{H}^+]^2} \right) V_L + DV_G \right] \quad (4.16)$$

mit V_L = Flüssigkeitsvolumen

V_G = Volumen der Gasphase

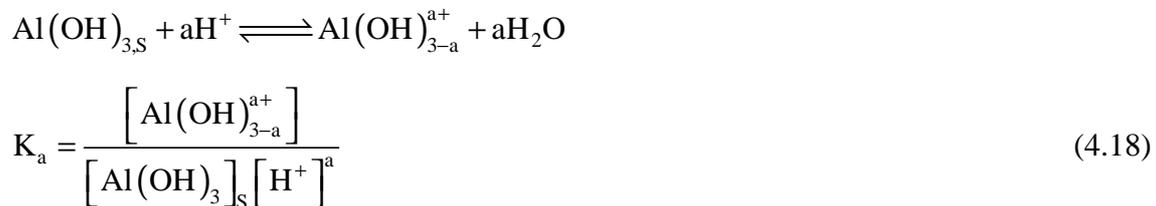
D = Verteilungskoeffizient zwischen Gasphase und flüssiger Phase (siehe Gl. 4.6)

Somit ergibt sich durch Einsetzen für ΔS :

$$\Delta S = \frac{m_T \left(K_1 / [H^+] + 2 \left(K_2' / [H^+]^2 \right) \right)}{\left(1 + K_1 / [H^+] + K_2' / [H^+]^2 \right) V_L + DV_G} \quad (4.17)$$

4.1.2 System Al_2O_3/H_2O

Aluminiumoxid bildet beim Kontakt mit Wasser an der Oberfläche OH-Gruppen aus. Daher wird im Weiteren von $Al(OH)_3$ gesprochen. Das Hydroxid kann sich unter der Bildung einer Serie von verschiedenen Spezies im Wasser auflösen. Für die Auflösung im Sauren werden die Spezies Al^{3+} , $Al(OH)_2^+$ und $AlOH^{2+}$ angenommen. Im Basischen wird die Bildung der Spezies $Al(OH)_4^-$ berücksichtigt. Diese Spezies sollten nicht als einzige mögliche Spezies angesehen werden (siehe Theorie Kap. 2.2.2). Sie bilden aber den minimalen Satz an Spezies zur adäquaten Beschreibung des Lösungsverhaltens von Al_2O_3 . Weitere Spezies wurden nicht berücksichtigt. Wenn diese durch Kondensation der berücksichtigten Monomere gebildet werden, hat dies keinen Einfluß auf die Gesamtbilanz.



mit $a = -1, 1, 2, 3$

$[\] =$ Konzentration der Spezies

Index S = Konzentration der Oberflächenspezies in mol/liter

Weiterhin wird die Oberflächen-Protonierung und Hydroxilierung in Form von Ionenprodukten beschrieben.



$$K_H = \frac{[= Al(OH) \cdot \cdot H^+]_S}{[= Al(OH)]_S [H^+]} \quad (4.19)$$



$$K_{\text{OH}} = \frac{[= \text{Al(OH)} \cdot \text{OH}^-]_{\text{s}}}{[= \text{Al(OH)}]_{\text{s}} [\text{OH}^-]} \quad (4.20)$$

Denkbar ist darüber hinaus auch eine Adsorption der Hintergrundelektrolyt-Ionen an der Al(OH)_3 -Oberfläche.



$$K_{\text{K}} = \frac{[= \text{Al(OH)} \cdot \text{K}^+]_{\text{s}}}{[= \text{Al(OH)}]_{\text{s}} [\text{K}^+]} \quad (4.21)$$



$$K_{\text{NO}_3} = \frac{[= \text{Al(OH)} \cdot \text{NO}_3^-]_{\text{s}}}{[= \text{Al(OH)}]_{\text{s}} [\text{NO}_3^-]} \quad (4.22)$$

Für die Gesamtkonzentration der Oberflächenstellen gilt

$$\begin{aligned} C_{\text{s,T}} &= [= \text{Al(OH)}]_{\text{s}} + [= \text{Al(OH)} \cdot \text{H}^+]_{\text{s}} \\ &+ [= \text{Al(OH)} \cdot \text{OH}^-]_{\text{s}} + [= \text{Al(OH)} \cdot \text{K}^+]_{\text{s}} + [= \text{Al(OH)} \cdot \text{NO}_3^-]_{\text{s}} \end{aligned} \quad (4.23)$$

daraus folgt

$$[= \text{Al(OH)}]_{\text{s}} = C_{\text{s,T}} / \left(1 + \frac{[= \text{Al(OH)} \cdot \text{H}^+]_{\text{s}}}{[= \text{Al(OH)}]_{\text{s}}} + \frac{[= \text{Al(OH)} \cdot \text{OH}^-]_{\text{s}}}{[= \text{Al(OH)}]_{\text{s}}} + \frac{[= \text{Al(OH)} \cdot \text{K}^+]_{\text{s}}}{[= \text{Al(OH)}]_{\text{s}}} + \frac{[= \text{Al(OH)} \cdot \text{NO}_3^-]_{\text{s}}}{[= \text{Al(OH)}]_{\text{s}}} \right) \quad (4.24)$$

und durch Substituieren erhält man:

$$[= \text{Al}(\text{OH})]_{\text{S}} = \frac{C_{\text{S,T}}}{1 + K_{\text{H}} [\text{H}^+] + K_{\text{OH}} \left(\frac{K_{\text{W}}}{[\text{H}^+]} \right) + K_{\text{K}} [\text{K}^+] + K_{\text{NO}_3} [\text{NO}_3^-]} \quad (4.25)$$

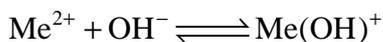
mit $K_{\text{W}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,008 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2$ (bei 25°C) als Ionenprodukt des Wassers.

Die Adsorption von Hintergrundionen wird im allgemeinen nicht beobachtet.

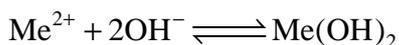
4.1.3 System $\text{Me}^{2+}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$

Die Anwesenheit von Metallionen erfordert die Berücksichtigung von Fällungs- und Adsorptionsvorgängen. Es wird sowohl die Fällung des Metalls als Hydroxid und Aluminat als auch die Adsorption der Metallionen am Al_2O_3 -Träger einbezogen. Analog dem Al_2O_3 -System wird auch die Spezierung der Metallionen und die Protonierung/Hydroxylierung der Niederschläge/Adsorbate behandelt. Im Falle von Phasengleichgewichten mit festen Oberflächen ($\text{Al}(\text{OH})_3$, Hydroxide, Adsorbate) wird die Bedeckung mit neutraler Spezies zur Berechnung der Gleichgewichte verwendet. Die Adsorption wird durch Langmuirkonstanten beschrieben. Folgende Gleichgewichte werden zusätzlich zu den in Abschnitt 4.1.1 und 4.1.2 genannten berücksichtigt:

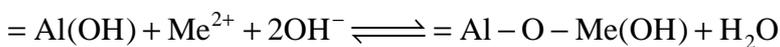
I Spezierung



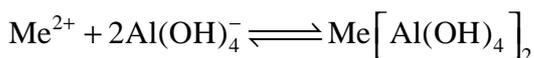
II Hydroxidfällung



III Adsorption



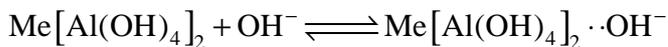
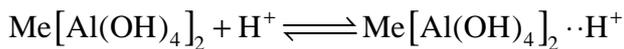
IV Aluminatfällung



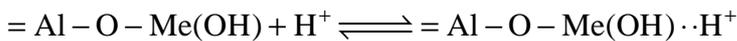
V Adsorption von H^+/OH^- am Metallhydroxid



VI Adsorption von H^+/OH^- am Aluminat



VII Adsorption von H^+/OH^- am Adsorbat



4.1.4 Modellkalkulationen

Wie wir gesehen haben besteht das hier untersuchte System aus einer Vielzahl von sich gegenseitig beeinflussenden Einzelreaktionen. Wünschenswert wäre eine getrennte Untersuchung der einzelnen Gleichgewichte. Somit könnte der Einfluß der einzelnen Größen ermittelt werden. Dies ist auf experimentellem Wege nicht möglich.

Das Ziel ist eine Berechnung der Gleichgewichte des Systems, ausgehend von der Masse der eingesetzten Substanzen. Mit Hilfe von Optimierungsrechnungen ist es möglich, die Gleichungssätze des Systems simultan zu lösen. U.a. wurde das modifizierte SIMPLEX-Verfahren von Nelder und Mead zur Berechnung der Gleichgewichte verwendet.

Folgende Ausgangsdaten gehen als unabhängige Größen in das Modell ein:

- 1) zugegebene Säure/Base-Menge
- 2) Masse an Oxid
- 3) Spezifische Oberfläche des Oxides
- 4) Volumen der Lösung
- 5) Ausgangskonzentration an Metallionen
- 6) Konzentration an Hintergrundelektrolyt
- 7) Volumen der Gasphase

Abhängige/Berechnete Daten aus der Optimierung:

- 1) Gleichgewichtskonzentration der Metallkomponente
- 2) Gleichgewichtskonzentration der gelösten Aluminiumspezies
- 3) pH-Wert im Gleichgewicht

Da das Modell keine analytische Lösung erlaubt, wird es durch eine zweistufige Optimierung gelöst:

1) Äußere Optimierung

Die logarithmierten Gleichgewichtskonstanten des Systems werden als Optimierungsvariablen benutzt und berechnet. Die gemessenen Gleichgewichtskonzentrationen werden mit den korrespondierenden Daten aus der inneren Optimierung verglichen, bis das Abbruchkriterium erfüllt ist. Das Kriterium für die äußere Optimierung ist:

$$S = \left(g_{Al} \frac{(p_{Al}^{mess} - p_{Al}^{berech})^2}{(p_{Al}^{mess})^2} + g_{Me} \frac{(p_{Me}^{mess} - p_{Me}^{berech})^2}{(p_{Me}^{mess})^2} + g_H \frac{(p_H^{mess} - p_H^{berech})^2}{(p_H^{mess})^2} \right)^{1/2} \quad (4.26)$$

mit $p_i = -\log(c_i)$

g_i = Gewichtungsfaktor

Die Gewichtungsfaktoren repräsentieren die Unsicherheit in den Messungen von Gleichgewichts-pH-Wert, Gleichgewichtskonzentration der Metallionenkomponente und Gleichgewichtskonzentration der Aluminiumionen.

2) Innere Optimierung

In der inneren Optimierung sind die Metallkonzentration, die Aluminiumkonzentration und der pH-Wert Optimierungsparameter. Sie werden benutzt, um alle Gleichgewichte zu berechnen. Dies führt zu einem zweiten Satz an Konzentrationen und pH-Werten. Für den pH-Wert bedeutet dies, daß man mit einem geschätzten Gleichgewichts-pH startet. Mit Hilfe dieser H^+ -Konzentration wird die Konzentration der Spezies in Lösung berechnet. Einige Reaktionen „verbrauchen“ Protonen, andere hingegen setzen Protonen frei. Der resultierende Überschuß an H^+ oder OH^- führt zu einem neuen pH-Wert. Die Iteration wird weitergeführt bis Schätzung und resultierender Wert in den Grenzen der Genauigkeit gleich sind.

Meßergebnisse und Auswertung

Die Bestimmung der Parameter kann hier sowohl nacheinander für jedes System, als auch simultan ablaufen. Bei aufeinanderfolgender Bestimmung werden zuerst die Parameter, die das CO₂/H₂O System beschreiben, aus Messdaten in reiner wässriger Lösung ohne Oxid berechnet. Dann werden die Parameter des Systems Al₂O₃/H₂O optimiert unter Verwendung der in der ersten Stufe gewonnenen Parameter. Für das jeweilige Teilsystem Me²⁺/H₂O werden die Löslichkeitsprodukte der entsprechenden Metallhydroxide berechnet. Die resultierenden Konstanten werden in das System Me²⁺/Al₂O₃/H₂O implementiert.

Folgende Konstanten wurden optimiert:

1.	Bildungskonstante von Al ³⁺
2.	Bildungskonstante von Al(OH) ²⁺
3.	Bildungskonstante von Al(OH) ₂ ⁺
4.	Bildungskonstante von Al(OH) ₄ ⁻
5.	Ionenprodukt für H ⁺ Adsorption an Al(OH) ₃
6.	Ionenprodukt für OH ⁻ Adsorption an Al(OH) ₃
7.	Bildungskonstante von Me ²⁺
8.	Bildungskonstante von Me(OH) ⁺
9.	Ionenprodukt für H ⁺ Adsorption an Me(OH) ₂
10.	Ionenprodukt für OH ⁻ Adsorption an Me(OH) ₂
11.	Aluminatfällung
12.	Ionenprodukt für H ⁺ Adsorption am Aluminat
13.	Ionenprodukt für OH ⁻ Adsorption am Aluminat
14.	Adsorption von Me ²⁺ an Al(OH) ₃
15.	Ionenprodukt für H ⁺ Adsorption am Adsorbat
16.	Ionenprodukt für OH ⁻ Adsorption am Adsorbat
17.	Oberflächenbedeckung mit Al(OH)
18.	Adsorption von Hintergrund-Kationen
19.	Adsorption von Hintergrund-Anionen
20.	Säure aus Hintergrundanionen
21.	Menge an CO ₂ im System
22.	CO ₂ in KOH

Tab.4: Optimierungsvariablen

Meßergebnisse und Auswertung

Zur Modellkalkulation wird eine Hill Climbing Methode für mehrdimensionale Probleme verwendet. Der Begriff Hill Climbing rührt daher, daß deren Rechenablauf für den zweidimensionalen Fall einer Bergbesteigung gleich kommt.

Als Suchmethode wurde u.a. die Nelder Mead Methode verwendet [97], d.h. ein besserer Punkt wird nicht durch eine lineare Minimumsuche, sondern durch das Abtasten der Antwortfläche nach einem Schema mit sich der Kontur der Antwortfläche anpassenden Schrittweiten ermittelt. Die von Nelder und Mead vorgeschlagene Simplex-Methode ist eine Modifikation der ursprünglich von Spendley, Hext und Himsworth entwickelten Methode. Durch Reflexion, Kontraktion und Expansion kann eine flexible Anpassung des unregelmäßigen Simplexes an die Zielfunktion stattfinden.

Zunächst werden eine zu berechnende Funktion, ein Satz von unabhängigen und dazugehörigen abhängigen Variablen, ein Schätzwert für jeden Parameter und ein Abbruchkriterium vorgegeben.

Dann werden $n+1$ Punkte im n -dimensionalen Variablenraum so festgelegt, daß sie die Ecken eines Simplex bilden. Nachdem für jeden Punkt der Wert der Zielfunktion bestimmt worden ist, wird die Suche nach folgenden Regeln begonnen:

Man bezeichnet zunächst die Eckpunkte des Simplex, welches den n -dimensionalen Variablenraum aufspannt, mit $x_j(j=1,\dots,n+1)$. Die Punkte mit den besten (=niedrigsten), schlechtesten und zweitschlechtesten Werten der Zielfunktion werden durch die Indizes b,s und z und der Schwerpunkt alle x_j für $j \neq s$ mit \bar{x} bezeichnet. Die Suche läuft dann nach folgendem Schema ab:

Zuerst wird x_s an \bar{x} reflektiert und ein Spiegelpunkt x_r nach

$$x_r = \bar{x} + \alpha(\bar{x} - x_s) \quad (\alpha \approx 1) \quad (4.27)$$

α ist dabei die sogenannte Reflexionskonstante. Sie ist eine positive Konstante. Falls $F(x_z) > F(x_r) \geq F(x_b)$ ist, wird x_s durch x_r ersetzt und die Suche fortgesetzt. Falls $F(x_r) < F(x_b)$ ist, wird in Reflexionsrichtung weiter vorangeschritten. Ein neuer Punkt x_e wird nach

$$x_e = \bar{x} + \gamma(x_r - \bar{x}) \quad (\gamma \approx 2) \quad (4.28)$$

gebildet. γ wird der Expansionskoeffizient genannt und ist eine Konstante größer als α . Die Expansion war erfolgreich, wenn $F(x_e) < F(x_b)$ ist. Dann wird x_s durch x_e ersetzt. Ist $F(x_e) \geq F(x_b)$, dann wird x_s durch x_r ersetzt.

Für den Fall, daß auch $F(x_r) > F(x_s)$ ist, erfolgt eine Kontraktion nach der Vorschrift :

$$x_k = \bar{x} + \beta(x_s - \bar{x}) \quad (\beta < \alpha, \beta \approx 0,5) \quad (4.29)$$

Meßergebnisse und Auswertung

wobei β eine positive Zahl kleiner eins, der sogenannte Kontraktionskoeffizient ist. Ist $F(x_k) \leq \beta F(x_s)$, so wird x_s durch x_k ersetzt und die Suche fortgesetzt; ist dies nicht der Fall, dann werden alle x_j durch $(x_j+x_b)/2$ ersetzt und der neue Simplex berechnet.

Das Verfahren wird abgebrochen, wenn die Standardabweichung S kleiner als ein vorgegebener Wert ε ist. Der Rechenaufwand kann aufgrund der Tatsache, daß jeweils nur ein Punkt zur Bildung eines neuen Simplex ersetzt wird, relativ gering gehalten werden. Die Rechenoperationen bleiben einfach. Der Speicherplatzbedarf beträgt $(n+4)n$ Plätze für die Simplexeckpunkte, n Plätze für die Schwerpunkte und n Plätze den Reflexionspunkt. Bei anderen Suchmethoden liegt der Speicherplatzbedarf in gleicher Größenordnung. Ein Problem kann aufgrund der Tatsachen auftauchen, daß ein lokales Minimum der Fehlerquadratsummen-Funktion für das Optimum gehalten werden kann. Daher wurden bei den Optimierungsberechnungen im Rahmen dieser Arbeit neben dem Nelder-Mead-Verfahren auch andere Verfahren angewandt. Um die Wahrscheinlichkeit des Auffindens des absoluten Minimums zu erhöhen, wurde auf Basis des Zufallsgenerators der verwendeten Programmiersprache Pascal eine statistische Optimierung durchgeführt. Dabei wird ein anderer Weg auf der Hyperfläche beschritten. Eine Variation der Startwerte erhöht ebenfalls die Wahrscheinlichkeit das Hauptminimum aufzufinden. Außerdem ist es möglich, daß einzelne Optimierungsvariablen, die einen geringen Einfluß haben, sich vom Optimum entfernt haben. Um diese Optimierungsvariablen wieder in einen sinnvollen Bereich zu holen, wird die sogenannte „Cluster-Optimierung“ angewandt. Dabei können nacheinander die Optimierungsvariablen einzeln optimiert werden, während die jeweils restlichen Variablen konstant gehalten werden. Grundsätzlich können aber mehrere Anpassungen gefunden werden.

4.2 Charakterisierung der Aluminiumoxide

4.2.1 Puralox SCCa-25/190

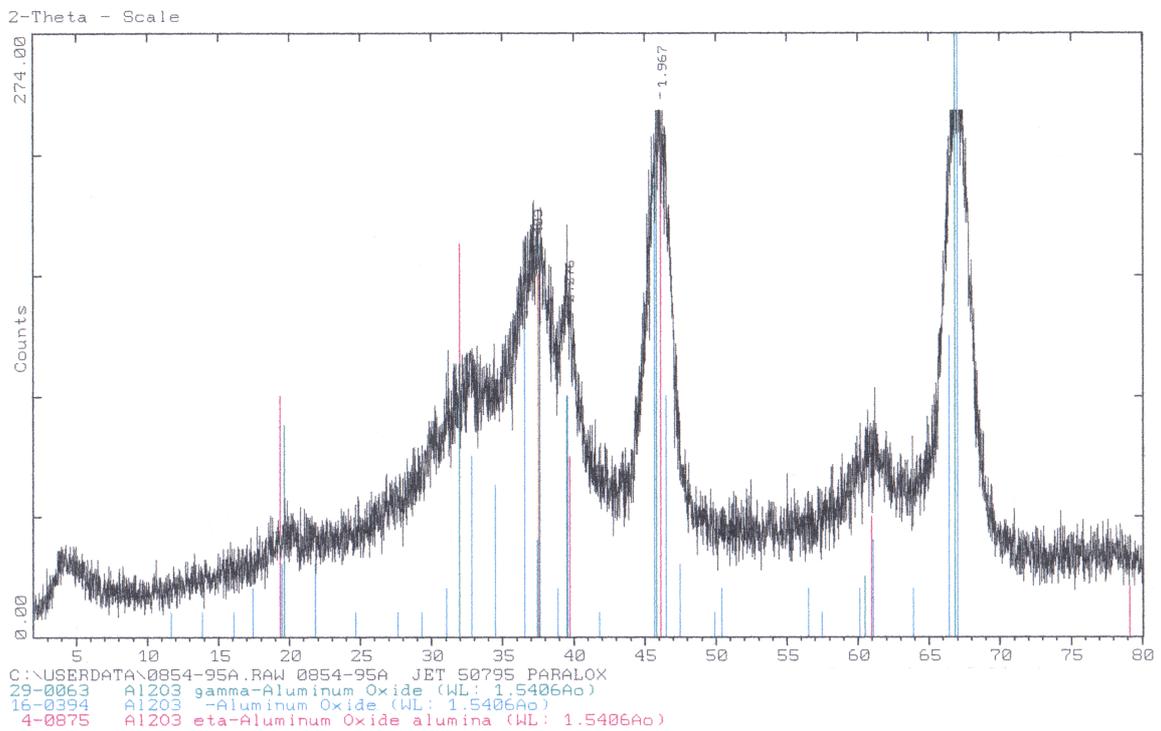


Abb.23: Röntgendiffraktogramm des Puralox SCCa-25/190

Wahre Dichte (He)	3,341	g/cm ³
Scheinbare Dichte bei 13µm (Hg)	1,102	g/cm ³
Ges. Porenvolumen (2Å-13µm)	607,9	mm ³ /g
Hg-Porenvolumen (36.8Å-13µm)	519,0	mm ³ /g
Feinporenvolumen (2Å-36.8Å)	88,9	mm ³ /g
Spez. Ges. Oberfläche N ₂ BET	168,4	m ² /g
Mittlere Porendurchmesser	144,4	Å

Tab.5: Charakterisierung des Puralox SCCa-25/190

Das Puralox SCCa-25/190 der Firma Condea wird zu Herstellung von Katalysatoren in der Petroleum-Katalyse (Reforming, Hydrocracking) und der chemischen Katalyse (Oxidation, Dehydrierung) verwendet. Es wird aber auch in der Produktion von hochreinen Keramiken und Gläsern eingesetzt. Die Herstellung erfolgt durch Hydrolyse von Aluminiumalkoholaten:



Es zeichnet sich durch seine hohe spezifische Oberfläche von 168,4 m²/g und seine große Reinheit aus. Laut Röntgendiffraktogramm handelt es sich um ein Gemisch von γ -, δ - und η -Al₂O₃.

4.2.2 Calcinierte Aluminiumoxide

Ein durch Hydrolyse von Aluminiumisopropylat hergestellter Al_2O_3 -Precursor $\text{AlOOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ wurde bei verschiedenen Temperaturen calciniert. Bei der höchsten Calciniertemperatur wurde zusätzlich eine zweite Probe für eine längere Zeitdauer calciniert. Unter Calciniertung versteht man eine Wärmebehandlung, die über das Trocknen hinausgeht. Dabei können verschiedene Prozesse auftreten, wie

1. chemisch gebundenes CO_2 und H_2O gehen verloren
2. Veränderung der Porengrößenverteilung
3. Oberflächenkonditionierung
4. Stabilisierung mechanischer Eigenschaften
5. Phasenübergang

4.2.2.1 XRD/Röntgendiffraktogramme

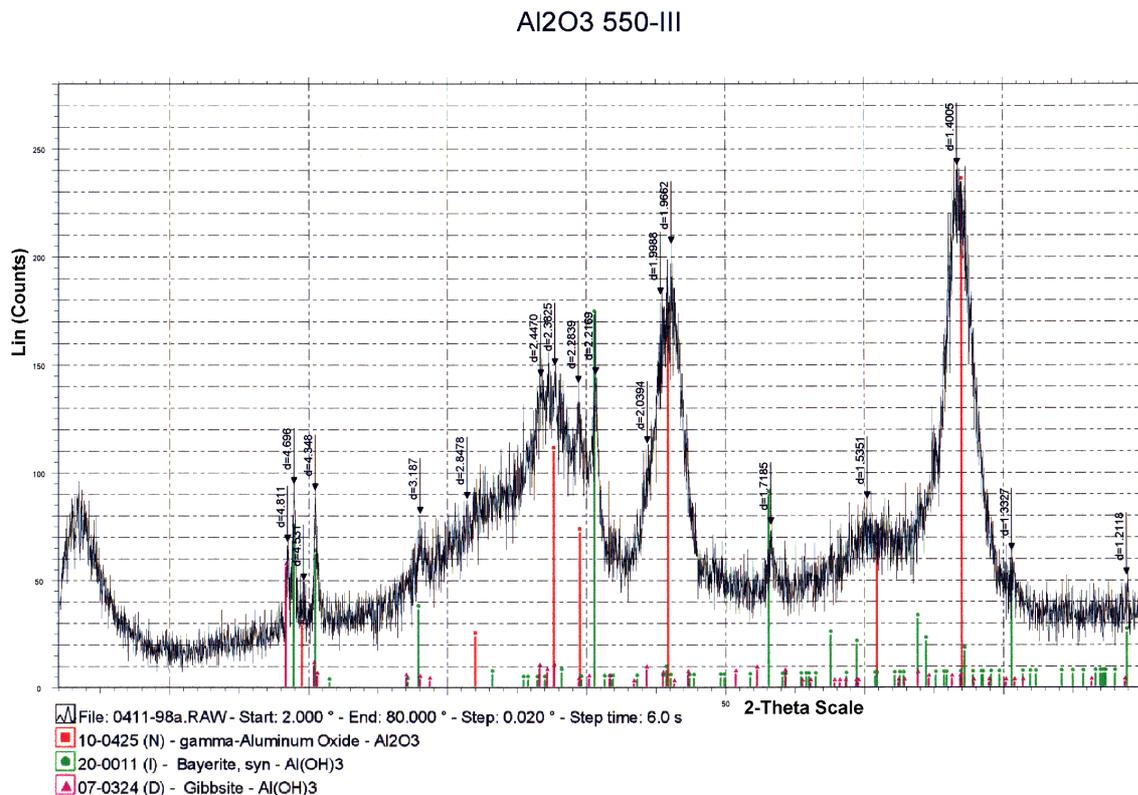


Abb.24: Röntgendiffraktogramm des bei 823 K calcinierten Al_2O_3

Meßergebnisse und Auswertung

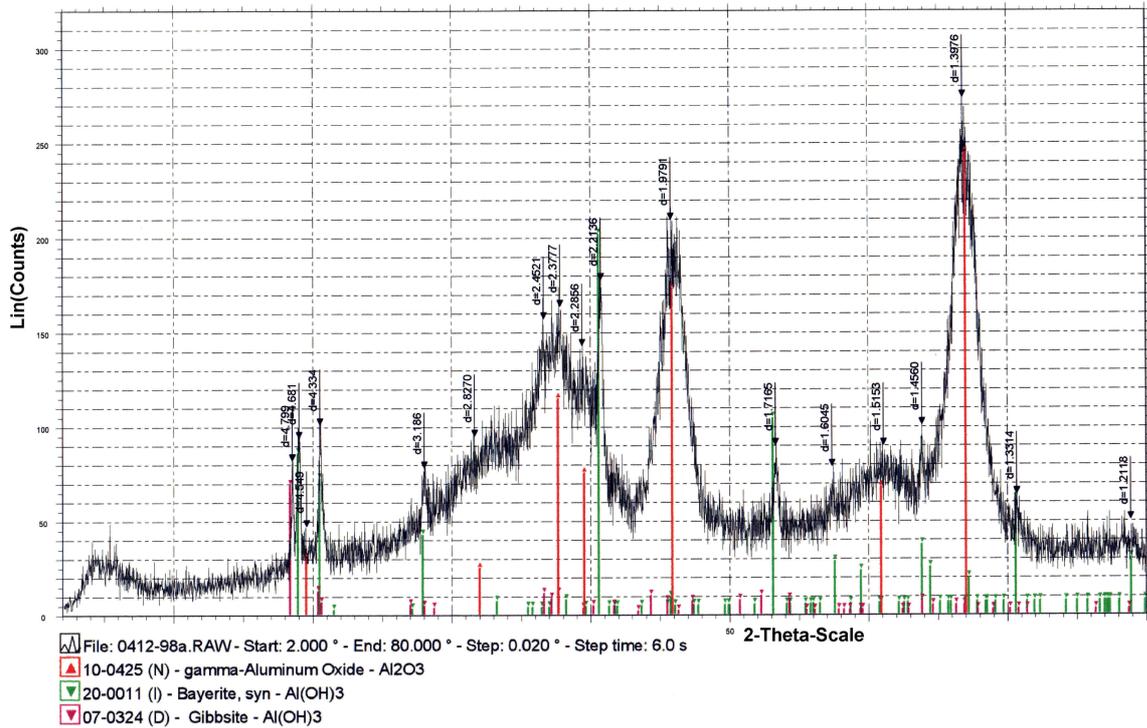


Abb.25: Röntgendiffraktogramm des bei 923 K calcinierten Al₂O₃

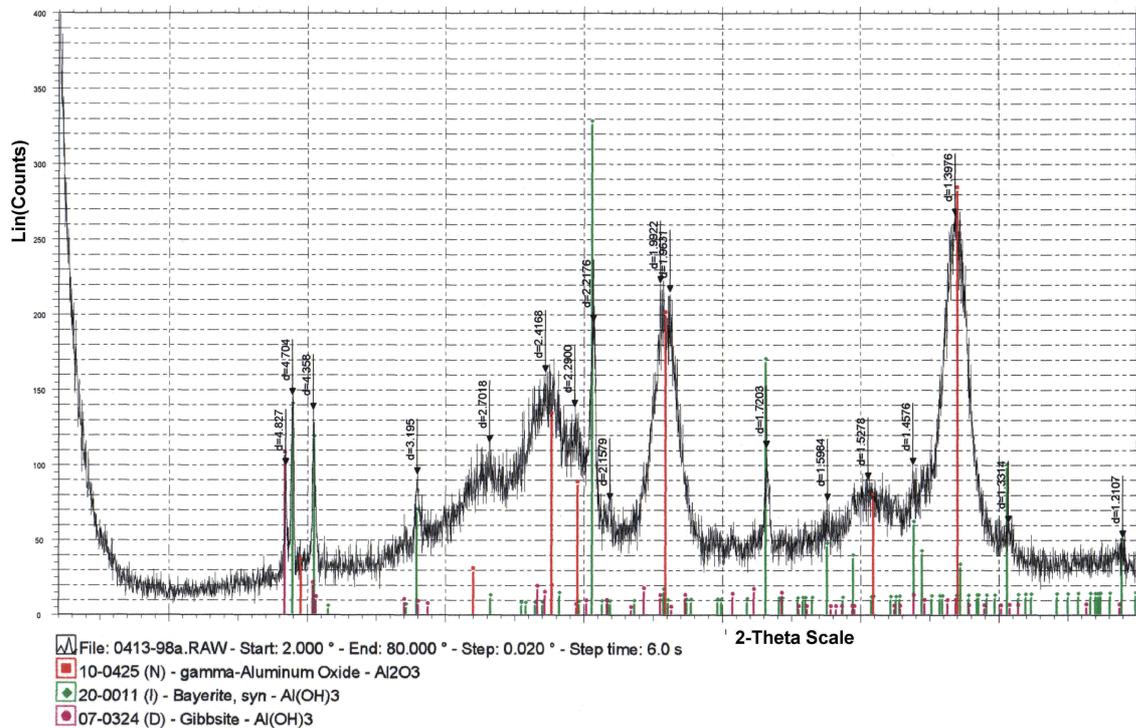


Abb.26: Röntgendiffraktogramm des bei 1023 K calcinierten Al₂O₃

Meßergebnisse und Auswertung

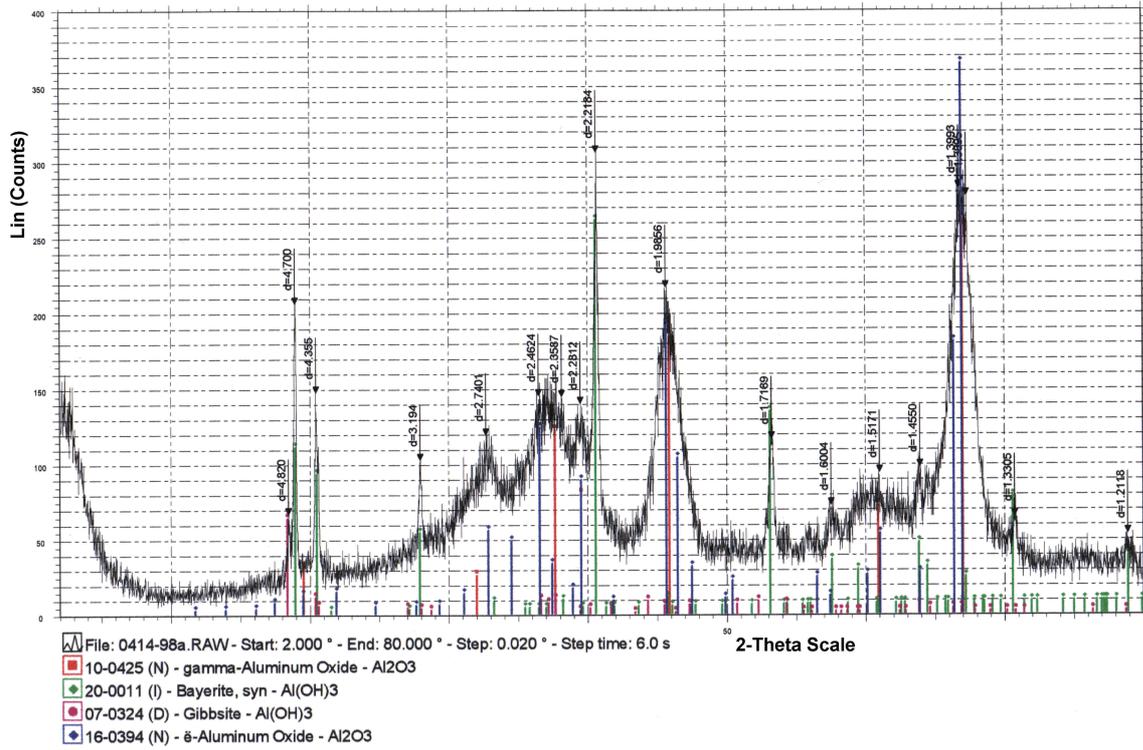


Abb.27: Röntgendiffraktogramm des bei 1123 K calcinierten Al₂O₃

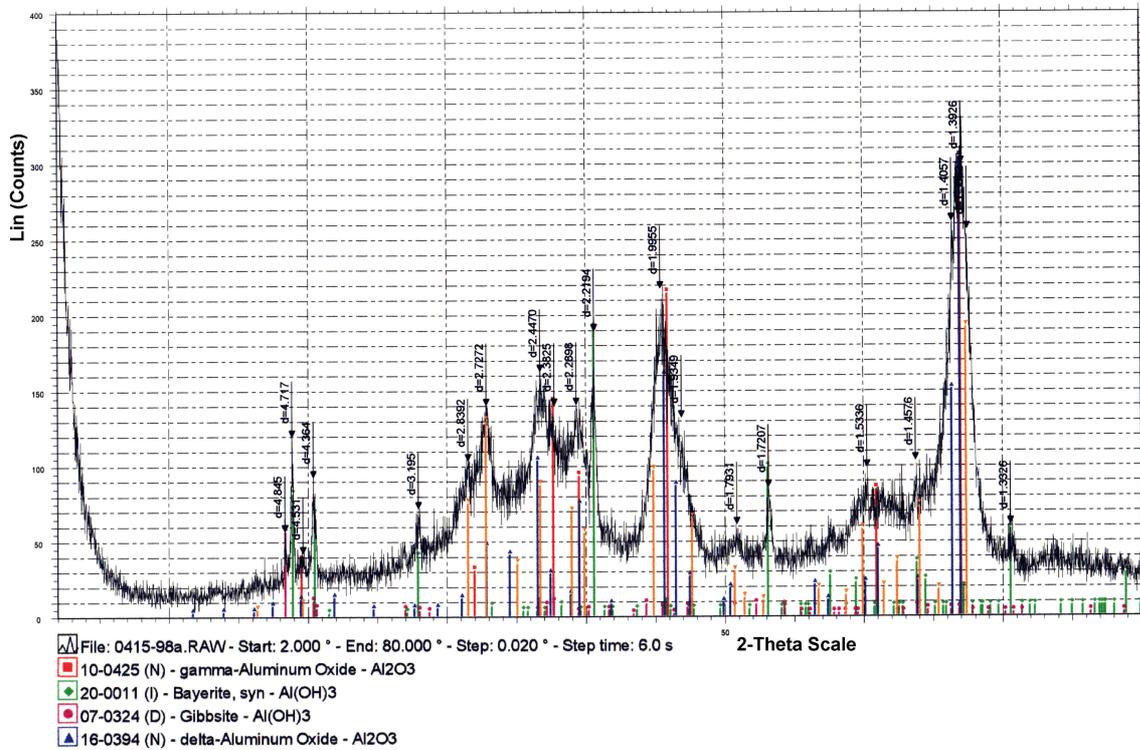


Abb.28: Röntgendiffraktogramm des bei 1223 K calcinierten Al₂O₃

Meßergebnisse und Auswertung

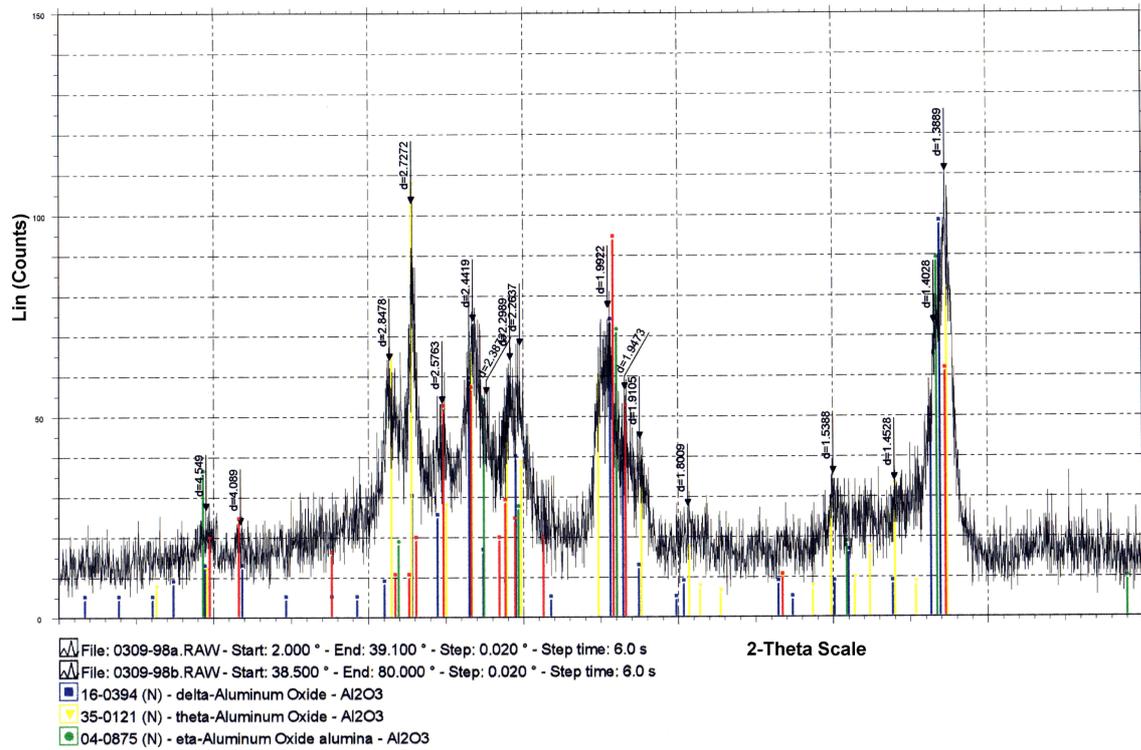


Abb.29: Röntgendiffraktogramm des bei 1323 K(2) calcinierten Al₂O₃

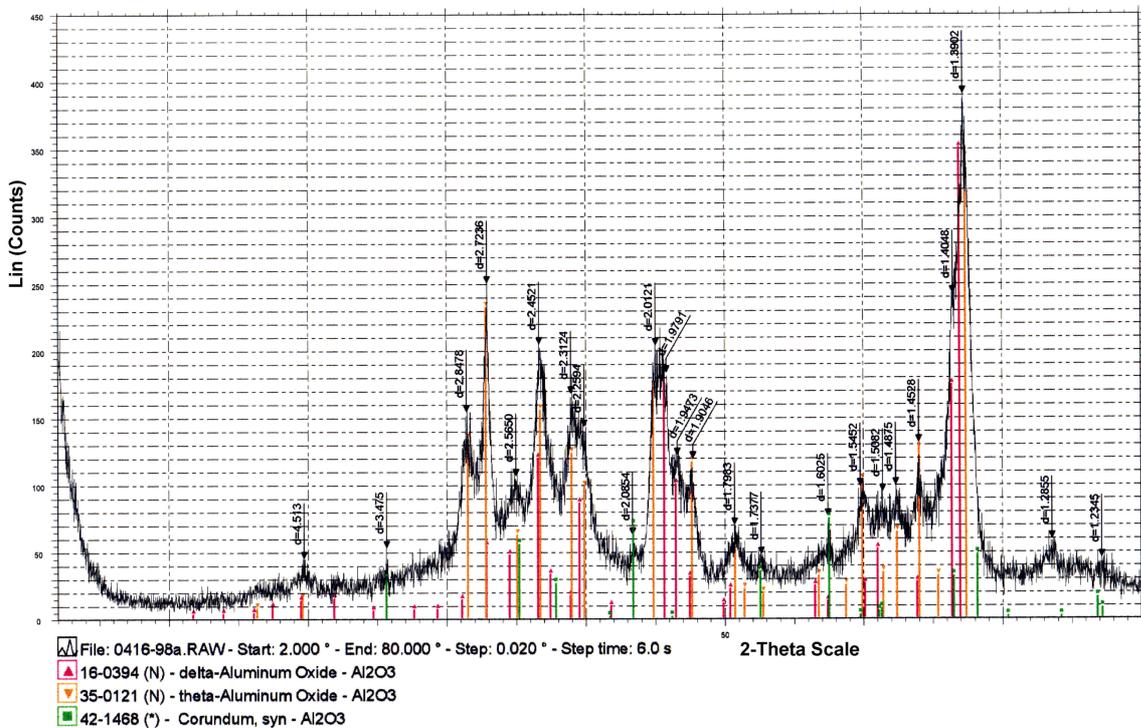


Abb.30: Röntgendiffraktogramm des bei 1323 K(3) calcinierten Al₂O₃

Meßergebnisse und Auswertung

Calcinierungstemperatur / K	Calcinierungsdauer / h	Gemischzusammensetzung
823	4	γ -Al ₂ O ₃ , Bayerit, Gibbsit
923	4	γ -Al ₂ O ₃ , Bayerit, Gibbsit
1023	4	γ -Al ₂ O ₃ , Bayerit, Gibbsit
1123	4	γ -Al ₂ O ₃ , Bayerit, Gibbsit, δ -Al ₂ O ₃
1223	4	γ -Al ₂ O ₃ , Bayerit, Gibbsit, δ -Al ₂ O ₃ , θ -Al ₂ O ₃
1323 (2)	4	δ -Al ₂ O ₃ , θ -Al ₂ O ₃ , η -Al ₂ O ₃ ,
1323 (3)	6	δ -Al ₂ O ₃ , θ -Al ₂ O ₃ , α -Al ₂ O ₃

Tab.6: Gemischzusammensetzungen

Bis einschließlich 1023 K besteht das sich bei der Calcinierung bildende Gemisch aus Bayerit, Gibbsit und γ -Al₂O₃. Ab 1123 K treten auch die Hochtemperaturformen δ -Al₂O₃ und θ -Al₂O₃ auf. Zu den Tieftemperaturformen gehört neben dem γ -Al₂O₃ auch das η -Al₂O₃. Bei der Umwandlung der γ -Gruppe zur δ -Gruppe werden die Aluminium-Ionen von Oktaeder- auf Tetraeder-Plätze umgruppiert. Bei 1323 K tritt bei längerem Calcinieren auch das thermodynamisch stabile α -Al₂O₃ auf. Im allgemeinen ist die Intensität der Peaks gering. Dies kann auf die geringe Primärpartikelgröße des Materials, sowie die Störung der Fernordnung durch die Mikroporen zurückzuführen sein [98].

4.2.2.2 BET-Oberfläche

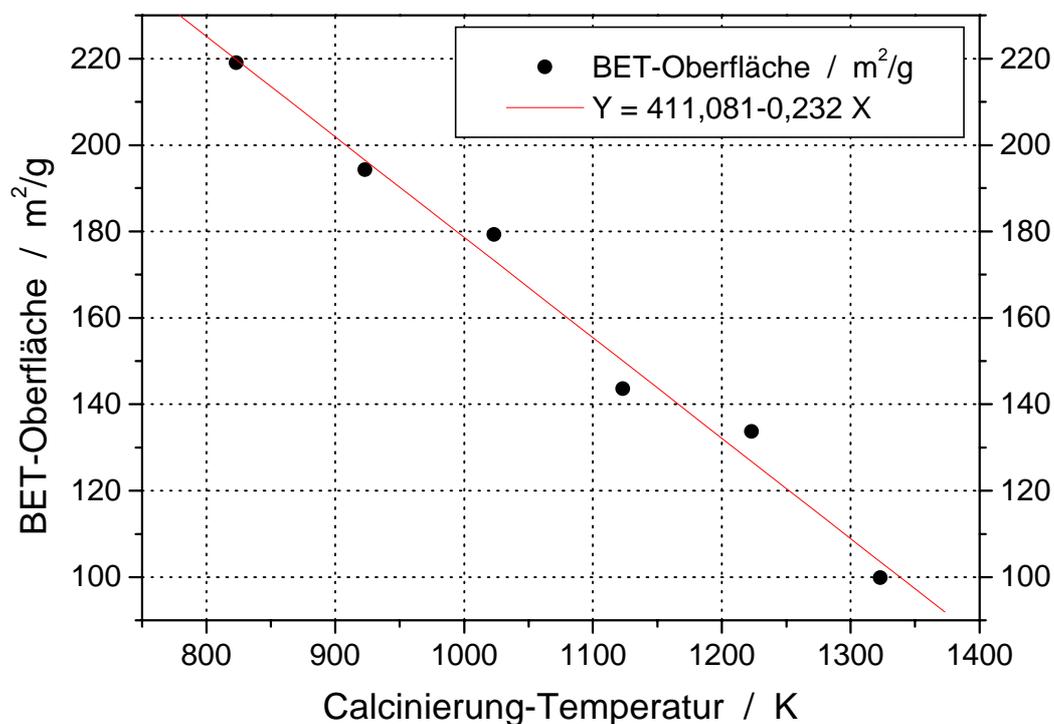


Abb.31: BET-Oberfläche der calcinierten Aluminiumoxide

Die BET-Oberfläche der Oxide fällt mit steigender Calciniertemperatur ab. Die steigende Temperatur geht mit einer Zerstörung kleiner Poren einher. Insbesondere $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ist aufgrund seiner kleinen Oberfläche nur bedingt als Träger zu verwenden.

4.2.2.3 Porenvolumen/Porendurchmesser

Das Feinporenvolumen ($2\text{-}36,8\text{\AA}$) fällt mit steigender Calciniertemperatur ab. Das Hg-Porenvolumen und der mittlere Porendurchmesser steigen dagegen bis einschließlich 1123 K an, um dann wieder zu fallen. Das anfängliche Ansteigen des mittleren Porendurchmessers bei gleichzeitiger Abnahme des Feinporenvolumens ist auf das Aufbrechen der Mikroporen zurückzuführen, wobei sich mehrere kleine Poren zu größeren Poren zusammenschließen. Ab 1123 K tritt dann die Phasenumwandlung der Tieftemperaturoxide in die Hochtemperaturoxide (und schließlich die Umwandlung in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) auf. Aufgrund des Sinterungsprozesses fällt der mittlere Porendurchmesser ab 1123 K dann wieder ab.

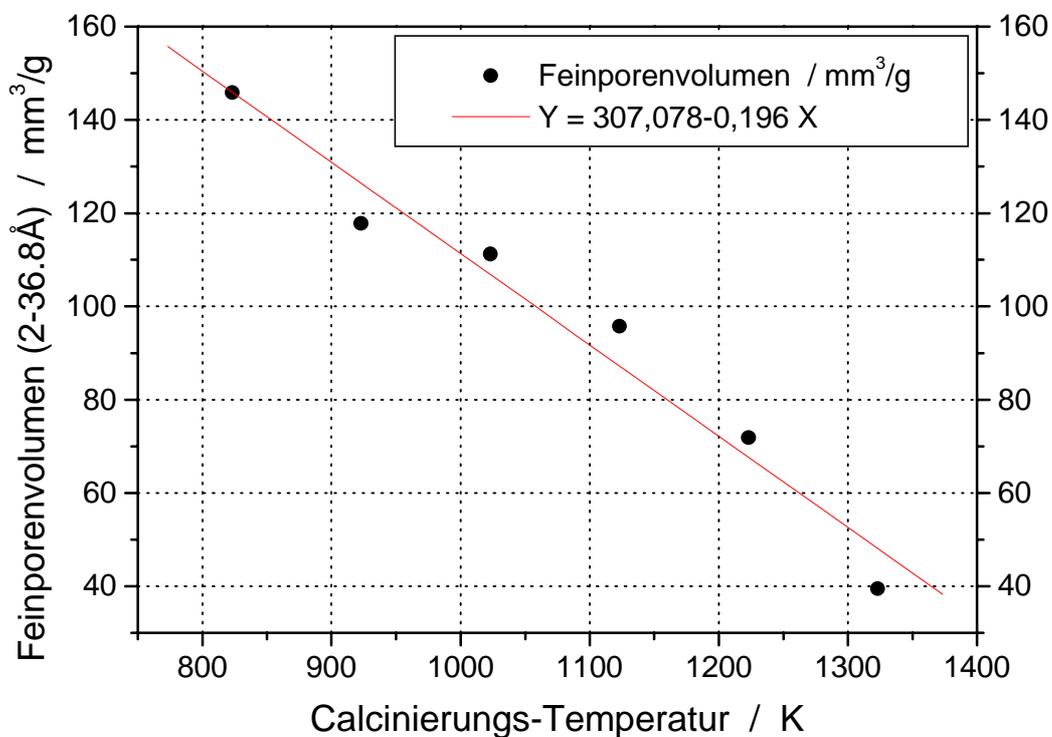


Abb.32: Feinporenvolumen der calcinierten Aluminiumoxide

Meßergebnisse und Auswertung

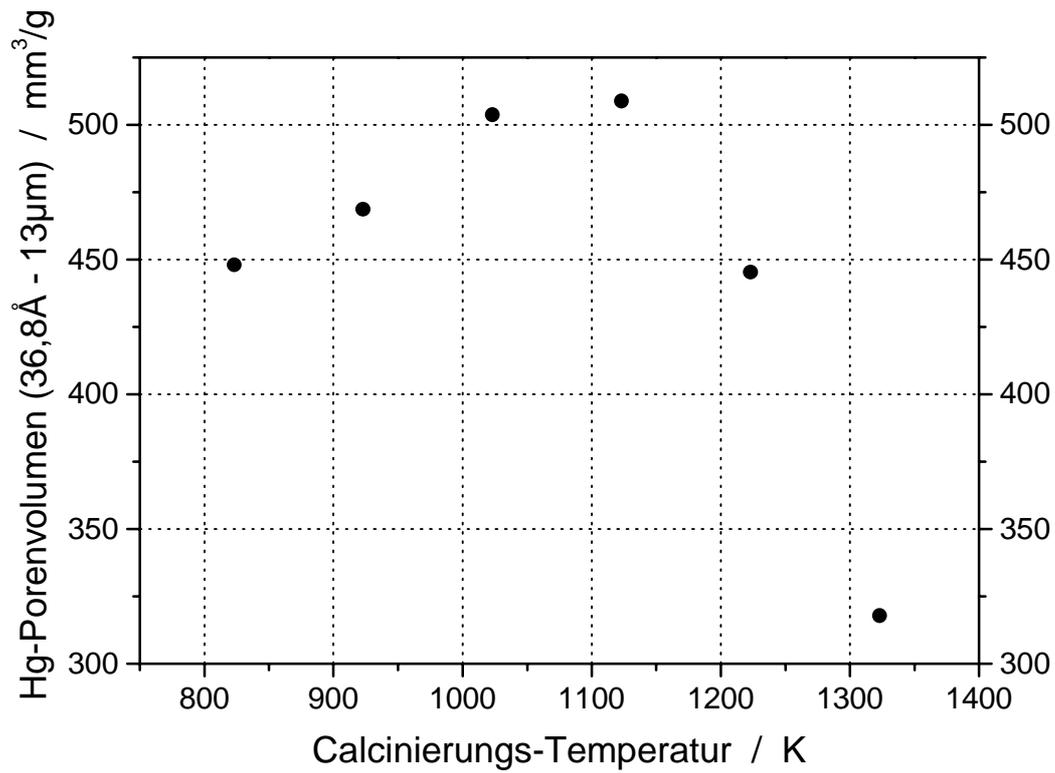


Abb.33: Hg-Porenvolumen der calcinierten Aluminiumoxide

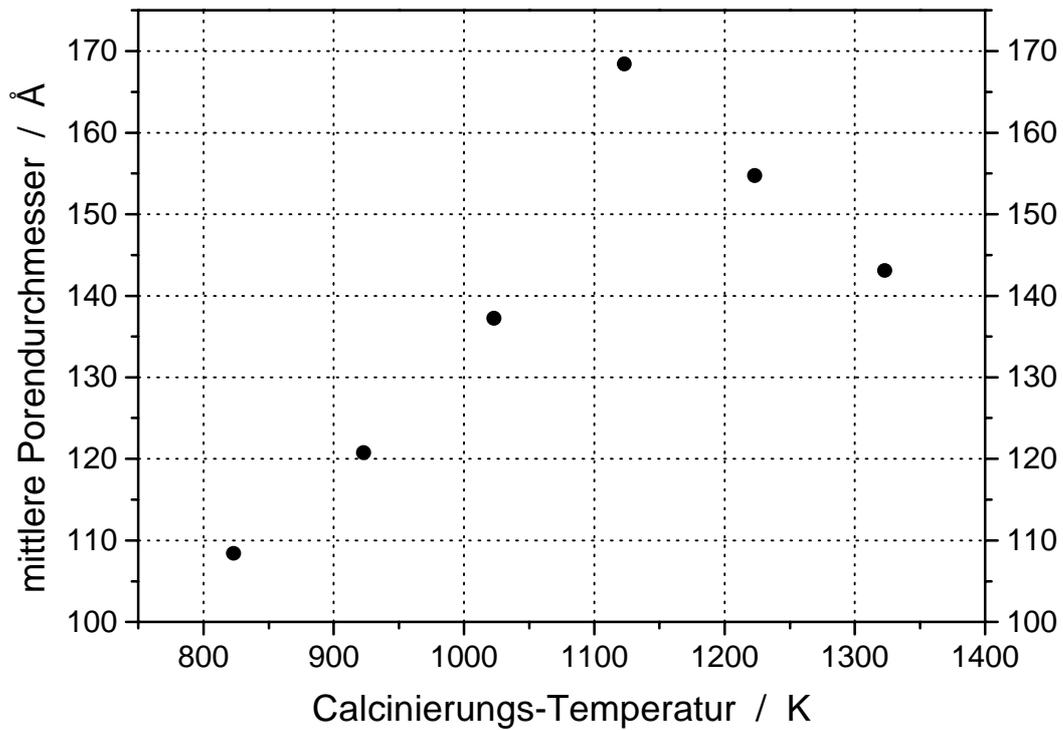


Abb.34: Mittlere Porendurchmesser der calcinierten Aluminiumoxide

4.2.2.4 Dichte

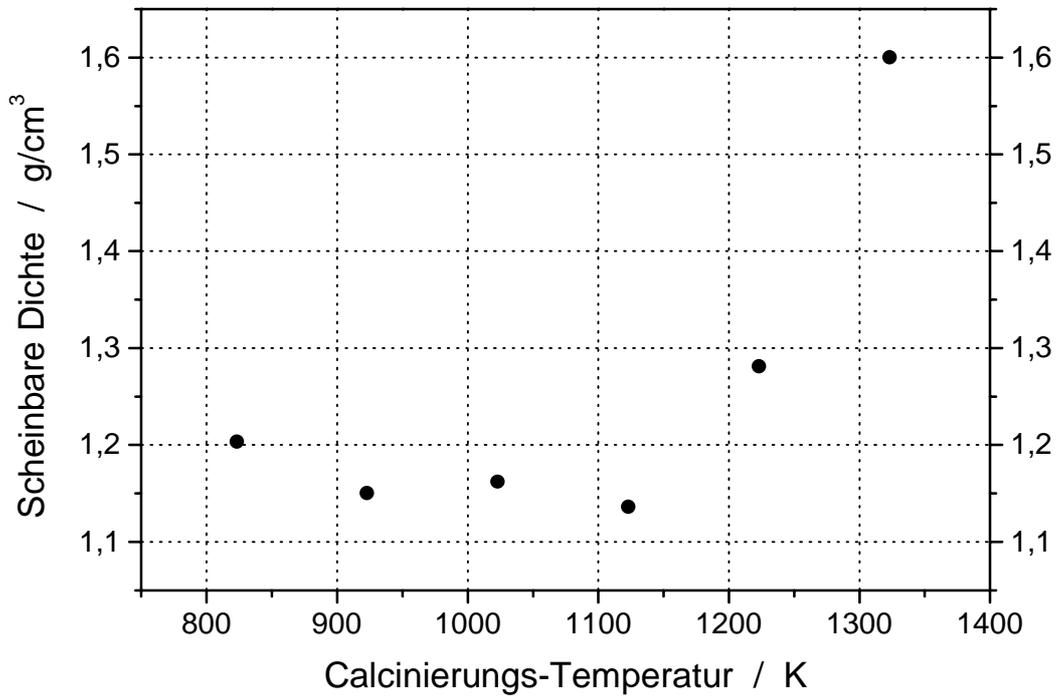


Abb.35: Scheinbare Dichte der calcinierten Aluminiumoxide

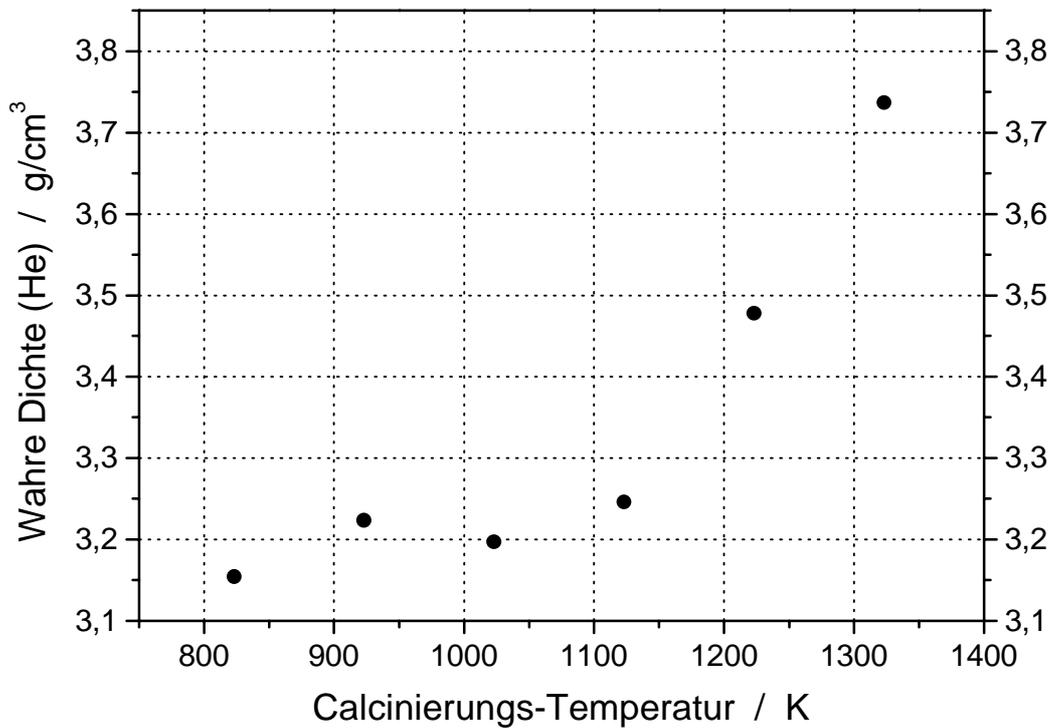


Abb.36: Wahre Dichte der calcinierten Aluminiumoxide

Meßergebnisse und Auswertung

Die Dichte der Aluminiumoxide nimmt mit steigender Temperatur zu. Insbesondere $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ist für seine hohe Dichte bekannt und zeichnet sich besonders für Anwendungen aus, die eine hohe mechanische Stabilität erfordern. Die mechanischen Eigenschaften sind letztendlich für das Pelletieren und Extrudieren von großer Wichtigkeit.

Das Verdichten hochschmelzender, pulverförmiger Stoffe unter Druck und/oder Temperatur wird als Sintern (s.o.) bezeichnet. Es lassen sich vor allem 3 Stadien der Sinterns unterscheiden:

- a) Wachstum der Teilchenkontakte durch Bildung von Sinterbrücken.
- b) Die Ausbildung von zusammenhängenden Porenskeletten. Es erfolgt Schwindung und Ausbildung neuer Korngrenzen.
- c) Porenrundung und –eliminierung mit weiterer Schwindung. Der verbleibende Porenraum wird zunehmend von außen unzugänglich (geschlossene Poren).

4.2.2.5 Calciniertsdauer

Zwei Aluminiumoxid-Precursor wurden bei 1323 K unterschiedlich lange calciniert. Die Bezeichnung Dauer bezieht sich hierbei auf die Haltezeit der Calciniertsdauer von 1323 K im Ofen. Die konstante Aufheizrate des Ofens war bei beiden Calciniertsdauerprozessen mit 10K/min. gleich.

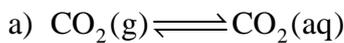
Calciniertsdauer / h	4	6	
Wahre Dichte (He)	3,737	3,663	g/cm ³
Scheinbare Dichte bei 13 μ m (Hg)	1,600	1,738	g/cm ³
Ges. Porenvolumen (2 Å -13 μ m)	357,3	302,3	mm ³ /g
Hg-Porenvolumen (36,8 Å -13 μ m)	317,8	269,9	mm ³ /g
Feinporenvolumen (2 Å -36,8 Å)	39,5	32,4	mm ³ /g
Spez. Ges. Oberfläche N ₂ BET	99,90	88,80	m ² /g
Mittlere Porendurchmesser	143,1	136,2	Å

Tab.7: Vergleich der Calciniertsdauer

Sowohl das Feinporenvolumen, als auch das Hg-Porenvolumen und die BET-Oberfläche nehmen mit längerer Calciniertsdauer ab. Die 6h Probe zeigt im XRD auch erstmals die Anwesenheit von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

4.3 Das CO₂/H₂O-System

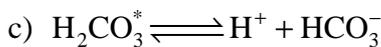
Gase und andere flüchtige Stoffe werden an der Grenze zwischen Wasser und Atmosphäre ausgetauscht. An der Wasseroberfläche findet ein Austausch anhand von Absorptionsgleichgewichten statt. In Wasser, welches sich im Kontakt zur Atmosphäre befindet, bildet sich durch die Absorption von atmosphärischem CO₂ ein quasi natürliches Puffersystem aus. Um eine vollständige Protonenbilanz für eine wässrige Lösung aufzustellen, muß dieses wichtige Säure/Base-System CO₂/H₂O berücksichtigt werden. Das System beinhaltet folgende Kohlenstoffspezies: CO₂(g), CO₂(aq), H₂CO₃, HCO₃⁻ und CO₃²⁻. Dabei muß aufgrund der Löslichkeit von atmosphärischem CO₂ in Wasser auch die heterogene Reaktion zwischen Gasphase und Flüssigphase berücksichtigt werden. Für die Carbonatspezies gelten folgende Gleichgewichte:



Da die Kohlensäure in Wasser fast ausschließlich als physikalisch gelöstes CO₂ vorliegt, wird folgende Vereinfachung eingeführt :

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = [\text{CO}_2(\text{aq})] + [\text{H}_2\text{CO}_3] \quad (4.30)$$

H₂CO₃^{*} ist das, was man landläufig als Kohlensäure bezeichnet. Die echte Kohlensäure H₂CO₃ ist eine viel stärkere Säure (pK=3,8) als H₂CO₃^{*} (pk=6,3), da nur etwa 0,3% des gelösten CO₂ bei 298K in Form von H₂CO₃ vorliegen.



Unter der Berücksichtigung der verschiedenen Carbonatspezies ergibt sich die Protonenbilanz zu:

$$[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (4.31)$$

Da Kohlensäure eine flüchtige Säure ist, ist es notwendig, zwischen sogenannten offenen Systemen und geschlossenen Systemen zu unterscheiden. Offene Systeme lassen den Austausch von Materie mit der Umwelt zu, während geschlossene Systeme dies nicht tun.

Meßergebnisse und Auswertung

Innerhalb des hier untersuchten Systems kann ein Stoffaustausch zwischen Wasser und Gasphase nur innerhalb der PE-Gefäße stattfinden. Unter der Annahme, daß die Gefäße dicht schließen, bleibt die totale Konzentration innerhalb des Systems konstant. In den Gefäßen befindet sich somit ein Zweiphasensystem. Das Kohlendioxid im Gasraum steht im Gleichgewicht mit Kohlendioxid, Kohlensäure, Hydrogencarbonationen und Carbonationen in der Lösung. Bei Zugabe von Säure oder Base ist die Lösung bezüglich CO₂ zunächst nicht im Gleichgewicht mit der Gasphase, da Prozesse im Wasser CO₂ schneller produzieren / konsumieren als der Ausgleich zum Gleichgewicht durch CO₂-Transfer zwischen der Atmosphäre und dem Wasser erfolgen kann. Für den Austausch einer Verbindung zwischen Gasphase und Wasserphase gilt das Geschwindigkeitsgesetz:

$$J = k_g (C_g^S - C_g) \quad (4.32)$$

mit	J	Austauschgeschwindigkeit / mol/m ² sec
	k _g	Transferkoeffizient / m/sec
	C _g ^S	Sättigungskonzentration der Verbindung im Gleichgewicht mit der Gasphase
	C _g	Konzentration der Verbindung in der flüssigen Bulkphase

Der Gasdurchtritt wird im allg. als molekulare Diffusion durch einen Wasserfilm (Grenzschicht) an der Oberfläche gesehen (siehe Abb.37). Der Transferkoeffizient ist direkt proportional zum Diffusionskoeffizienten und umgekehrt proportional zur Dicke des Wasserfilms. Das Geschwindigkeitsgesetz gilt für Verbindungen die nicht im Wasser reagieren. Da CO₂ im Wasser weiterreagiert, muss ein chemischer Beschleunigungsfaktor E_g mitberücksichtigt werden. So folgt $J = k_g E_g (C_g^S - C_g)$. CO₂ hat einen Diffusionskoeffizienten von $D = 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$. Je nach Turbulenz variiert k_g zwischen 10⁻⁴ bis 10⁻² cm/sec [99]. In offenen Systemen resultiert bei einer Oberflächenwassertiefe von 1m eine charakteristische Austauschzeit von 2h. Die im untersuchten, geschlossenen System in einem 65 ml PE-Gefäß resultierenden Austauschzeiten liegen deutlich unterhalb der verwendeten Equilibrierzeiten.

Die mit Hilfe des beschriebenen Modells kalkulierte CO₂-Konzentration von 10^{-5,357} mol/l im untersuchten System zeigt eine gute Übereinstimmung mit den in der Literatur [93] ermittelten CO₂-Konzentrationen von 10^{-5,337} mol/l bzw. 10^{-4,341} mol/l.

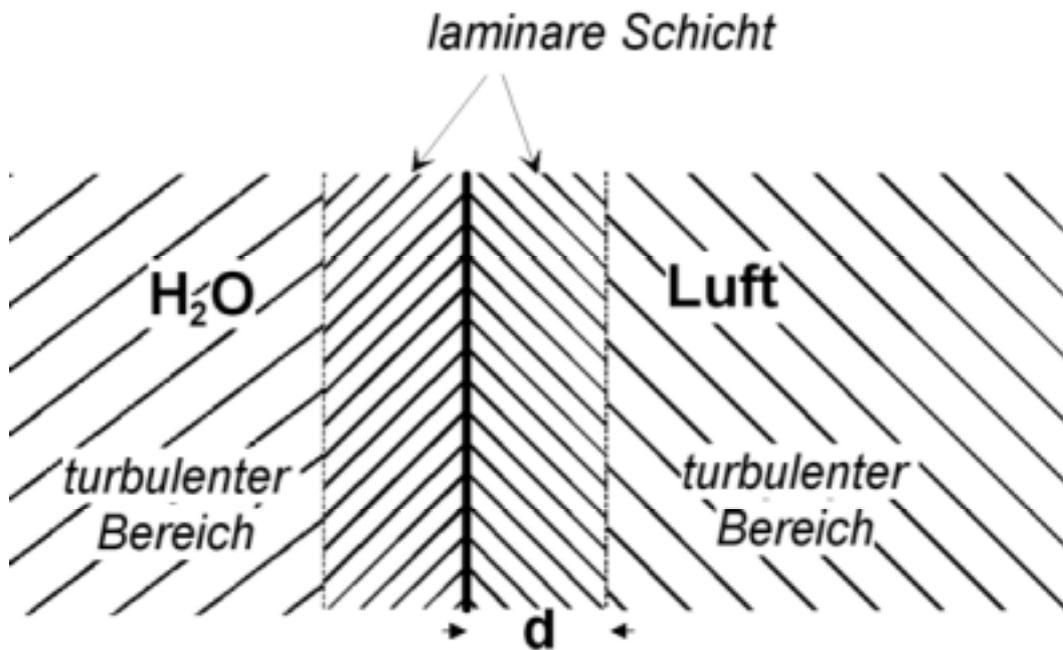


Abb.37: Grenzfläche Wasser/Luft

Einzelschritte des Gasdurchtrittes aus der Gasphase in die Flüssigphase:

1. Konvektiver bzw. turbulenter Transport in der Gasphase
2. Diffusion durch laminare Gasschicht
3. Übertritt
4. Diffusion durch die laminar Flüssigkeitsschicht
5. Konvektion bzw. turbulente Strömung in der Flüssigkeit

Abb.38 zeigt den gemessenen pH-Wert nach 72h Equilibrierzeit in Abhängigkeit von der zugegebenen Menge an Säure bzw. Base. Insbesondere im pH-Bereich zwischen 5 und 10 erkennt man die erheblichen Auswirkungen der Carbonatspezies auf die Protonenbilanz. Wie wir noch sehen werden, hängen die untersuchten Sorptionsphänomene von Metallionen an Aluminiumoxid in wässriger Lösung gerade in diesem pH-Bereich stark von der Protonenkonzentration ab. Daher ist der Einfluß des CO₂ auf den pH-Wert der Lösung von großer Bedeutung und muss bei der Modellierung der Sorptionsprozesse berücksichtigt werden. Abb.39 zeigt die Carbonat-Spezierung im untersuchten, geschlossenen CO₂/H₂O-System.

Meßergebnisse und Auswertung

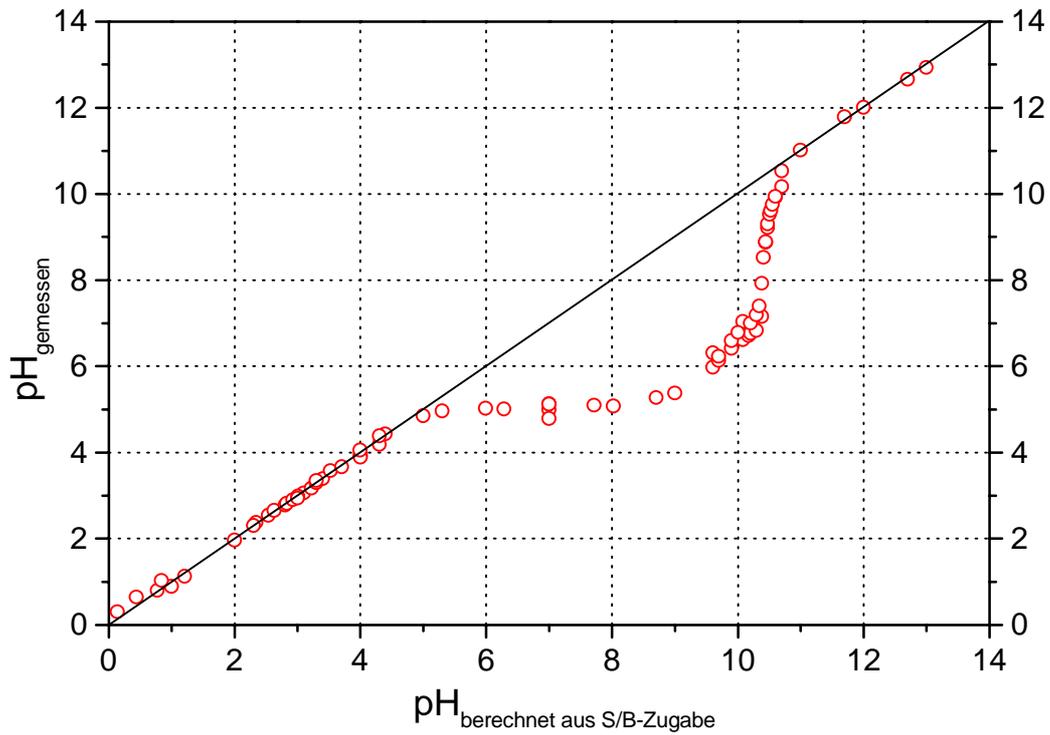


Abb.38: Einfluß des CO_2 auf den pH in wässriger Lösung

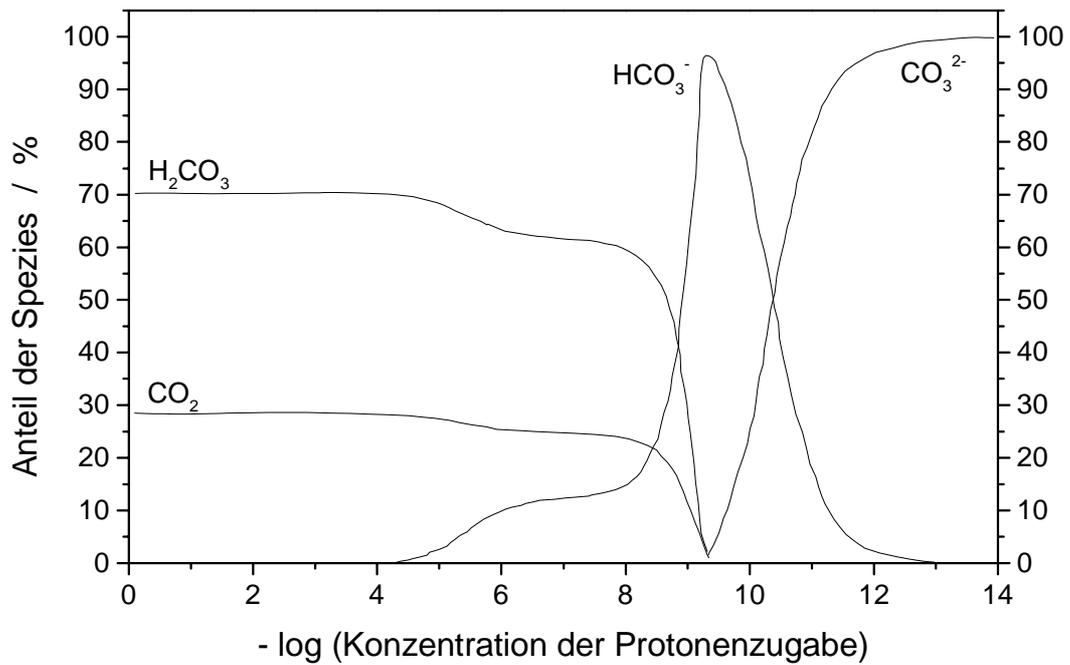


Abb.39: CO_2 -Speziation im geschlossenen System $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$

4.4 Das $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ -System

Die Auflösung/Fällung des Oxides ist ein meist vernachlässigtes Phänomen bei der Untersuchung der Sorption von Metallionen an Al_2O_3 . Dabei verändert die Auflösung des Trägermaterials wichtige Faktoren des Systems, wie den pH-Wert durch den Verbrauch von H^+ oder OH^- -Ionen sowie die Zusammensetzung der Lösung durch die Ionen des Oxidmetalles.

Der Begriff Fällung wird meist in nicht eindeutiger Weise verwendet. Zum Teil wird davon ausgegangen, daß Fällung auftritt, wenn sich ein Feststoff am Boden des Gefäßes bildet. Der analytische Chemiker sieht Fällung als Bildung einer festen Phase an, wenn das Produkt der aktiven Konzentrationen der Reaktanden das Löslichkeitsprodukt überschreitet. Obwohl somit Fällung einer unlöslichen Phase auftritt, muß es nicht immer zur Ausfällung eines Niederschlages kommen. Manchmal ist der Niederschlag kolloidal verteilt. In der Kolloid-Chemie wird das Absetzen der Niederschlags nach der Koagulation als Fällung bezeichnet.

Im Rahmen dieser Arbeit ist Fällung definiert als die Bildung einer unlöslichen Phase aus gelösten Reaktanden als Ergebnis des Überschreitens des Löslichkeitsproduktes durch die aktiven Konzentrationen der gelösten Reaktanden.

Wir müssen dabei in Erinnerung behalten, daß die Bildung der festen Phase trotz überschreiten des Löslichkeitsproduktes nicht immer auftritt. Die Lösung ist dann übersättigt oder metastabil im Bezug auf die Bildung der festen Phase.

Wenn die Ionenspezies im Gleichgewicht mit dem Feststoff nicht bekannt sind, kann man sie durch die Analyse der experimentellen Daten ermitteln. Die Löslichkeit des Feststoffes wird als Funktion des pH-Wertes ermittelt und ein log-log-Löslichkeitsdiagramm konstruiert. Ist die Löslichkeitskurve über größere Bereiche linear, so kann man annehmen, daß dort eine dominierende Spezies im Gleichgewicht mit dem Präzipitat ist. Unbedingte Voraussetzung für solch ein Vorgehen ist die Tatsache, daß sich das System im Gleichgewicht befindet. Die Limitierung dieser Methode zur Bestimmung hydrolysierter Metallkomplexe ist die fehlende Möglichkeit zwischen monomeren und polynuklearen Spezies gleicher Gesamt-Ladung zu unterscheiden.

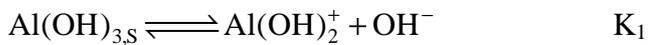
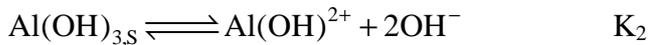
Al_2O_3 bildet beim Kontakt mit Wasser auf der Oberfläche Hydrolyseprodukte bis zum Aluminiumhydroxid aus. Dies bedeutet, daß die Oberfläche Säure/Base-Reaktionen unterlaufen kann und sich amphoter verhält. Die Al_2O_3 -Löslichkeit wird durch die Zugabe von Säure (HNO_3) bzw. Base (KOH) in die wässrige Al_2O_3 -Suspension ermittelt. Nachdem sich das Gleichgewicht eingestellt hat, werden der pH-Wert sowie die Aluminium(III)-Ionenkonzentration gemessen. Das Nitration bildet keine löslichen oder unlöslichen

Meßergebnisse und Auswertung

Komplexe mit Aluminium(III) [100,101]. Alle auftretenden Reaktionen können ausschließlich der Al(III)-Hydrolyse zugeschrieben werden. Eine spezifische Adsorption von K^+ und NO_3^- wird im allgemeinen ausgeschlossen. Es konnte kein Einfluß der Hintergrundionenkonzentration auf die Al_2O_3 -Löslichkeit nachgewiesen werden.

Folgender minimaler Satz an Spezies beschreibt das System hinreichend:

Al^{3+} , $[Al(OH)]^{2+}$, $[Al(OH)_2]^+$, $Al(OH)_3$, $[Al(OH)_4]^-$. Folgende Gleichgewichte resultieren:



mit S = solid

Die Bildung von Polysäuren wurde nicht berücksichtigt. Deren Struktur und Existenzbedingungen sind größtenteils noch umstritten.

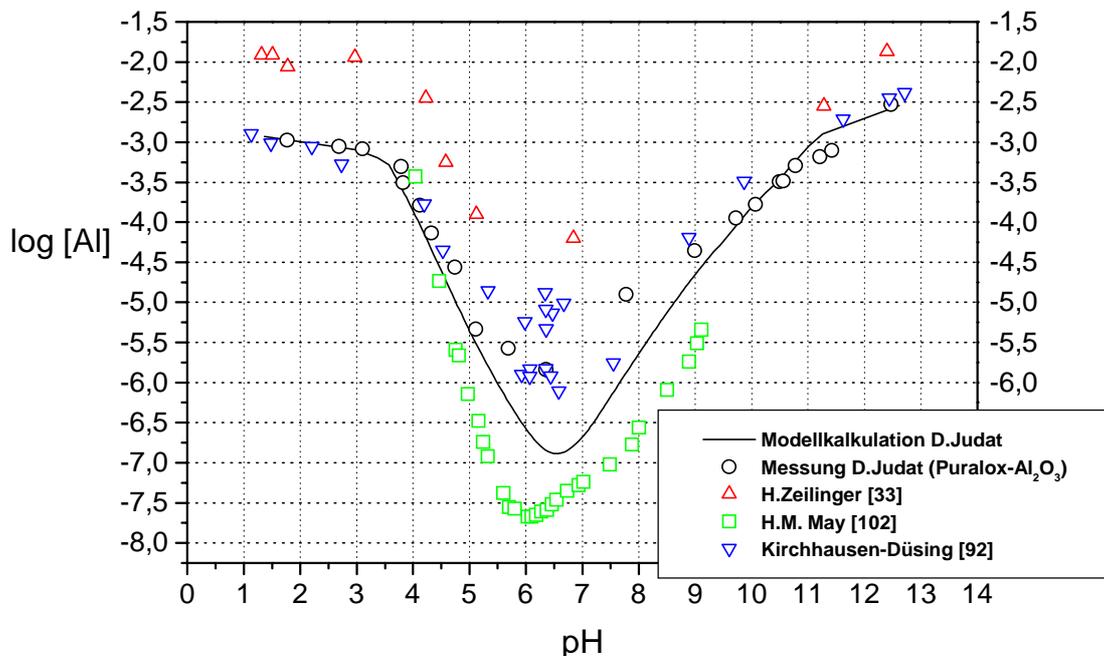


Abb.40: Löslichkeit verschiedener Aluminiumoxide

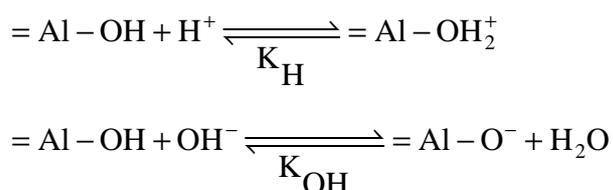
Meßergebnisse und Auswertung

Beim Betrachten der Aluminiumoxidlöslichkeit in Abbildung 40 fällt besonders der Grenzwert der Löslichkeit im stark sauren Milieu auf. Je saurer, desto weniger neutrale Oberflächen-Spezies sind vorhanden und desto mehr protonierte Oberflächengruppen sind vorhanden. Gleichzeitig steigt die Aluminium(III)-Konzentration in der Lösung nicht mehr an. Die allgemeine Regel, daß die Feststoffkonzentration immer eins ist, ist hier nicht sinnvoll, da sich die Konzentration an neutralen Oberflächenstellen $[\text{Al}(\text{OH})_{3,\text{S}}]_{\text{neutral}}$ mit dem pH-Wert verändert. Für einen konstanten pH-Wert in Lösung bleibt die Oberfläche aber immer im selben Zustand. Die Aluminiumoxid-Löslichkeit verändert die Oberfläche für einen gegebenen pH-Wert nicht, da sich immer direkt neue Al(OH)-Oberflächenstellen ausbilden. Daher wird bei Phasengleichgewichten mit festen Oberflächen mit Aktivitäten der Feststoffe gearbeitet, die proportional zur Bedeckung mit neutralen Oberflächenstellen sind.

Der beschriebene „saure“ Grenzwert findet sich auch bei den Messungen von H.Zeilinger et al. [33]. Allerdings wird auf den Befund dort nicht weiter eingegangen. Die gelösten Mengen an Al(III)-Ionen sowie der pH-Wert wurden bei Zeilinger et al. nach einer Equilibrierzeit von 60 min. nach Säure- bzw. Base-Zugabe gemessen.

Der Vergleich von Aluminium-Löslichkeitsmessungen verschiedener Arbeitsgruppen (z.B. H.M May [102] in Abb.40) ist schwierig. Die Fällungsbedingungen sind zum Teil sehr unterschiedlich (Temperatur, Ionenstärke, Hintergrundionen, verwendete Säure/Base, Equilibrierzeit), ebenso wie die Meßmethoden zur Konzentrationsbestimmung. Mit der Graphitrohrtechnik der AAS zur Bestimmung der Al(III)-Ionenkonzentration ergibt sich eine Nachweisgrenze von $3 \cdot 10^{-6}$ mol/l. Die Unterhalb der Nachweisgrenze liegenden Messwerte sind entsprechend mit Vorsicht zu betrachten. Die besonders in neutralen pH-Bereich mit größeren Fehlern behafteten pH-Werte sind ebenfalls zu berücksichtigen.

Neben der Auflösung des Trägermaterials ist auch die Adsorption von Protonen und Hydroxylionen an der Trägeroberfläche zu berücksichtigen, da die Spezies in Lösung die Massebilanz für Protonen nicht allein erfüllen können.



Diese Gleichgewichte werden im allgemeinen durch Titration der Suspension des Trägers mit Säure oder Base bestimmt. Dabei werden oft fehlerhaft Resultate erzielt, da der Verbrauch an

Meßergebnisse und Auswertung

H⁺-Ionen und OH⁻-Ionen welcher aus der Auflösung des Oxides resultiert, nicht berücksichtigt wird.

Tabelle 8 zeigt die mit Hilfe des beschriebenen Modells kalkulierten Gleichgewichtskonstanten zur Beschreibung des Al₂O₃/H₂O-Systems.

Logarithmierte Gleichgewichtskonstanten	Modellkalkulation	Literaturwerte
lg K ₃	-42,47	-49,16 [92]
lg K ₂	-23,62	-26,61 [92]
lg K ₁	-14,57	-13,22 [92]
lg K ₋₁	0,40	-0,61 [92]
lg K _H	3,95	3,79 [92]
lg K _{OH}	4,07	3,03 [92]
Oberflächenstellendichte mol/m ²	4,75·10 ⁻⁶	3,04·10 ⁻⁵ [93]
		1,70·10 ⁻⁶ [34]

Tab.8: Gleichgewichtskonstanten für das System Al₂O₃/H₂O

Abb. 41 zeigt die Oberflächenanteile des Aluminiumoxides, die entweder durch Protonenadsorption positiv geladen, durch Hydroxylionenadsorption negativ geladen oder neutral (=Al-OH) sind. In Abb. 42 werden die relativen Anteile der Al-Spezies in Lösung in Abhängigkeit vom pH-Wert für den bei der zu untersuchenden Metallionensorption interessierenden pH-Bereich gezeigt.

Die Konzentration der Oberflächenstellen wird im allgemeinen gleich der Zahl an Hydroxylgruppen in einer Monolage auf der Oberfläche angenommen [103,104]. Die Anzahl der Zentren, die mit Hilfe dieser Methoden ermittelt werden, liegt zwischen 1,7·10⁻⁶ und 5·10⁻⁵ mol/m². Durch die Auflösung des Oxides entsteht sozusagen eine „lebende“ Oberfläche. Oberflächenstellen werden ständig gebildet und zerstört. Die Informationen über die energetischen Zustände von Oberflächenstellen, die aus Untersuchungen der dehydratisierten Oxidoberfläche stammen, sind daher nicht ohne weiteres auf die Bedingungen in wässriger Lösung übertragbar. Die Zentren hoher Energie werden durch den Auflösungsprozeß wahrscheinlich zuerst zerstört. Die Zentren egalisieren sich. Eine Beständigkeit von verschiedenartigen Zentren in wässriger Lösung ist äusserst unwahrscheinlich. Die Zentren hoher Adsorptionsenergie wären entsprechend der Boltzmannverteilung in sehr kleinen Mengen vorhanden. Das Auftreten eines großen Effektes durch die Existenz unterschiedlicher Zentren ist daher nicht zu erwarten.

Meßergebnisse und Auswertung

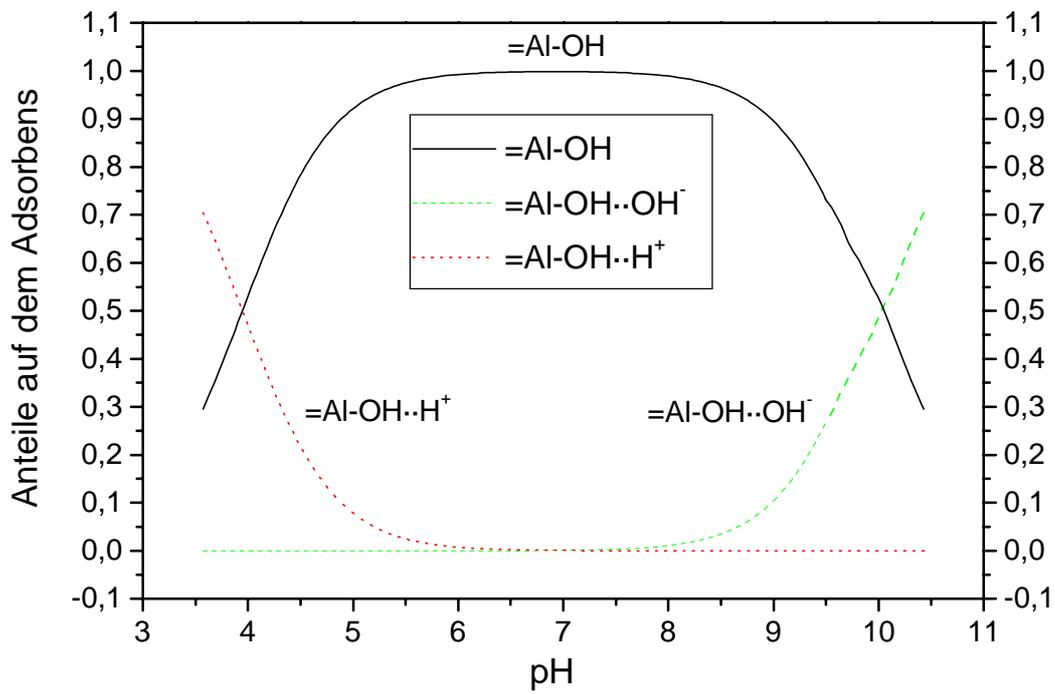


Abb.41: Spezierung der Aluminiumoxid-Oberfläche

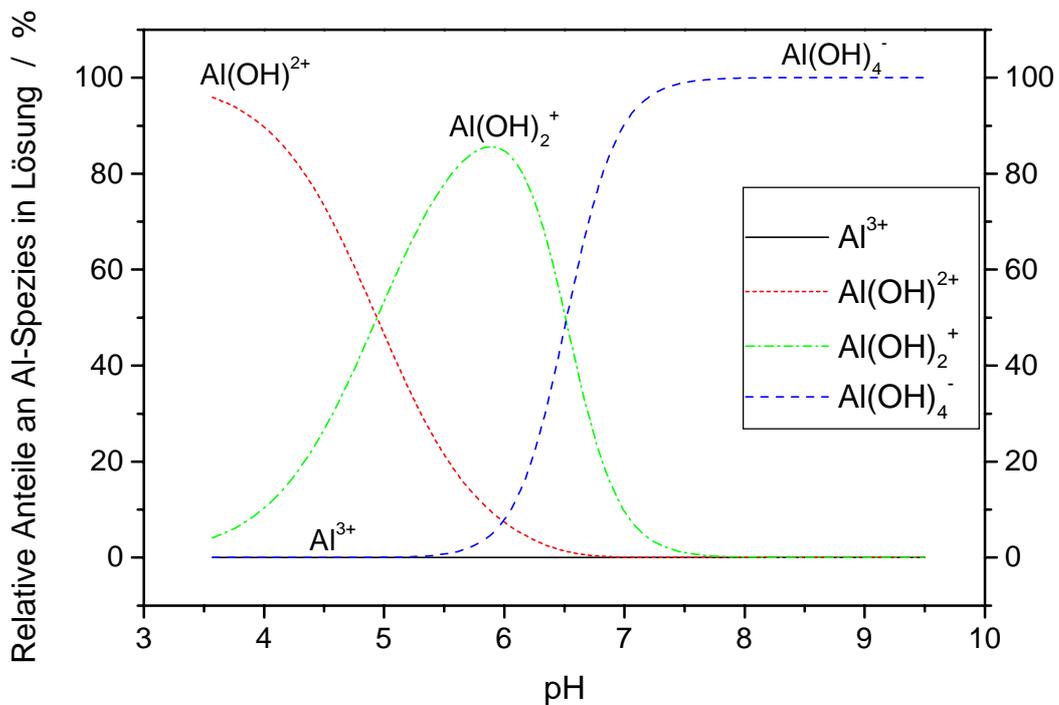


Abb.42: Relative Anteile der Al-Spezies in Lösung in Abhängigkeit vom pH-Wert

Dieser dynamische Auflösungsprozeß, der zum einen zu einer ständigen Neubildung der Oberfläche führt und zum anderen die Bildung von Aluminium-Spezies in der Lösung verursacht, führt zu einer neuen Betrachtungsweise der Grenzfläche $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ im Bezug auf Sorptionsphänomene. Die chemischen Eigenschaften der Oberfläche sind durch ein sozusagen zweidimensionales Oberflächenmodell, welches aus den Betrachtungen von Oxid/Gas-Grenzflächen herrührt, nur näherungsweise repräsentiert.

Induzierte Löslichkeit

Es ist denkbar, daß adsorbierte Metallionen an Al_2O_3 -Oberflächen in wässriger Lösung die Aluminiumoxid-Löslichkeit verbessern, da durch sie die Ladung an der Oberfläche zunimmt und die Bindungen geschwächt werden. Es stellt sich die Frage, ob die adsorbierten Metallionen die darunterliegenden Al-O-Bindungen an der $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Grenzfläche schwächen, z.B. durch die Polarisierung der Ladungsverteilung in der Tiefe des Trägers. So könnten letztendlich auch Metallaluminat durch vorherige Adsorption der Metallionen und anschließende Aluminium-Ablösung entstehen. Die Metallionen könnten aber auch die Oxidoberfläche blockieren und so die Löslichkeit verringern [66]. Bisher ist nur die Beschleunigung der Auflösung von Oxiden durch anorganische Liganden wie Sulfid-, Phosphat- oder Chlorid-Ionen bekannt [105]. Abb. 43 zeigt exemplarisch die Al_2O_3 -Löslichkeit bei gleichzeitiger Cu^{2+} -Sorption für verschiedene Al_2O_3 -Einwaagen in Abhängigkeit vom pH-Wert. Es ist kein Einfluß der Kupfersorption auf das Löslichkeitsverhalten des Aluminiumoxides zu erkennen. Die Sorption von Nickel und Blei zeigt ebenfalls keinen Einfluß auf das Löslichkeitsverhalten des Oxides. Eine Ablösung der zunächst adsorbierten Metalle als Metallaluminat kann aber nicht ausgeschlossen werden.

Meßergebnisse und Auswertung

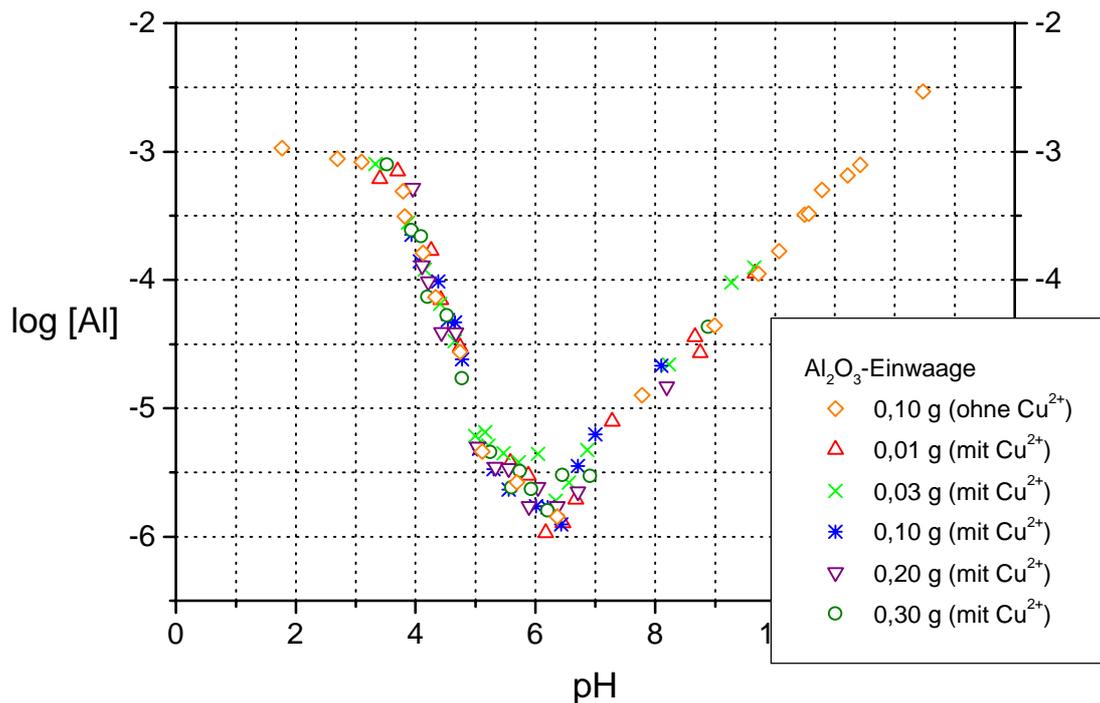


Abb.43: Al₂O₃-Löslichkeit in Abhängigkeit vom pH-Wert für verschiedene Al₂O₃-Einwaagen bei gleichzeitiger Kupfersorption

Calcinierungstemperatur

Wie in Kapitel 3.1.2 beschrieben wurde ein Precursor aus eigener Herstellung bei unterschiedlichen Temperaturen (823-1323 K) sowie mit unterschiedlicher Verweildauer im Ofen (Al₂O₃ 1323(2) für 4h und Al₂O₃ 1323(3) für 6h) calciniert. Die daraus resultierenden sieben Aluminiumoxide unterscheiden sich deutlich in ihrer Zusammensetzung und ihren Oberflächeneigenschaften (siehe Kapitel 4.2). In Abb. 44 wird die Löslichkeit dieser Aluminiumoxide in Abhängigkeit vom pH-Wert gezeigt. Im Rahmen der Meßgenauigkeit ist kein Einfluß der Calcinierungstemperatur auf die Löslichkeit zu beobachten.

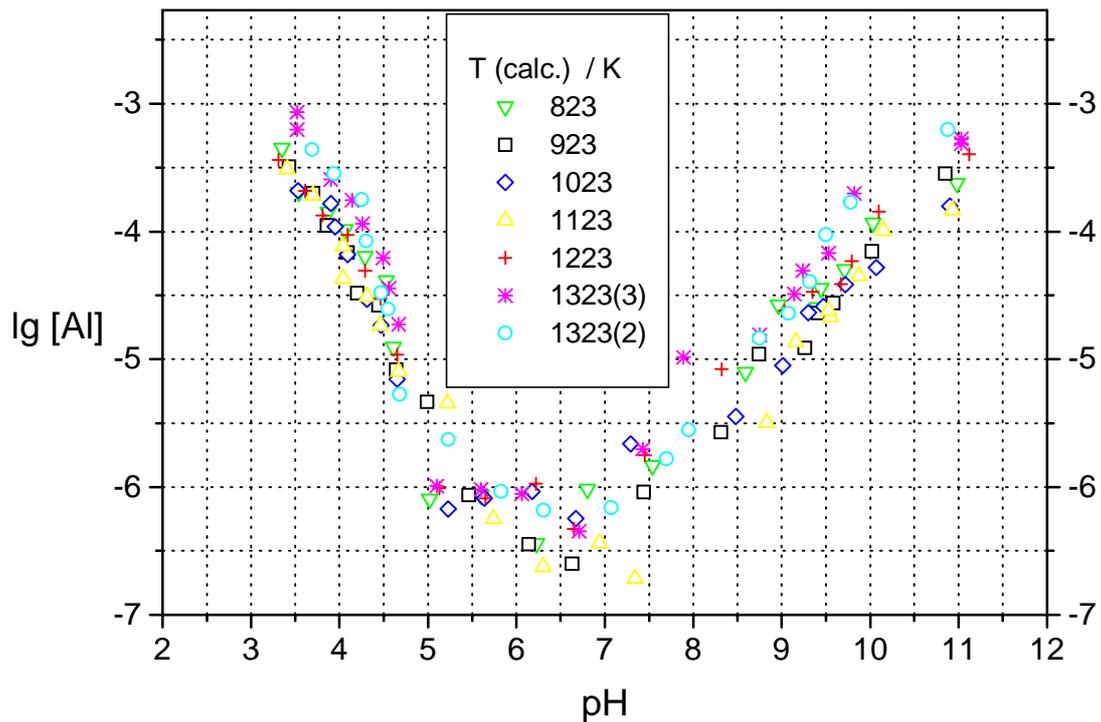


Abb.44: Al₂O₃-Löslichkeit im Abhängigkeit vom pH-Wert für verschiedene Oxide

4.5 Das Me²⁺/H₂O-System

Für die hier untersuchten Metallionen ist die Fällungsreaktion der Hydroxide, die eine mögliche Konkurrenzreaktion zur Adsorption an Al₂O₃ darstellt, von besonderem Interesse. Beschrieben wird die Fällung durch die Löslichkeitsprodukte [Me²⁺][OH⁻]². Die Abb. 45 bis 47 zeigen den Metallionenanteil der einzeln vermessenen Metalle Blei, Kupfer und Nickel in der jeweiligen Lösung in Abhängigkeit vom pH-Wert. In Tabelle 9 sind die ermittelten Löslichkeitsprodukte angegeben.

Löslichkeitsprodukte	D'Ans/Lax [106]	Datensammlung Chemie [107]	Messung (D. Judat)
Ni(OH) ₂	1,6·10 ⁻¹⁴	6·10 ⁻¹⁸	5,05·10 ⁻¹⁹
Cu(OH) ₂	5,6·10 ⁻²⁰	1·10 ⁻²⁰	2,14·10 ⁻¹⁹
Pb(OH) ₂	-	6·10 ⁻¹⁶	7,41 ·10 ⁻¹⁷

Tab.9: Datenvergleich der Löslichkeitsprodukte

Meßergebnisse und Auswertung

Die Löslichkeitsprodukte lassen sich natürlich auch entsprechenden Sammelwerken (D'Ans/Lax, Datensammlung Chemie) entnehmen. Dabei fällt auf, daß die dort angegebenen Löslichkeitsprodukte für dasselbe Hydroxid zum Teil ganz erheblich voneinander abweichen. Differenzen von mehreren Zehnerpotenzen sind keine Seltenheit. Die exakten Fällungsbedingungen haben einen erheblichen Einfluß auf das Löslichkeitsprodukt. Daher wurden die Löslichkeitsprodukte der Metallhydroxide unter den gleichen experimentellen Bedingungen bestimmt, unter denen die Sorptionsmessungen an Aluminiumoxid durchgeführt wurden. Nur so ist eine direkte Vergleichbarkeit der Ergebnisse gewährleistet.

Beim Betrachten der Fällungskurven fällt auf, daß die Meßwerte der Kurven bei der Annäherung an die 100% Grenze mit fallendem pH-Wert niedriger liegen, als die mit Hilfe des Modells kalkultierten Metallionenkonzentrationen. Es ist denkbar, daß die Aktivität des Feststoffes mit fallendem pH ebenfalls abnimmt, da ein immer größerer Anteil der Hydroxidoberfläche mit fallendem pH-Wert protoniert ist.

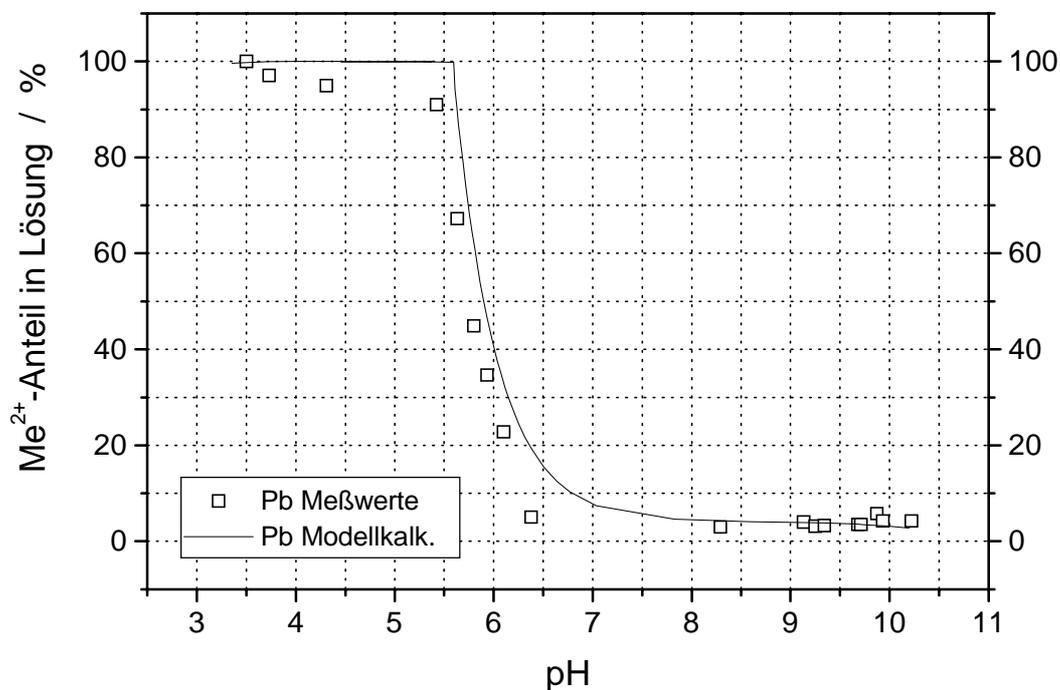


Abb.45: Löslichkeitskurve des Bleihydroxid

Meßergebnisse und Auswertung

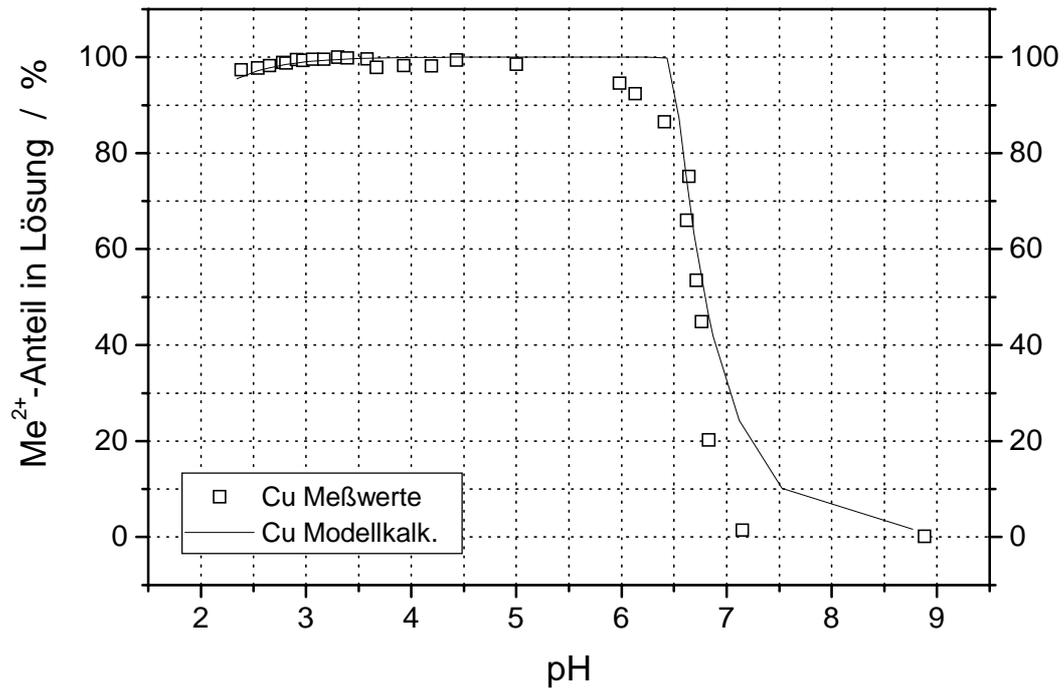


Abb.46: Löslichkeitskurve des Kupferhydroxid

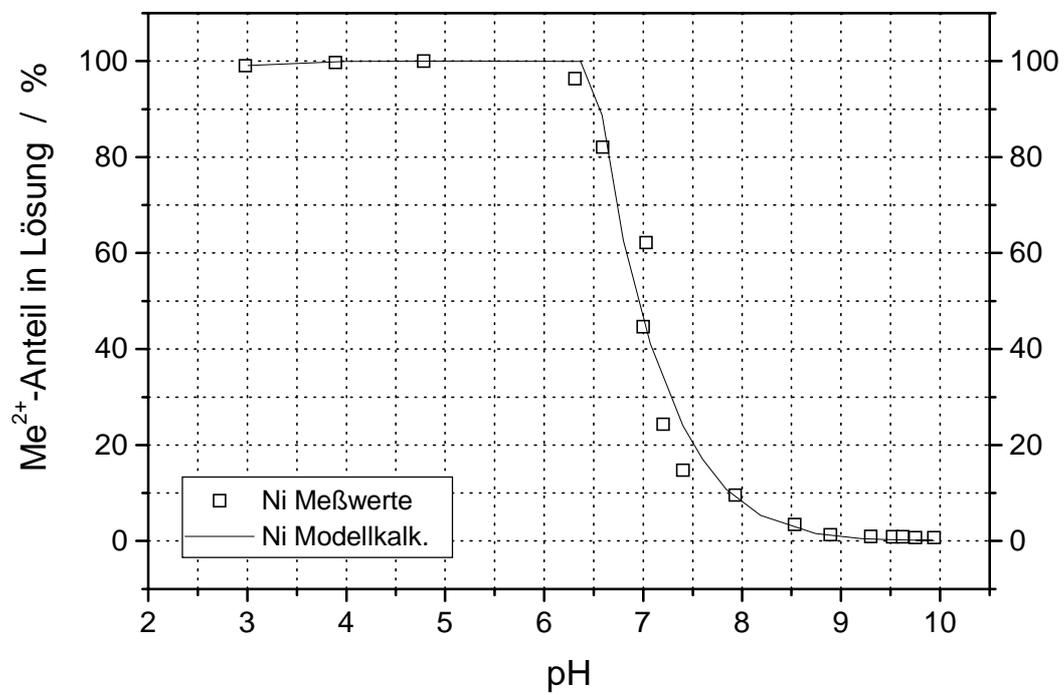


Abb.47: Löslichkeitskurve des Nickelhydroxid

4.6 Das $\text{Me}^{2+}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ -System

4.6.1 Kinetische Untersuchungen zur Gleichgewichtseinstellung

Kenntnisse über den zeitlichen Verlauf der Metallionenkonzentration, der Aluminiumionenkonzentration und der Protonenkonzentration in Lösung sind Voraussetzungen für die Ermittlung von Gleichgewichtsdaten zur Beschreibung des Systems $\text{Me}^{2+}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$. Bei den kinetischen Messungen wurde das Aluminiumoxid in bidestilliertem Wasser mit 0,002 mol/l KNO_3 als Hintergrundelektrolyt vorequibriert. Anschließend wurde die Metallionenkomponente als Metallnitratlösung zugegeben.

Es zeigt sich (Abb.48 und 49), daß sich die Metallionenkonzentration und der pH-Wert zunächst sehr schnell verändern. Auf diesen schnellen Schritt folgt augenscheinlich noch ein weiterer, langsamer Prozeß, da die Metallionenkonzentration auch über längere Zeit noch weiter abnimmt. Während der erste, schnelle Prozeß auf die eigentliche Sorption der Metallionen an Al_2O_3 zurückzuführen ist, sind für den zweiten, langsamen Prozeß mehrere Mechanismen denkbar. Zunächst ist die Diffusion der Metallionenkomponente in die Mikroporen des Feststoffes mit anschließender Sorption an innenliegenden Stellen denkbar. Es könnte aber auch zu Diffusionsprozessen in Fehlstellen des Oxidgitters hinein kommen. Außerdem kann eine Sorption an Stellen verschiedener Reaktivität nicht ausgeschlossen werden.

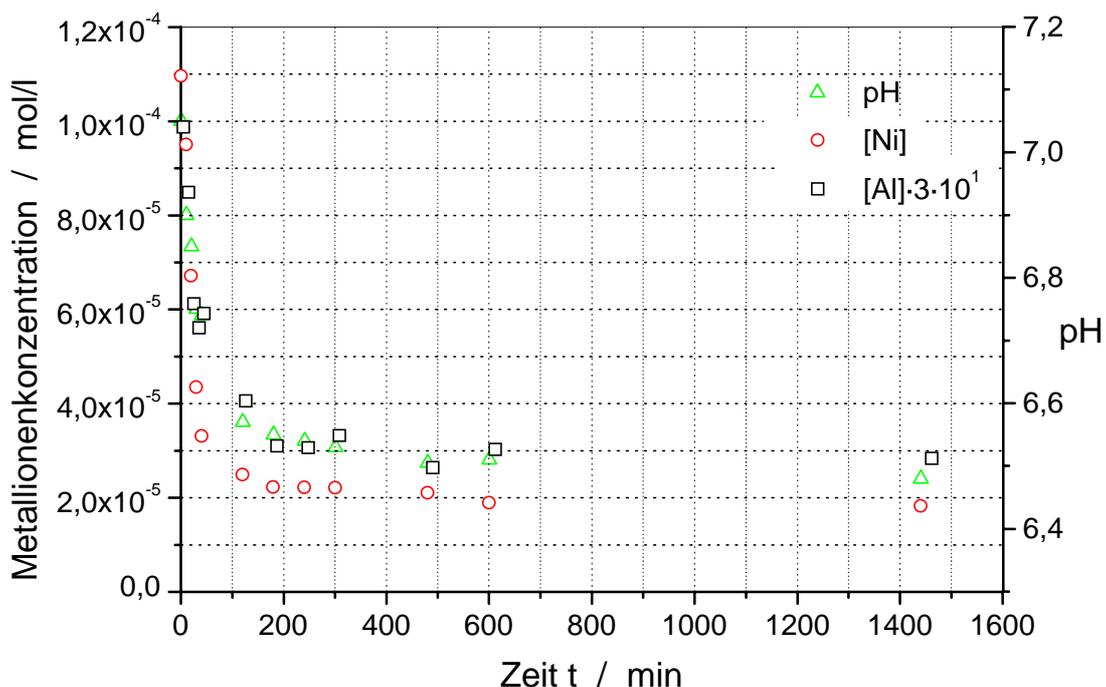


Abb.48: Konzentrations-/Zeit-Diagramm des Systems $\text{Ni}^{2+}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$

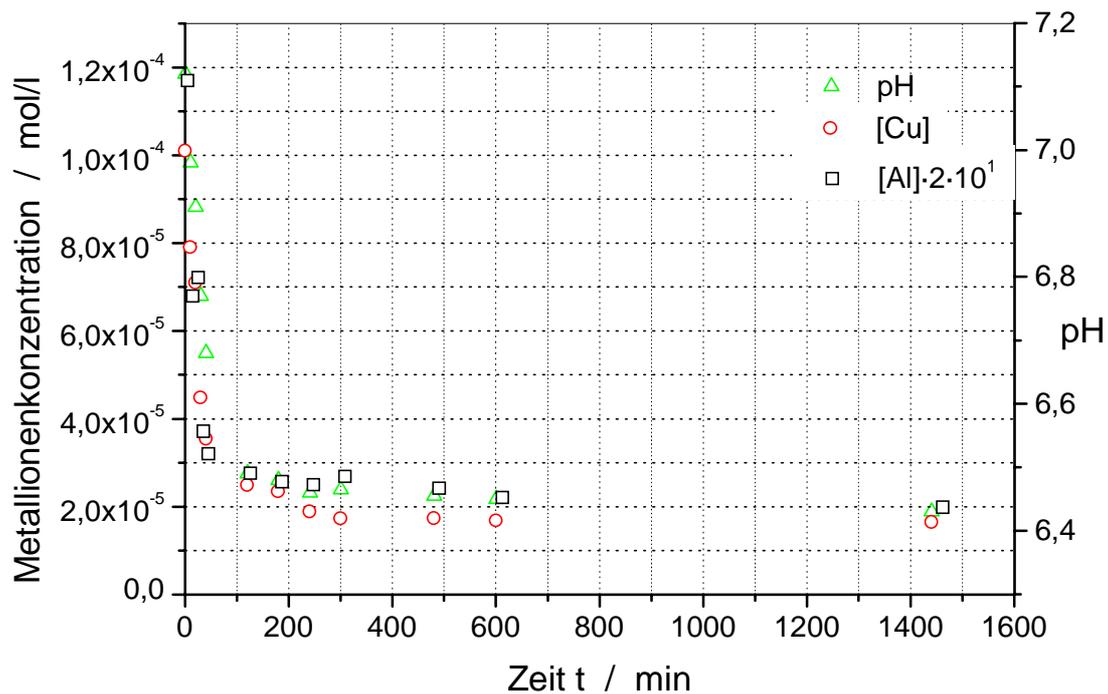


Abb.49: Konzentrations/Zeit-Diagramm des Systems $\text{Cu}^{2+}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$

4.6.2 Desorptionsuntersuchungen

Es wurde experimentell untersucht, inwieweit die Metallionenkomponente des belegten Al_2O_3 -Trägers durch die Zugabe von Säure (HNO_3) wieder in Lösung gebracht werden kann. Die vorequilibrierte Aluminiumoxidsuspension wurde dazu mit einer definierten Menge an Metallionenkomponente für jeweils 24, 48 und 72h geschüttelt. Den dabei hergestellten wässrigen Suspensionen des Al_2O_3 -Trägers mit einer bekannten Belegung an Metallionen wurde anschließend eine definierte Menge 0,1n HNO_3 zugesetzt. Die Konzentration der gelösten Metallionenkomponente wurde nach 96h bestimmt. Die Abbildungen 50 und 51 zeigen den Desorptionsgrad der Metallkomponente in Abhängigkeit von der zugegebenen Säuremenge für verschiedene Adsorptionszeiten. Die Adsorptionszeiten wurden bei den weiteren Experimenten so gewählt, daß der erste, schnelle Sorptionsprozeß als abgeschlossen angesehen werden kann.

Meßergebnisse und Auswertung

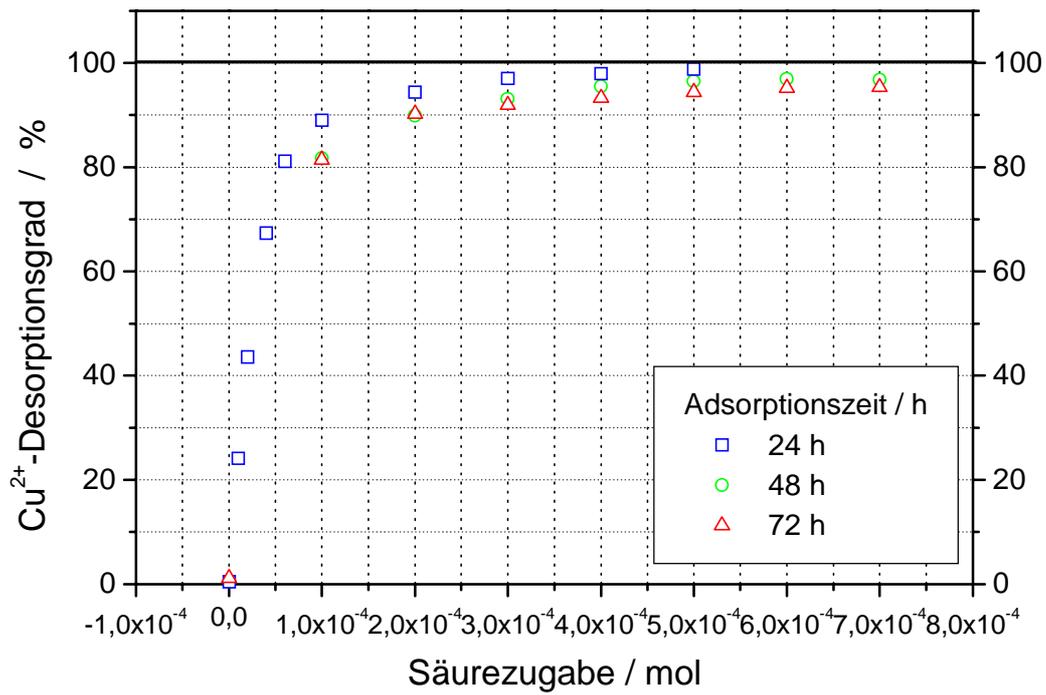


Abb.50: Desorptionsgrad von Cu^{2+} an Al_2O_3 in Abhängigkeit von der zugegebenen Säuremenge

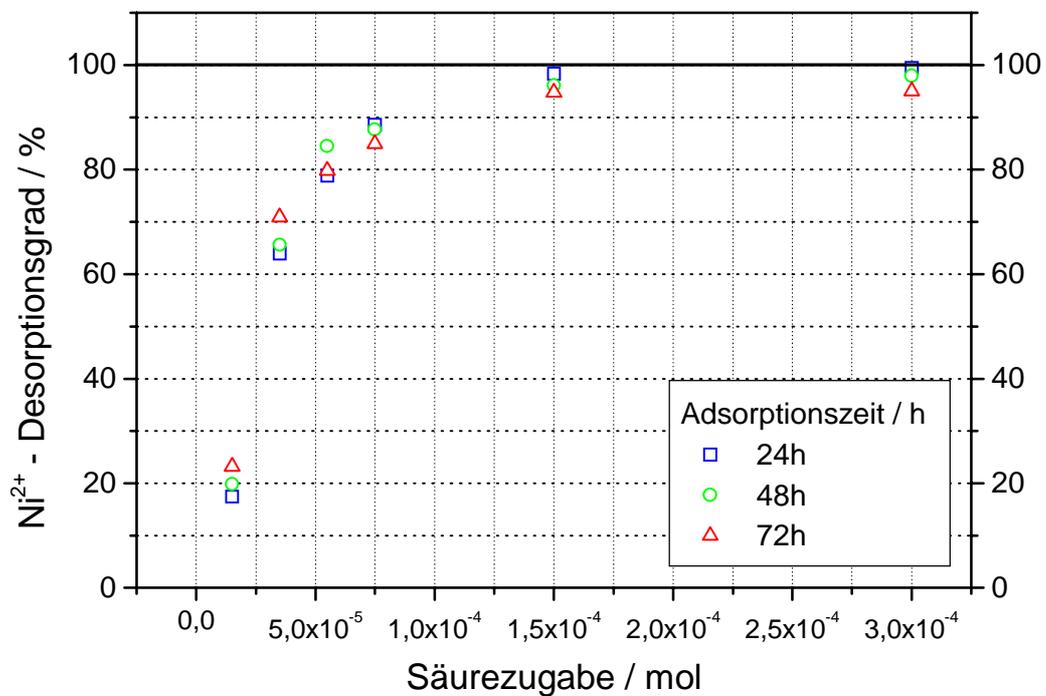


Abb.51: Desorptionsgrad von Ni^{2+} an Al_2O_3 in Abhängigkeit von der zugegebenen Säuremenge

Es zeigt sich, daß die Metallkomponente nur bei kurzer Adsorptionszeit nach langer Desorptionsdauer annähernd vollständig rückgelöst werden kann. Je kürzer die Adsorptionszeit und je größer die zugegebene Säuremenge war, desto mehr Metallkomponente konnten zurückgelöst werden. Dieses Phänomen kann auch als „ageing effect“ bezeichnet werden, d.h. die lange Kontaktzeit von Metallionen mit oxidischen Oberflächen führt zur reduzierten Extrahierbarkeit. Ein Grund könnte die schon erwähnte Mikroporendiffusion sein. Die Ionen diffundieren in die Poren hinein und können an inneren Sorptionsplätzen reagieren. Nachdem sich die Bedingungen im Lösungsinernen verändert haben, diffundieren sie aber nur schlecht bzw. langsam wieder heraus. In die Fehlstellen des Oxides eingebaute Metallionen können auch den Anteil der irreversibel sorbierten Metallionen und das beobachtete Desorptionsverhalten erklären. Bei der Sorption kommt es zur Diffusion in den Feststoff. Bei der Desorption werden mit steigender Säuremenge dann dickere Feststoffschichten mit den eingelagerten Metallionen wieder gelöst. Bei der Sorption stellen Mikroporen Fehlstellen dar, über die der Transport erfolgt. Das Vorliegen einer Fällungsstruktur an der Oberfläche im Gegensatz zu einem echten Adsorptionskomplex kann auch für das Desorptionsverhalten verantwortlich gemacht werden. Die Auflösung des Aluminiumoxides kann zu einer Übersättigung in der Lösung oder auch lokal an der Oberfläche im Bezug auf eine Feststoffphase aus gelösten Substanzen und Metallionen führen. Der Fall der lokalen Übersättigung kann als oberflächeninduzierte Fällung beschrieben werden, d.h. im Lösungsinernen herrscht Untersättigung im Bezug auf eine feste Phase, während es bei der Anwesenheit des Feststoffes zur Ausfällung kommt.

4.6.3 Einfluß der Säure/Base-Menge

Der pH-Wert der Lösung hat einen sehr großen Einfluß auf das System $\text{Me}^{2+}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$. Dies wird im allgemeinen auf die Tatsache zurückgeführt, daß bei der Adsorption an der Trägeroberfläche die Metallionen gegen Protonen ausgetauscht werden. Weitere Reaktionen wie die Wasserstoffionen-Adsorption an in der Lösung befindlichen Feststoffen, die Metallhydrolyse in der Lösung bzw. an der Oberfläche, sowie die Löslichkeit des Aluminiumoxides beeinflussen ebenfalls die Protonenstöchiometrie.

Die Abbildungen 52 bis 54 zeigen den Metallionenanteil in Lösung in Abhängigkeit vom pH-Wert sowohl mit als auch ohne Aluminiumoxid. Bei allen drei untersuchten Metallen sind die Kurven mit Oxid gegenüber den Kurven ohne Oxid zu kleineren pH-Werten hin verschoben.

Meßergebnisse und Auswertung

Auf eine reine Adsorptionsreaktion bezogen bedeutet dies, daß es für die Metallionen leichter ist mit einem Oberflächenproton auszutauschen, als ein Hydroxyl (oder anderes) Ion aus der gelösten Phase zu ziehen, um sein Elektronenverlangen zu stillen.

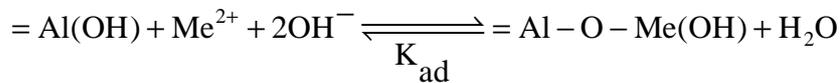
Die Sorptionskurve von Kupfer ist im Vergleich zur Fällung am stärksten verschoben. Die Sorptionskurven von Nickel und Blei sind gegenüber ihren jeweiligen Fällungen um nur eine pH-Einheit verschoben. Die pH-Lage der Sorptionskurve hängt von der Affinität des Oxides zu den spezifischen Metallionen relativ zum H^+ -Kation ab. Je niedriger der pH-Wert einer Sorptionskurve ist, desto höher ist die Affinität der Oberflächenstellen des Oxides zum Metallion im Verhältnis zur Affinität zum H^+ -Ion. Das H^+ -Kation kann mit seinem kleinen Hydratradius von 0,282 nm [108] auch bei großem pH (d.h. bei kleiner H_3O^+ -Konzentration in Lösung) mit den Metallionen in der Lösung (Hydratradius Ni^{2+} 0,404 nm / Pb^{2+} 0,401 nm / Cu^{2+} 0,419 nm [108]) konkurrieren. Als Maß für die Affinität wird im allgemeinen der pH_{50} der Adsorptionskurve, d.h. der pH-Wert, bei dem 50% der Metallkomponente sorbiert sind, angegeben. Die stärkere Affinität von Kupfer gegenüber der des Nickel ist konsistent mit der Irving-Williams-Reihe, welche die Fähigkeit der Metallionen zur Koordination von Lewisbasen beschreibt. Die Lewisacidität der Metallionen spielt augenscheinlich bei der Adsorption eine Rolle. Zu beachten ist, daß die pH-abhängige Hydrolyse der Metallkationen die Lewissäurestärke der gelösten Metallspezies und somit die Affinität zum Träger beeinflussen kann. Wenn wir uns die ermittelten p^*K -Werte der Metallhydrolyse $Me^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Me(OH)^+ + H^+$ anschauen (siehe Kapitel 4.6.4), dann ergibt sich die Reihenfolge $Cu(7,63) > Pb(6,95) > Ni(6,69)$. Es zeigt sich eine Korrelation mit den ermittelten Affinitäten (kleinere $pH_{50}(\text{Sorptions})$ entspricht größerer Affinität), welche die Reihenfolge $Cu(5,0) > Pb(5,1) > Ni(5,8)$ ergeben. Dies heißt aber nicht, daß die Hydrolyse unbedingt eine Voraussetzung für Sorption sein muß. Der Zusammenhang zeigt die Ähnlichkeit der Bindung eines Metallions an eine funktionelle Oberflächenhydroxyl-Gruppe im Vergleich zur Bindung des Metallions an die Hydroxylionen in der Lösung. Abb. 56 zeigt die Abhängigkeit der Hydroxidfällung und der Paulingschen Elektronegativität in Abhängigkeit vom pH_{50} der Sorption. Ein direkter Zusammenhang ist nicht erkennbar.

Desweiteren fällt auf, daß die Steigung der Sorptionskurven für alle drei Ionen geringer ist als die Steigung der Hydroxidfällungskurven. Um das beobachtete Sorptionsverhalten zu erklären, werden im Rahmen des Modells verschiedene Reaktionen für die Entfernung der Metallionen aus der Lösung durch das Aluminiumoxid in Betracht gezogen. Um das System $Me^{2+}/Al_2O_3/H_2O$ zu berechnen, wurden neben der Hydroxidfällung der Metalle sowohl die Möglichkeit der Adsorption der Metallionen an der Aluminiumoxid-Oberfläche als auch die

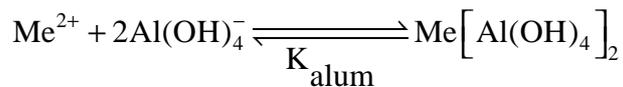
Meßergebnisse und Auswertung

Fällung als Aluminat berücksichtigt. Wenn das Metall auf dem Aluminiumoxid chemisorbiert, was aufgrund der Sorption bei den gemessenen, niedrigen pH-Werten wahrscheinlich ist, ist auch zu erwarten, daß in der Lösung Wechselwirkungen zu den Aluminat-Ionen ausgeprägt sind. Ein Metallion interagiert bei der Sorption mit einer OH-Gruppe in der Suspension. Dies ist die Sicht des Metallions, fokussiert auf die lokale Umgebung. Über die naehste Koordinationssphäre hinaus kann diese OH-Gruppe sowohl zu einer Oberflächengruppe des Aluminiumoxides als auch zu einem Aluminat-Ion gehören.

Adsorption



Aluminatfällung



logarithmierte Konstanten	Nickel	Kupfer	Blei
lg Löslichkeitsprodukt $\text{Me}[\text{Al}(\text{OH})_4]_2$	-17,23	-12,85	-7,67
lg K_{ad} Metalladsorption	11,90	12,83	12,93

Tab.10: Gleichgewichtskonstanten/Löslichkeitsprodukte der Adsorption/Aluminatfällung in logarithmierter Form

Meßergebnisse und Auswertung

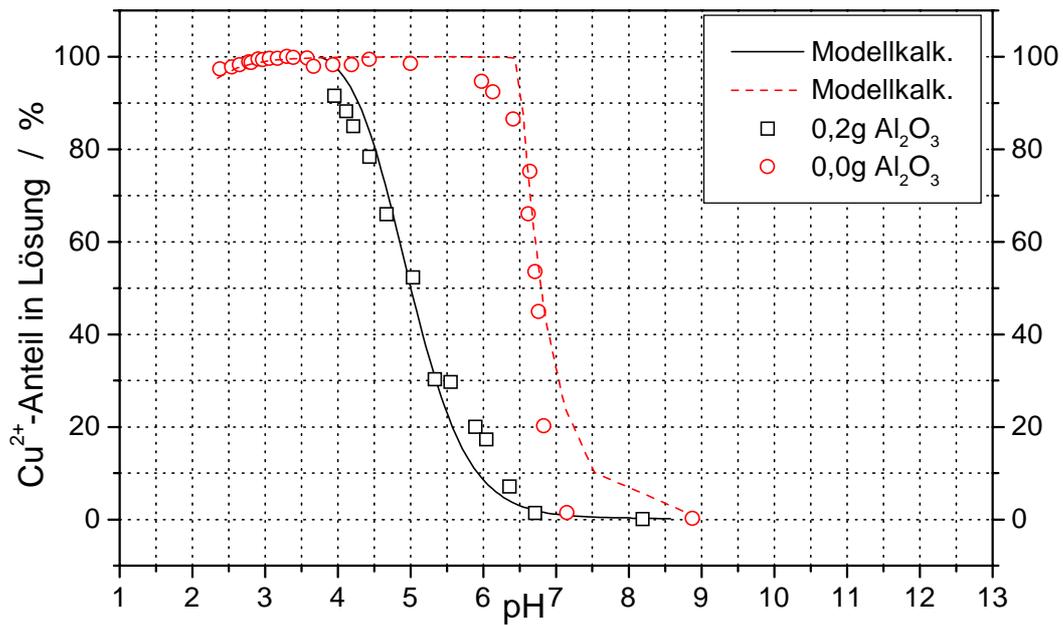


Abb.52: Sorption von Cu^{2+} an Al_2O_3 in Abhängigkeit vom pH-Wert

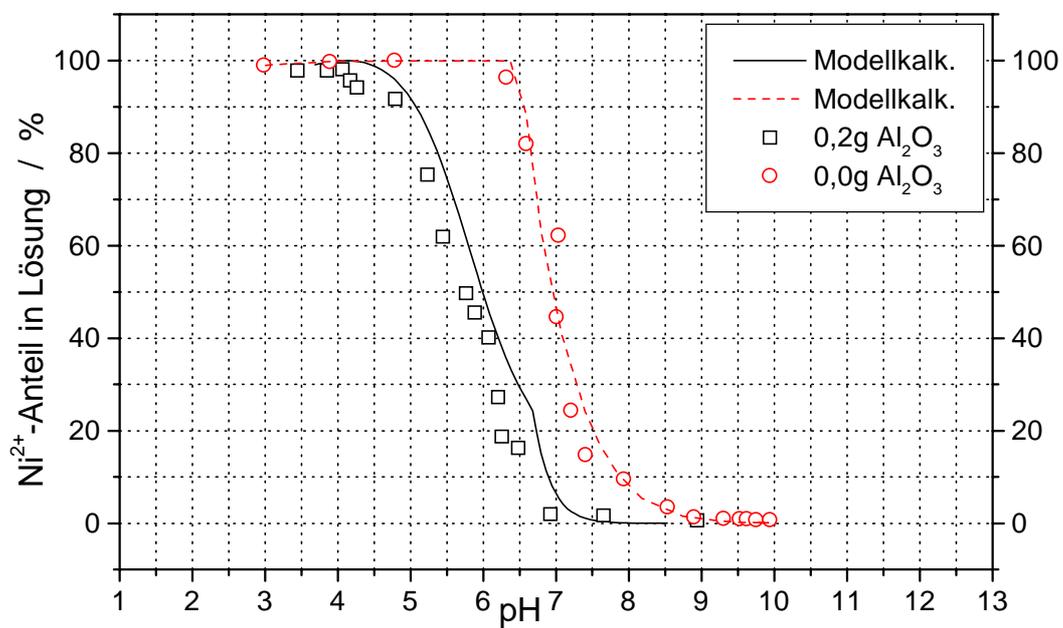


Abb.53: Sorption von Ni^{2+} an Al_2O_3 in Abhängigkeit vom pH-Wert

Meßergebnisse und Auswertung

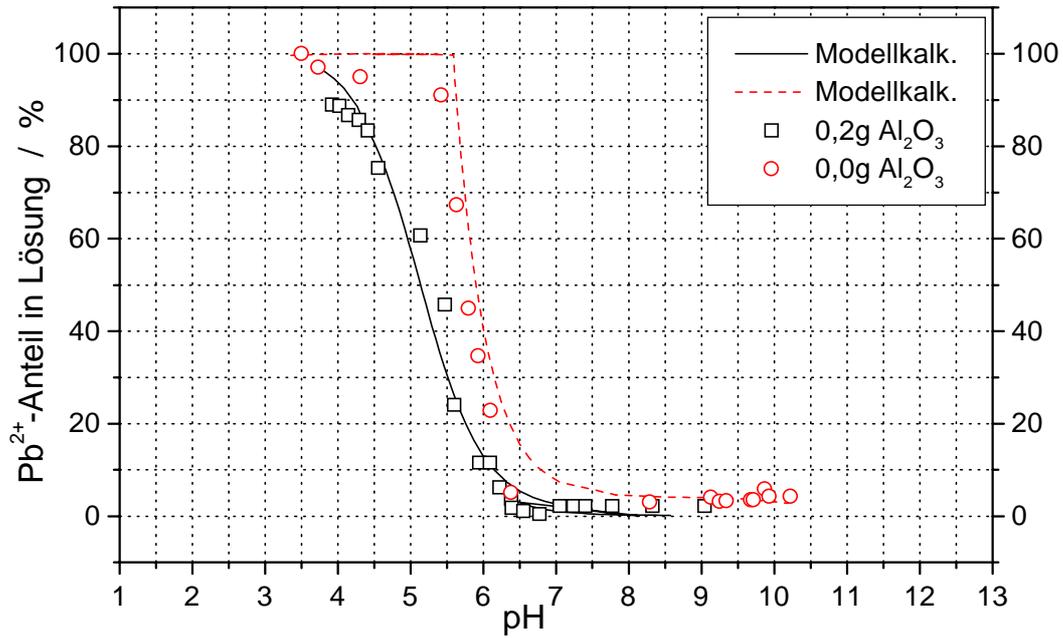


Abb.54: Sorption von Pb²⁺ an Al₂O₃ in Abhängigkeit vom pH-Wert

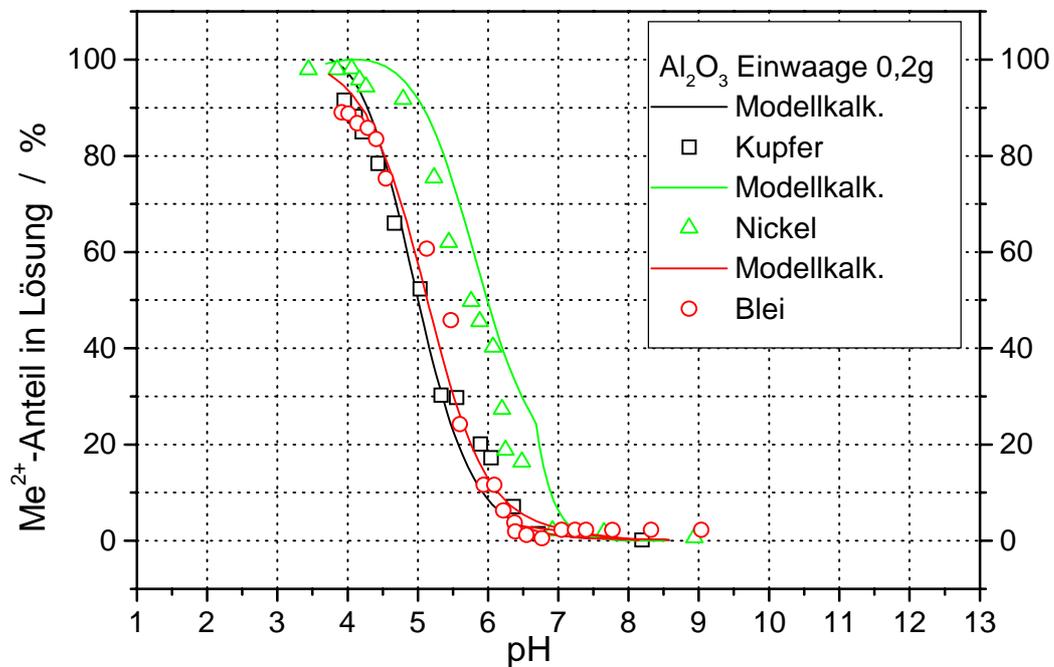


Abb.55: Sorption von Cu²⁺, Ni²⁺ und Pb²⁺ an Al₂O₃ in Abhängigkeit vom pH-Wert

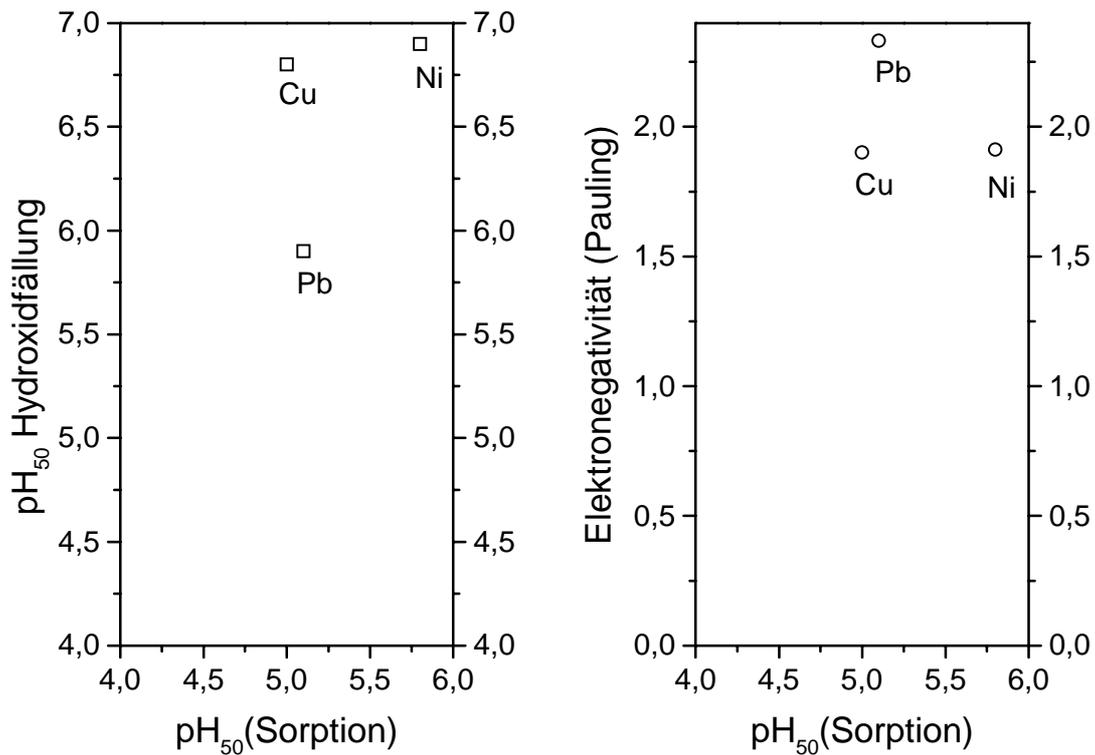


Abb.56: Hydroxidfällung/Elektronegativität in Abhängigkeit von pH₅₀(Sorption)

4.6.4 Einfluß der Oxidmenge

Die Abbildungen 57 bis 59 zeigen die Messungen mit unterschiedlichen Aluminiumoxid-Mengen. Es zeigt sich für alle drei untersuchten Metalle, daß die Lage der Sorptionskurve stark von der eingesetzten Menge an Trägermaterial abhängt. Das Ergebnis ist für alle drei Metalle qualitativ gleich. Je größer die eingesetzte Al₂O₃-Menge ist, desto weiter wird die Sorptionskurve in den sauren pH-Bereich verschoben. Bestimmende Faktoren sind also das Metall und die Al₂O₃-Menge.

Meßergebnisse und Auswertung

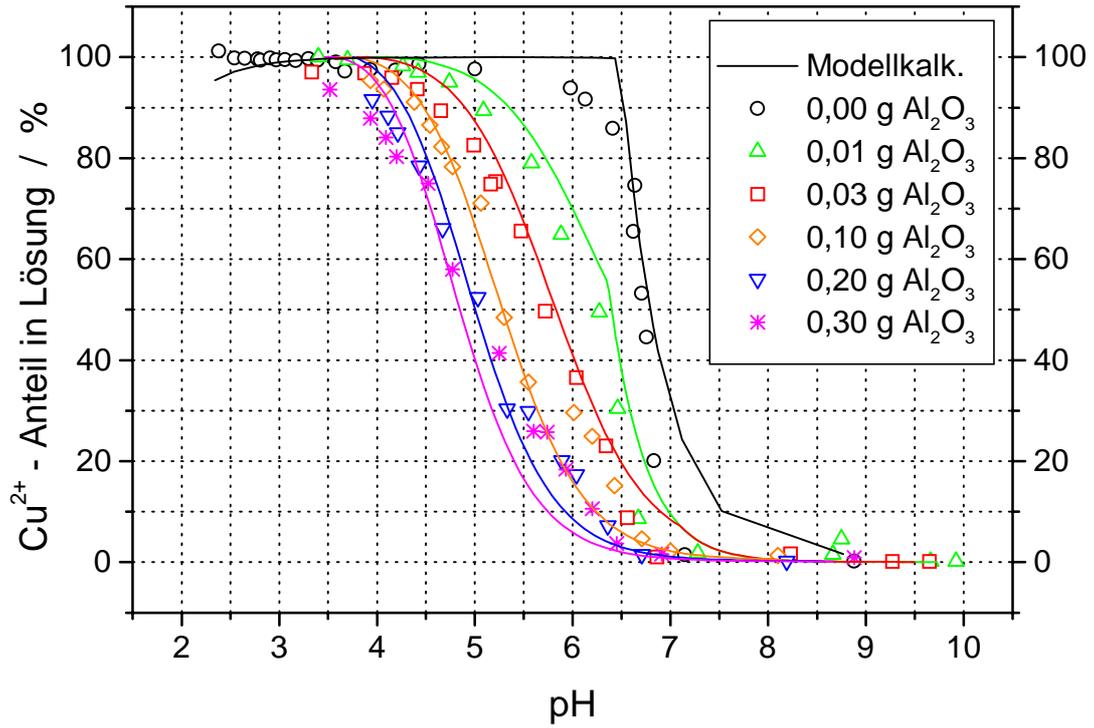


Abb.57: Kupferanteil in Lösung in Abhängigkeit vom pH-Wert

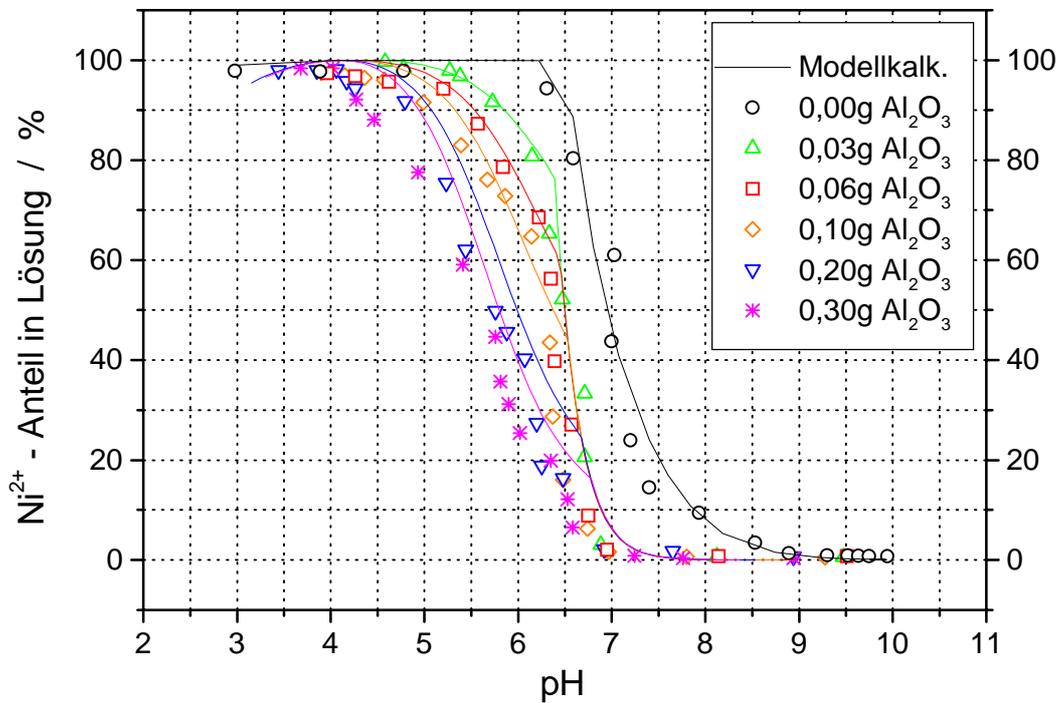


Abb.58: Nickelanteil in Lösung in Abhängigkeit vom pH-Wert

Meßergebnisse und Auswertung

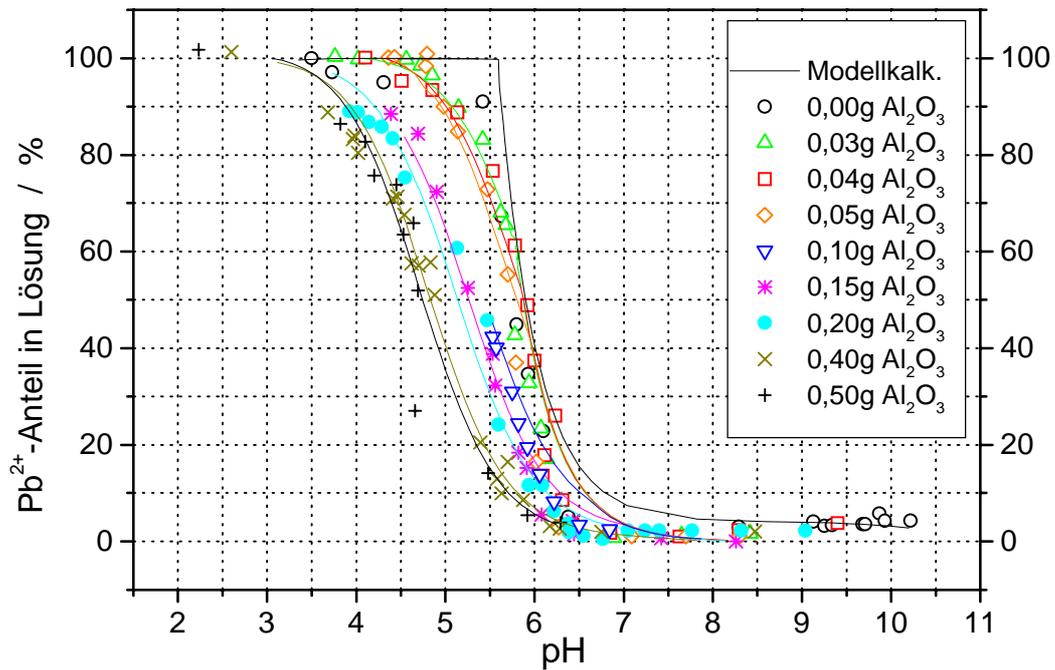


Abb.59: Bleianteil in Lösung in Abhängigkeit vom pH-Wert

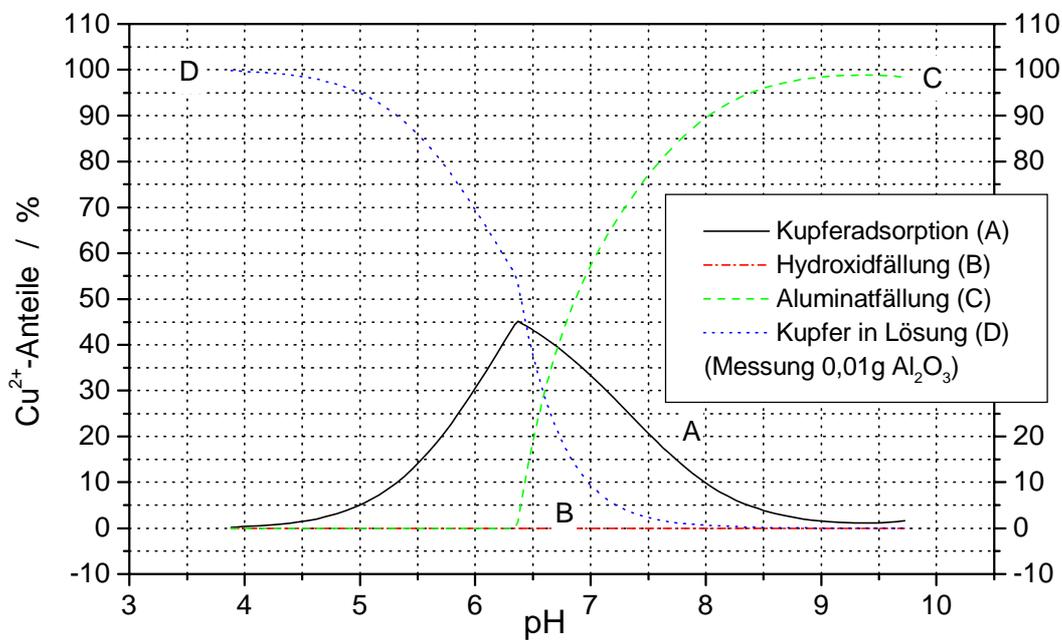


Abb.60: Kupferanteile in Abhängigkeit vom pH-Wert

Meßergebnisse und Auswertung

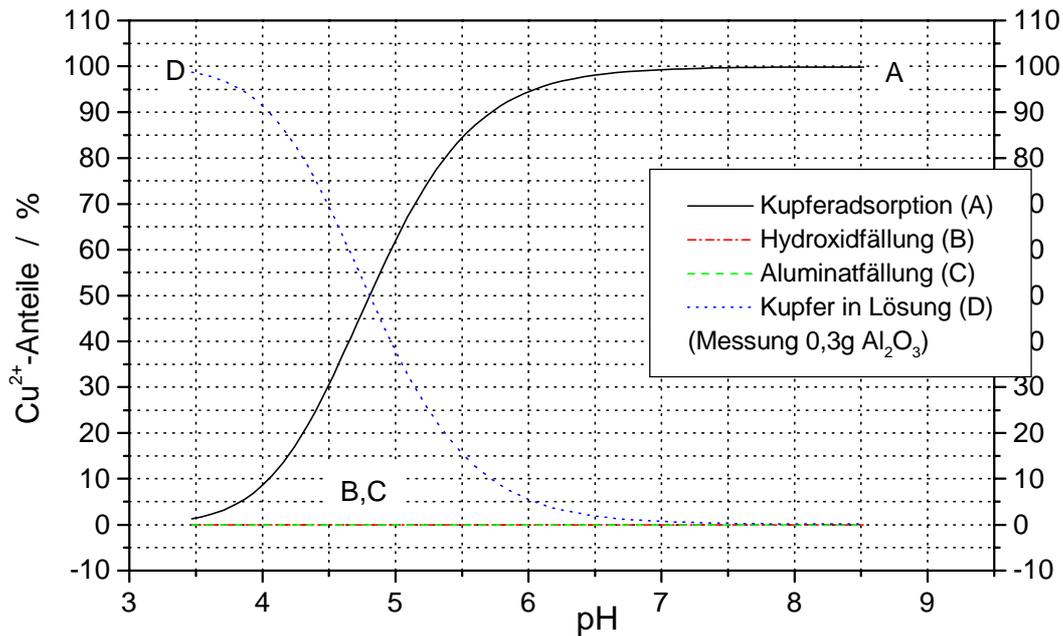


Abb.61: Kupferanteile in Abhängigkeit vom pH-Wert

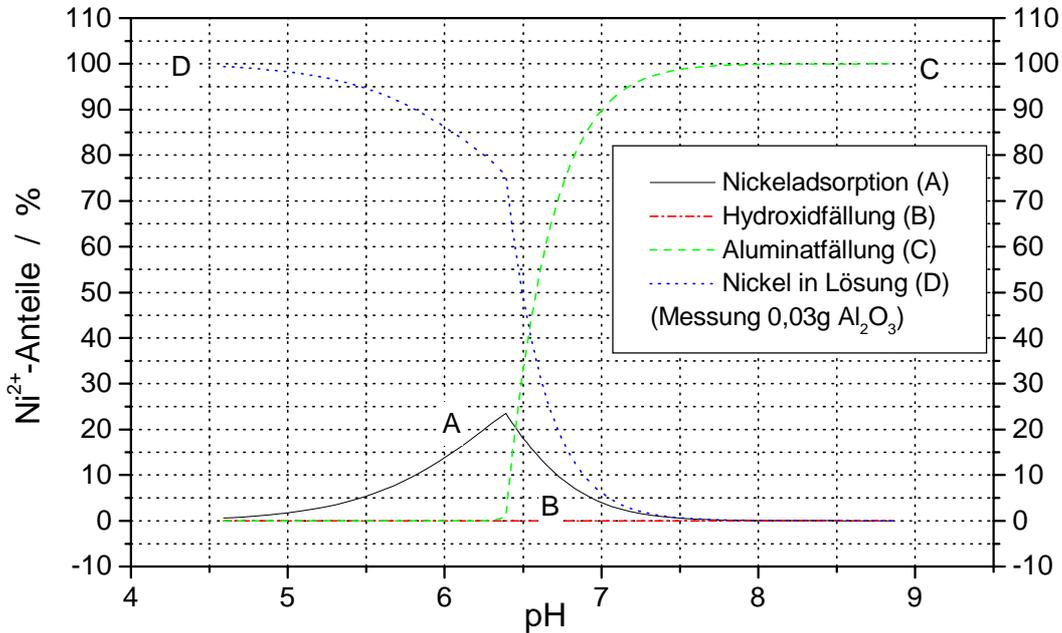


Abb.62: Nickelanteile in Abhängigkeit vom pH-Wert

Meßergebnisse und Auswertung

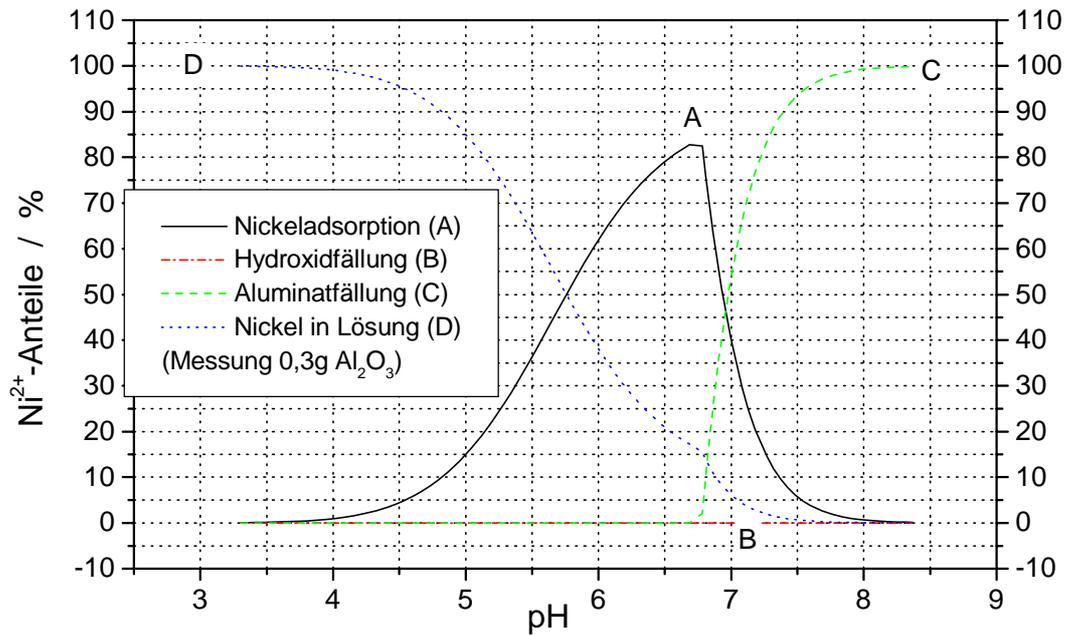


Abb.63: Nickelanteile in Abhängigkeit vom pH-Wert

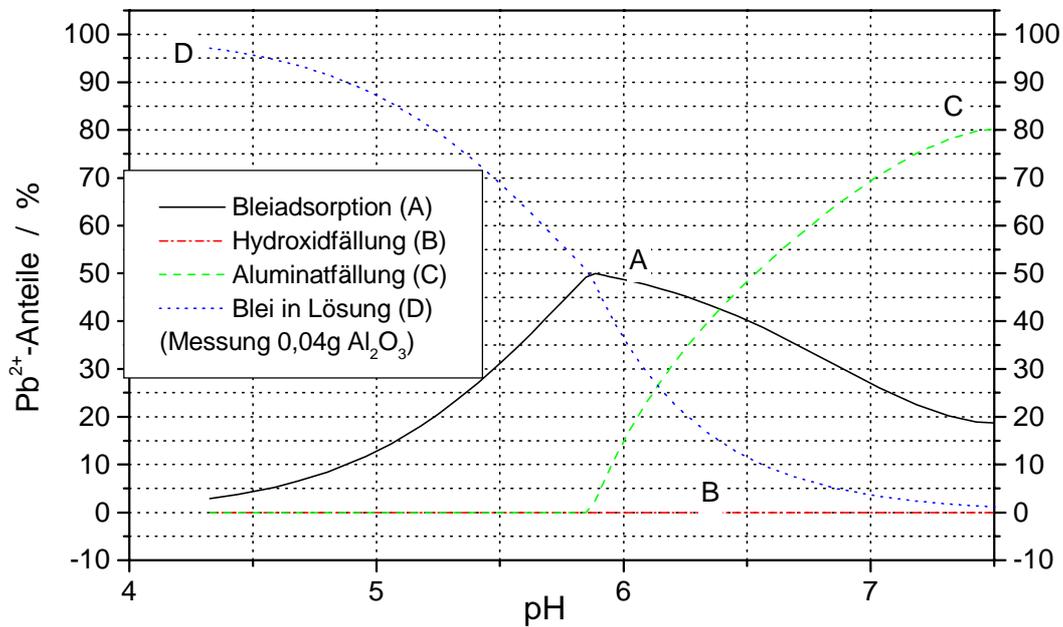


Abb.64: Bleianteile in Abhängigkeit vom pH-Wert

Meßergebnisse und Auswertung

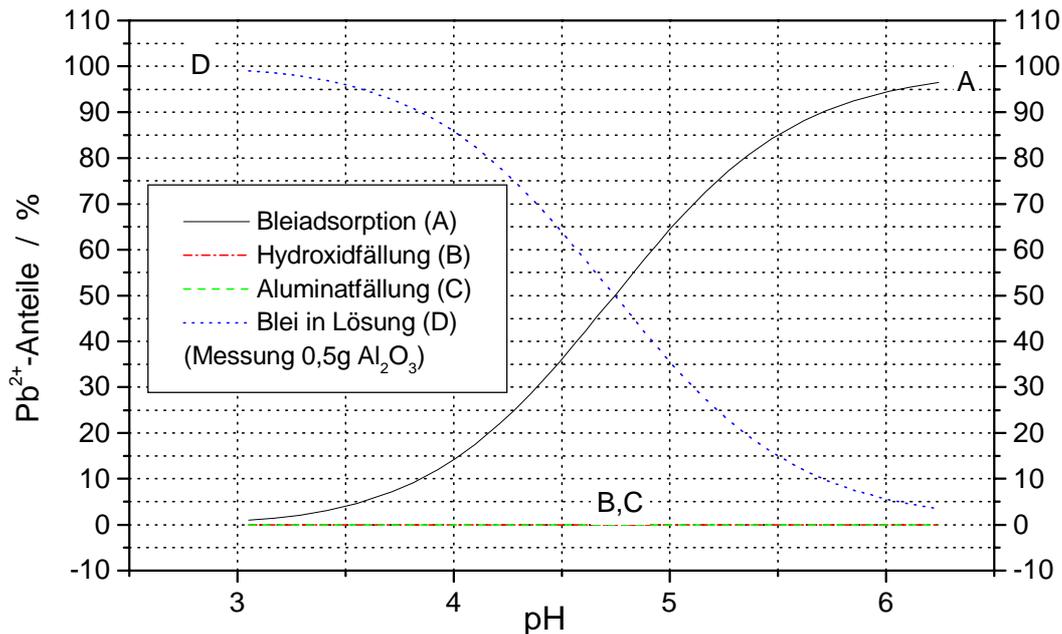


Abb.65: Bleianteile in Abhängigkeit vom pH-Wert

Die Abbildungen 60 bis 65 zeigen, wieviel Metallanteile in Abhängigkeit vom pH-Wert adsorbiert sind, als Hydroxid gefällt sind, als Aluminat gefällt sind oder sich in Lösung befinden. Für jedes Metall ist jeweils die Verteilung bei Zugabe einer großen und einer kleinen Aluminiumoxidmenge angegeben. So läßt sich der Einfluß der Aluminiumoxidmenge auf die Reaktionen in Lösung beobachten. Es findet sozusagen ein Übergang des Mechanismus bei der Kationensorption in Abhängigkeit von der zugegebenen Trägermenge statt. Bei hohen Adsorptionsdichten, d.h. bei einem kleinen Angebot an Oberflächenplätzen, werden die Ionen bevorzugt durch Aluminatfällung aus der Lösung entfernt. Ungeklärt bleibt noch der genaue Mechanismus dieser Fällung. Denkbar ist neben der Fällung im Lösungsinnen auch eine Oberflächenfällung. Darunter versteht man Fällungsphänomene an der fest-flüssig Grenzfläche, wie die heterogene Nukleation von Fällungsphasen. Man spricht auch von oberflächeninduzierter Fällung, da in der Lösung im Bezug auf die sich bildende feste Phase Untersättigung herrscht. Es ist auch denkbar, daß das Brechen von Al-OH-Bindungen durch Metallionen gefördert wird. Damit wären die Metallionen doch eine Art Promoter für die Al_2O_3 -Auflösung. Die zunächst adsorbierten Ionen könnten die darunterliegenden Al-O-Bindungen an der $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Grenzfläche so schwächen, z.B. durch Polarisierung der Ladungsverteilung in der Tiefe des Trägers, daß sich das Metallaluminat aus der Trägeroberfläche löst. Zu bedenken ist weiterhin, daß die Entfernung der Metallionen aus

der Lösung durch Fällung nicht wie bei der Adsorption durch eine Maximalbelegung limitiert ist. Bei kleinen Adsorptionsdichten, d.h. bei einem großen Angebot an Oberflächenstellen, kommt es bevorzugt zur „echten“ Adsorption der Metallionen an der Aluminiumoxidoberfläche. Gerade bei großen Trägermaterialmengen werden die Metalle bei kleinen pH-Werten adsorbiert. Aufgrund der gleichzeitigen Adsorption von H^+ -Ionen in diesem pH-Bereich ist von einer Adsorption an einer positiv geladenen Oberfläche auszugehen. Dies spricht für die Stärke der entstehenden Metall-Oxid-Bindungen, sodaß eine Adsorption auch unterhalb des pH-Wertes des points of zero charge (PZC) des Oxides möglich ist.

Die Abbildungen 66 und 67 zeigen exemplarisch für Kupfer die Belegung der Aluminiumoxid-Oberfläche in Abhängigkeit vom pH-Wert bei zwei verschiedenen Al_2O_3 -Einwaagen. Bei einer kleinen Aluminiumoxideinwaage (0,01g) erreicht die Belegung mit adsorbiertem Metall bei kleinem pH recht hohe Werte, da die Anzahl der angebotenen Adsorptionsstellen klein ist. Mit steigendem pH nimmt diese Metallbelegung aufgrund der konkurrierenden Aluminatfällung wieder ab. Bei einer großen Aluminiumoxideinwaage (0,2g) erreicht die Metallbelegung bis zu hohen pH-Werten hin eine nur geringe, aber konstante Belegung, da die Anzahl der angebotenen Adsorptionsplätze groß ist. Abbildung 68 zeigt die Belegung der Aluminatoberfläche mit H^+ - bzw. OH^- -Ionen in Abhängigkeit vom pH-Wert. Wie zu erwarten, ist die Oberfläche im sauren Milieu protoniert.

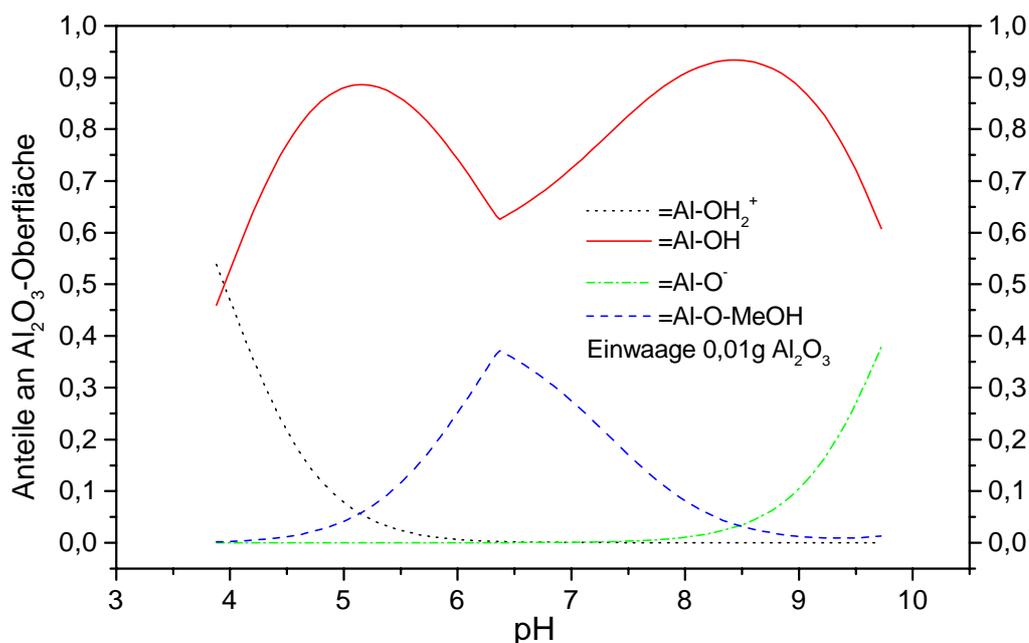


Abb.66: Anteile auf der Al_2O_3 -Oberfläche in Abhängigkeit vom pH-Wert in Gegenwart von Kupfer-Ionen

Meßergebnisse und Auswertung

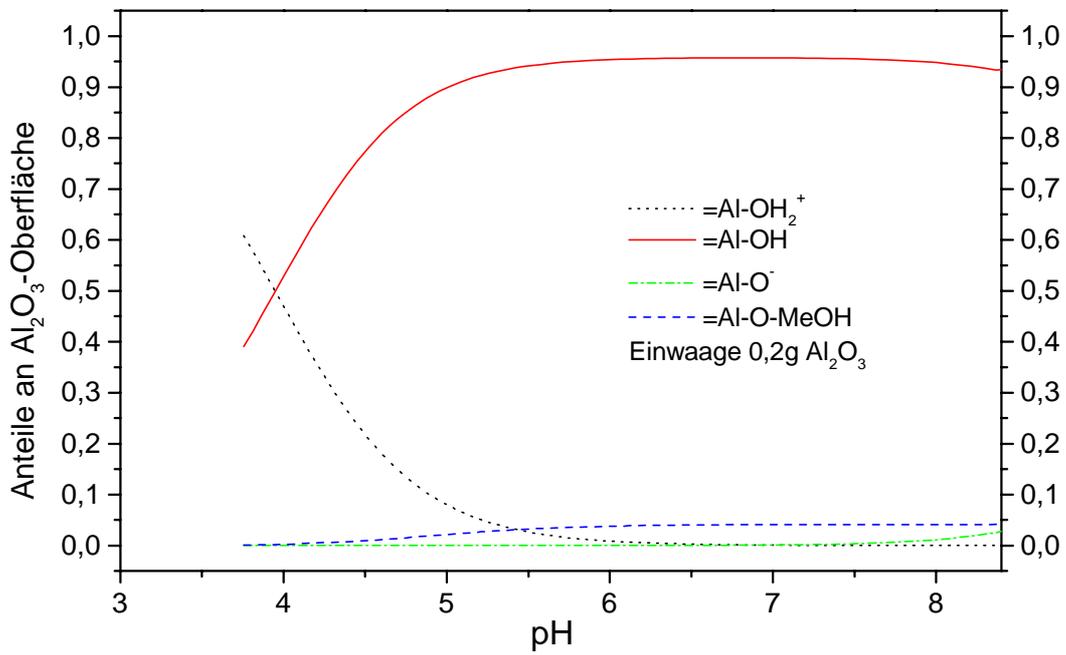


Abb.67: Anteile auf der Al₂O₃-Oberfläche in Abhängigkeit vom pH-Wert in Gegenwart von Kupfer-Ionen

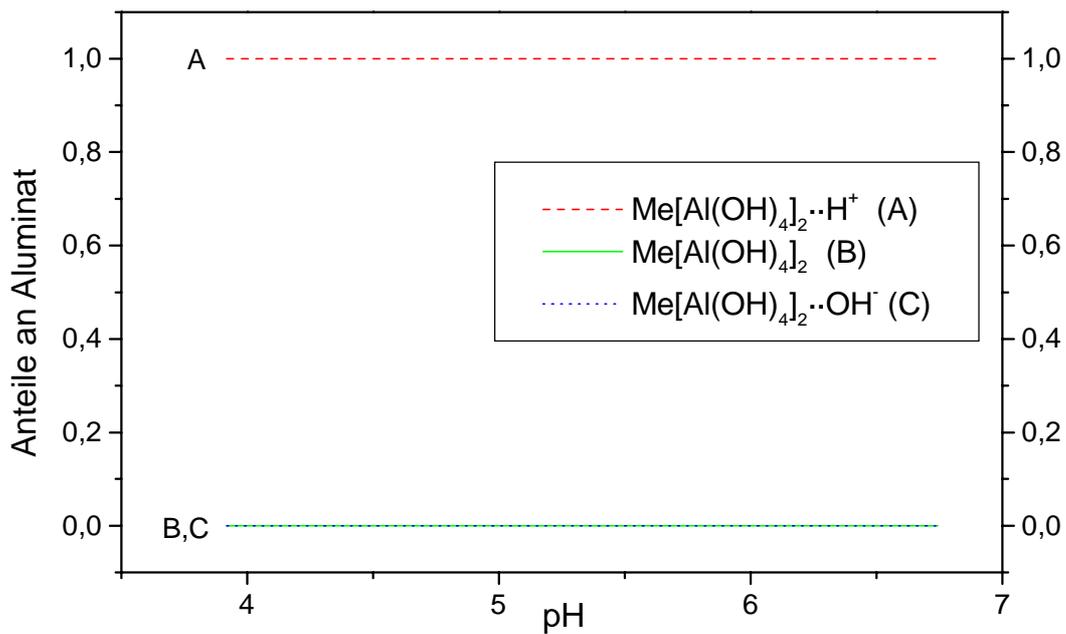


Abb.68: Spezierung der Aluminatoberfläche in Abhängigkeit vom pH-Wert

Meßergebnisse und Auswertung

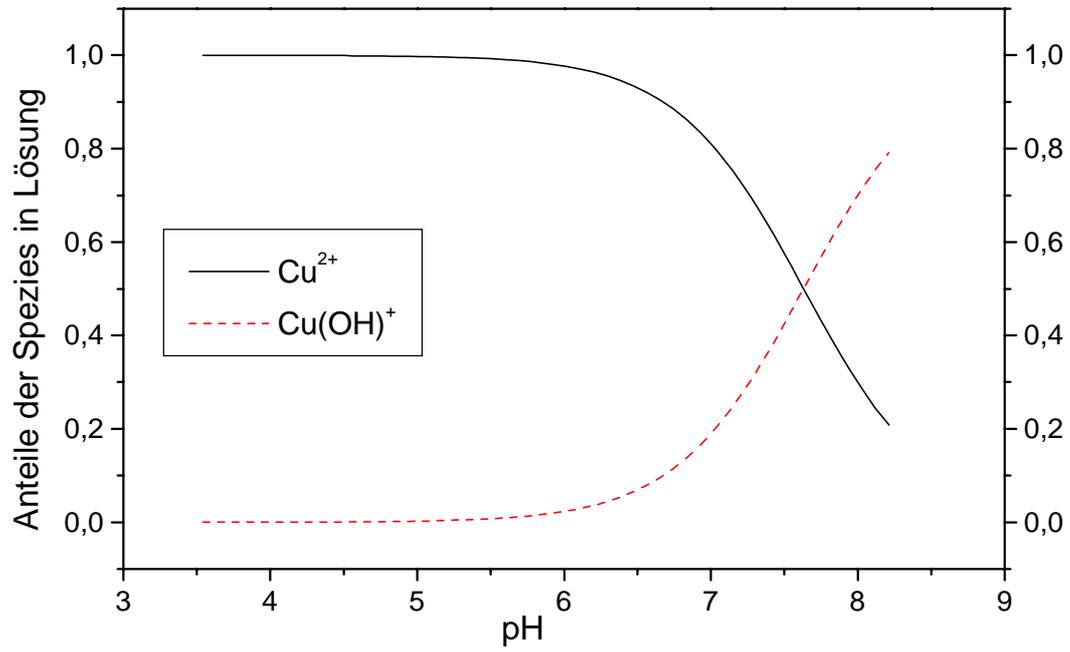


Abb.69: Kupferspezifizierung in Lösung

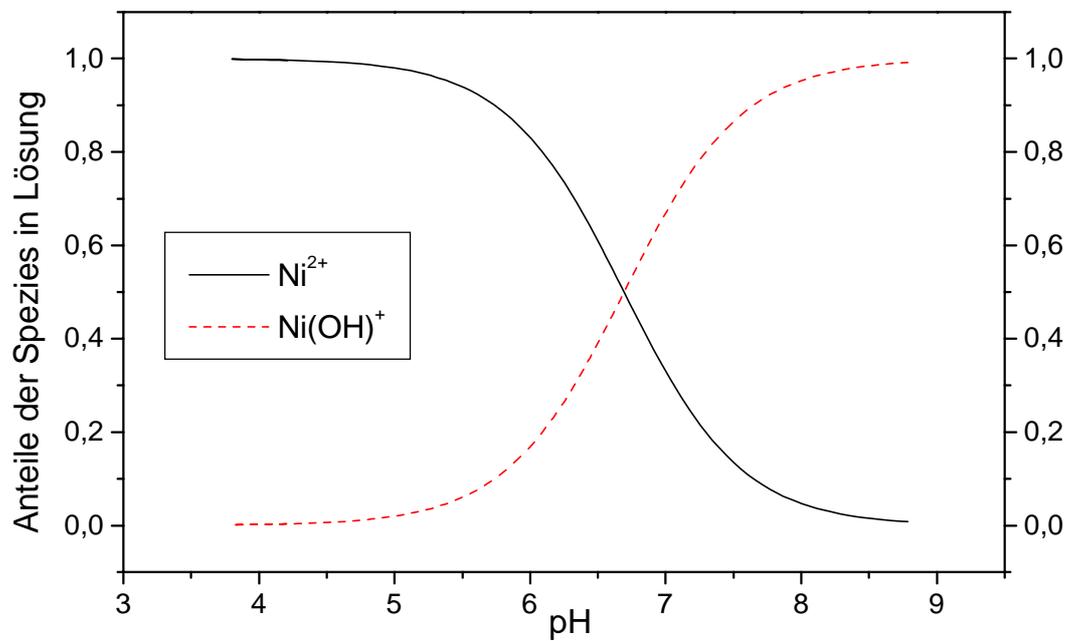


Abb.70: Nickelspezifizierung in Lösung

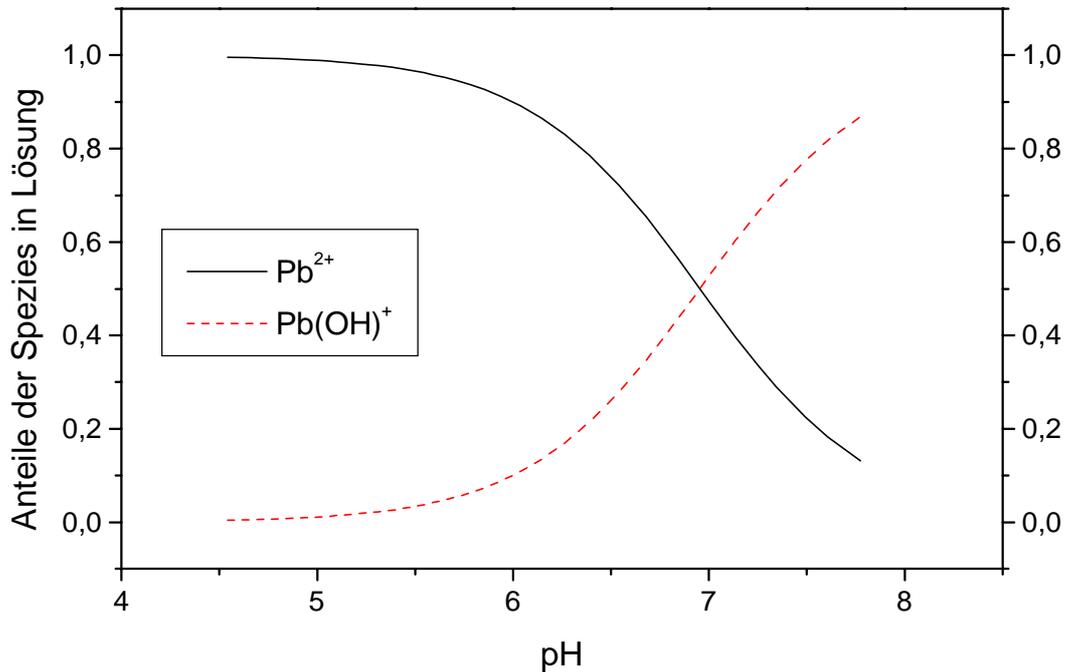


Abb. 71: Bleispeziiierung in Lösung

Die Abbildungen 69 bis 71 zeigen die Speziiierung der Metallionen in der Lösung. Die Hydrolysereaktionen in der Nähe der Oberfläche kann sich von der im Lösungsinernen deutlich unterscheiden, da anzunehmen ist, daß die Wasser-Eigenschaften in der Nähe der Oberfläche wohl andere sind, als im Lösungsinernen. Über die Struktur und Eigenschaften des H₂O an der Grenzfläche ist wenig bekannt. Erste experimentelle Untersuchungen legen den Schluß nahe, daß die dielektrische Konstante nahe der Grenzfläche eine Größenordnung kleiner ist, als im Lösungsinernen. Daraus resultiert ein Einfluß auf die Fähigkeit der Wassermoleküle sich zu reorientieren und wohl auch auf die chemischen Reaktionen an der Oberfläche [109]. Dies macht die Vergleichbarkeit der ermittelten Gleichgewichtskonstanten mit Literaturwerten, welche im allgemeinen für das Lösungsinerne gelten, schwierig. Es sind andere Löslichkeitsprodukte und Gleichgewichtskonstanten an der Wasser/Oxid-Grenzfläche zu erwarten.

Metallspeziiierung



Meßergebnisse und Auswertung

	lg K_{spez} J.Burgess [110]	lg K_{spez} Messung D.Judat
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{OH})^+$	6,0 – 8,6	6,37
$\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}(\text{OH})^+$	3,1 – 7,5	7,31
$\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}(\text{OH})^+$	5,6 – 7,5	7,05

Tab.11: Gleichgewichtskonstanten der Metallspeziiierung

Innerhalb der angegebenen Bereiche für die logarithmierten Speziierungskonstanten findet man die jeweiligen Literaturwerte. Für diese starken Schwankungen gibt es mehrere Gründe. Zum einen brauchen manche Systeme sehr lange Zeiten zur Gleichgewichtseinstellung. Zum anderen hat die Ionenstärke einen Einfluß auf die Gleichgewichtskonstanten. Da es keine genauen Standardbedingungen zur Bestimmung der Speziierungskonstanten gibt, ergeben sich somit zum Teil erheblich voneinander abweichende Werte.

4.6.5 Adsorptionsisothermen

Die Abbildungen 72 bis 74 zeigen die Isothermen bei der Metallionenadsorption an Aluminiumoxid für die drei untersuchten Metalle Kupfer, Nickel und Blei. Auf der Abszisse ist die Stoffmenge an Metall in der Lösung aufgetragen. Die Ordinate zeigt die adsorbierte Stoffmenge an Metall bezogen auf die angebotene Oberfläche an Al_2O_3 . Die adsorbierte Stoffmenge bezieht sich dabei auf die echte Adsorption ohne Aluminatfällung. In der Literatur werden Isothermen auf Basis der gesamten aus der Lösung entfernten Metallmenge angegeben. Die angebotene Oberfläche ist unter der Annahme, daß nur neutrale Oberflächenstellen zur Adsorption zur Verfügung stehen, kleiner als die Gesamtoberfläche des eingesetzten Aluminiumoxides. Man sieht, daß die Isothermen Henryschen Adsorptionsisothermen entsprechen. Aufgrund der großen Aluminiumoxidoberfläche ist keine Limitierung der Adsorptionsisothermen zu erkennen.

$n(\text{Me})_{\text{ad}}$	adsorbierte Stoffmenge / mol
$n(\text{Me})_{\text{gl}}$	Gleichgewichtsstoffmenge an Metallkomponente in Lösung / mol
$A_{=\text{AlOH}}$	freie Aluminiumoxidoberfläche / m^2
$A_{=\text{AlOMeOH}}$	mit adsorbierten Metallionen besetzte Oberfläche / m^2

Tab.12: Legende

Meßergebnisse und Auswertung

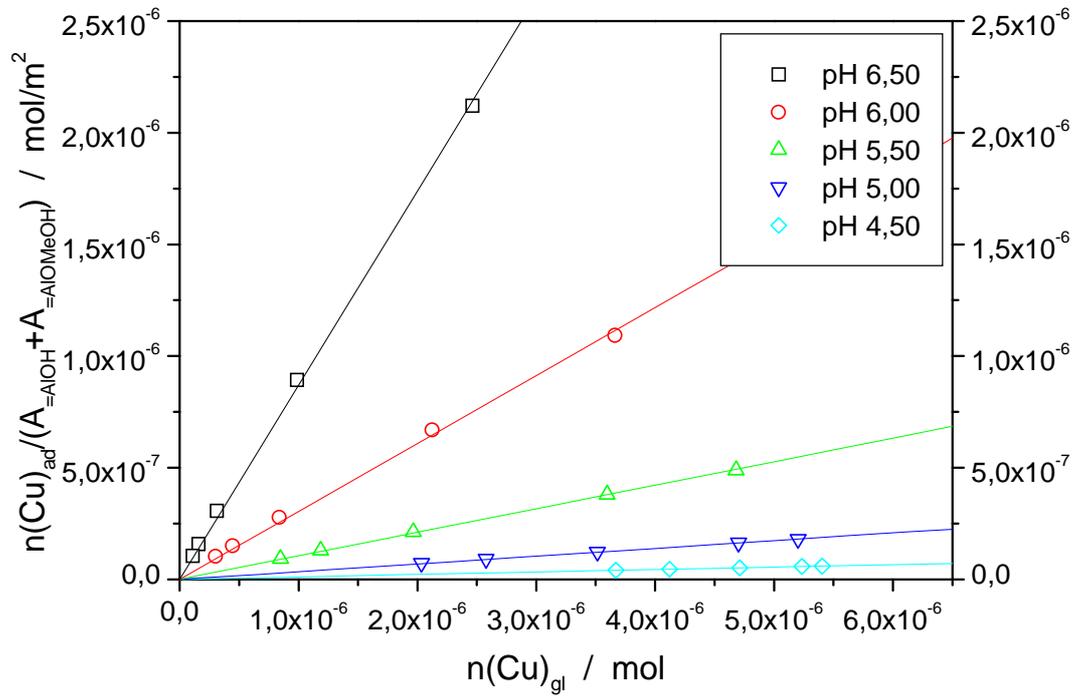


Abb.72: Isotherme für Kupferadsorption

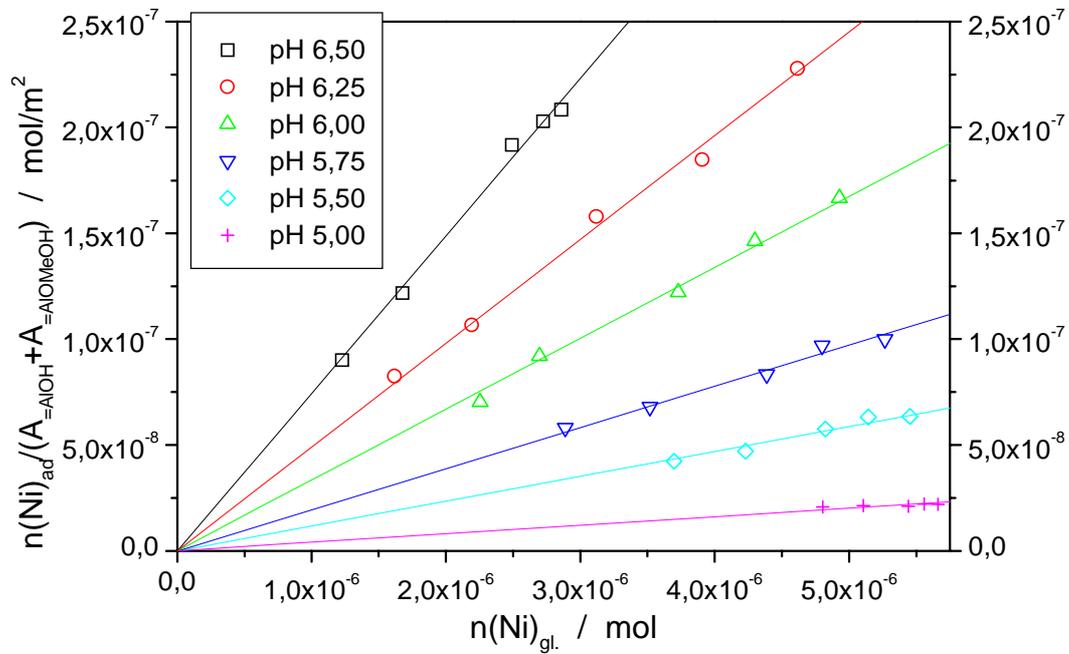


Abb.73: Isotherme für Nickeladsorption

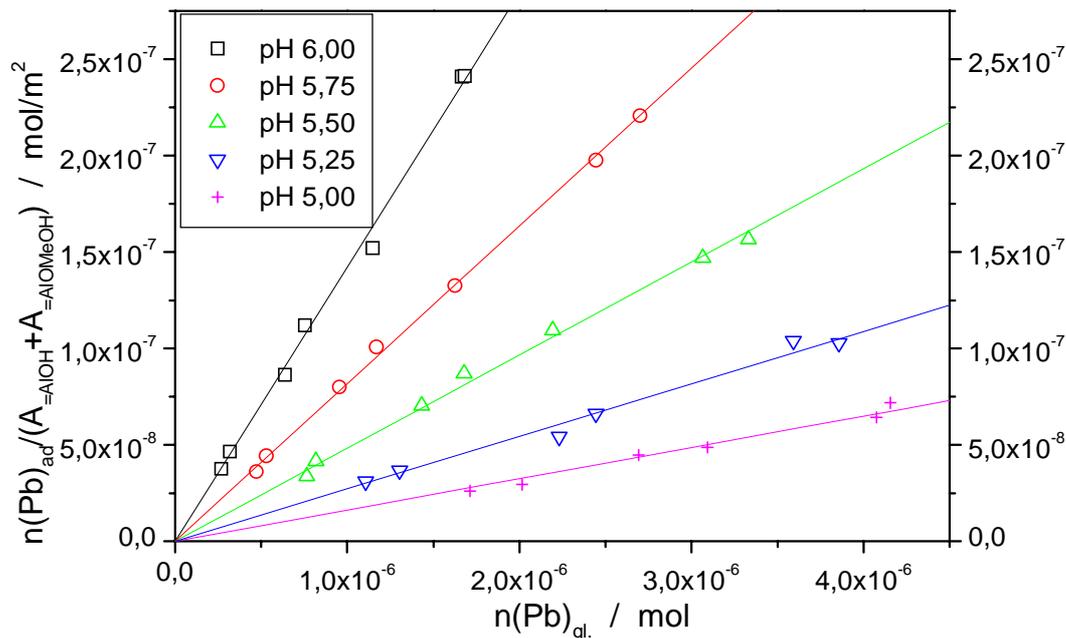


Abb.74: Isotherme für Bleiadsorption

4.6.6 Einfluß des Trägermaterials auf die Adsorptions/Fällungs-Reaktionen

Es stellt sich die Frage, inwieweit die Oberflächen-Eigenschaften des Trägermaterials die Vorgänge bei der Sorption von Metallionen am Al₂O₃-Träger beeinflussen. Um dies zu klären, wurde das Sorptionsverhalten von Nickel- und Kupfer-Ionen an unterschiedlichen Al₂O₃-Trägern untersucht. Dazu wurde ein durch Hydrolyse von Aluminiumisopropylat hergestellter Al₂O₃-Precursor AlOOH·xH₂O bei verschiedenen Temperaturen calciniert. Bei der höchsten Calciniertemperatur wurde zusätzlich eine zweite Probe über eine längere Zeitdauer calciniert. Die daraus resultierenden Aluminiumoxide werden im weiteren anhand ihrer Calciniertemperatur benannt.

Eine detaillierte Charakterisierung der Oberflächeneigenschaften findet sich in Abschnitt 4.2 bzw. im Anhang.

Es wurde das Sorptionsverhalten von Nickel bzw. Kupfer an den verschiedenen Aluminiumoxiden bei Einsatz der gleichen Aluminiumoxid-Oberfläche pro Liter Lösung und bei Einsatz der gleichen Menge Aluminiumoxid pro Liter Lösung untersucht.

Meßergebnisse und Auswertung

Calciniertemperatur / K	Calciniertdauer / h	Gemisch-zusammensetzung	BET-Oberfläche / m ² /g	Hg-Porenvolumen mm ³ /g
823	4	γ-Al ₂ O ₃ , Bayerit, Gibbsit	219,1	448,1
923	4	γ-Al ₂ O ₃ , Bayerit, Gibbsit	194,3	468,6
1023	4	γ-Al ₂ O ₃ , Bayerit, Gibbsit	179,3	503,7
1123	4	γ-Al ₂ O ₃ , Bayerit, Gibbsit, δ-Al ₂ O ₃	143,6	508,8
1233	4	γ-Al ₂ O ₃ , Bayerit, Gibbsit, δ-Al ₂ O ₃ , θ-Al ₂ O ₃	133,7	445,3
1323(2)	4	δ-Al ₂ O ₃ , θ-Al ₂ O ₃ , η-Al ₂ O ₃ ,	99,9	317,8
1323(3)	6	δ-Al ₂ O ₃ , θ-Al ₂ O ₃ , α-Al ₂ O ₃	88,8	269,9

Tab.13: Al₂O₃-Trägermaterialien

4.6.6.1 Gleiche Aluminiumoxid-Oberfläche pro Liter Lösung

Die Abbildung 75 zeigt die Sorptionskurven von Kupfer an verschiedenen Aluminiumoxiden bei gleicher eingesetzter BET-Oberfläche an Al₂O₃ pro Liter Lösung. Die Abbildung 77 zeigt die analogen Sorptionskurven für Nickel. Bei den jeweiligen Einzelmessungen, welche als Batchexperimente durchgeführt wurden, befanden sich im Behälter sowohl dieselbe Ausgangsmenge an Metall, als auch dieselbe BET-Oberfläche an Aluminiumoxid. Die BET-Oberfläche beträgt 199,8 m²/l. Um dies zu erreichen, wurde aufgrund der unterschiedlichen BET-Oberflächen der verschieden calcinierten Oxide die jeweilige Einwaage variiert.

Al ₂ O ₃ -Typ	Einwaage g/l	BET-Oberfläche m ² /l
823	0,91	199,8
923	1,03	199,8
1023	1,11	199,8
1123	1,39	199,8
1235	1,50	199,8
1323(2)	2,00	199,8
1323(3)	2,25	199,8

Tab.14: Al₂O₃-Trägermaterialien

Meßergebnisse und Auswertung

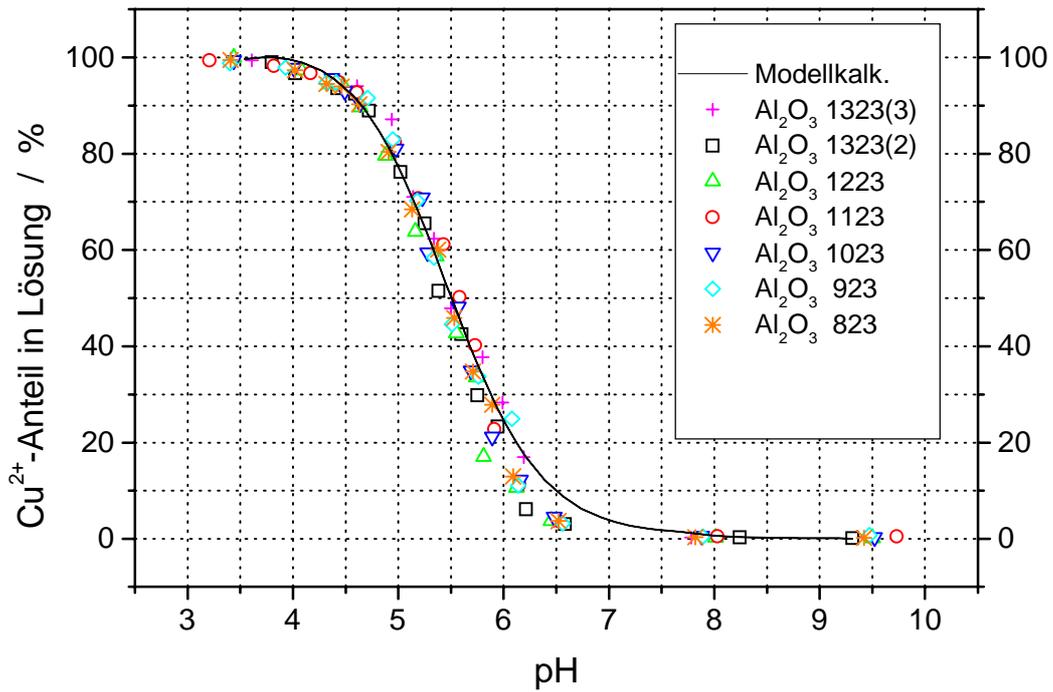


Abb.75: Kupferanteil in Lösung in Abhängigkeit vom pH-Wert bei gleicher Al_2O_3 -BET-Oberfläche

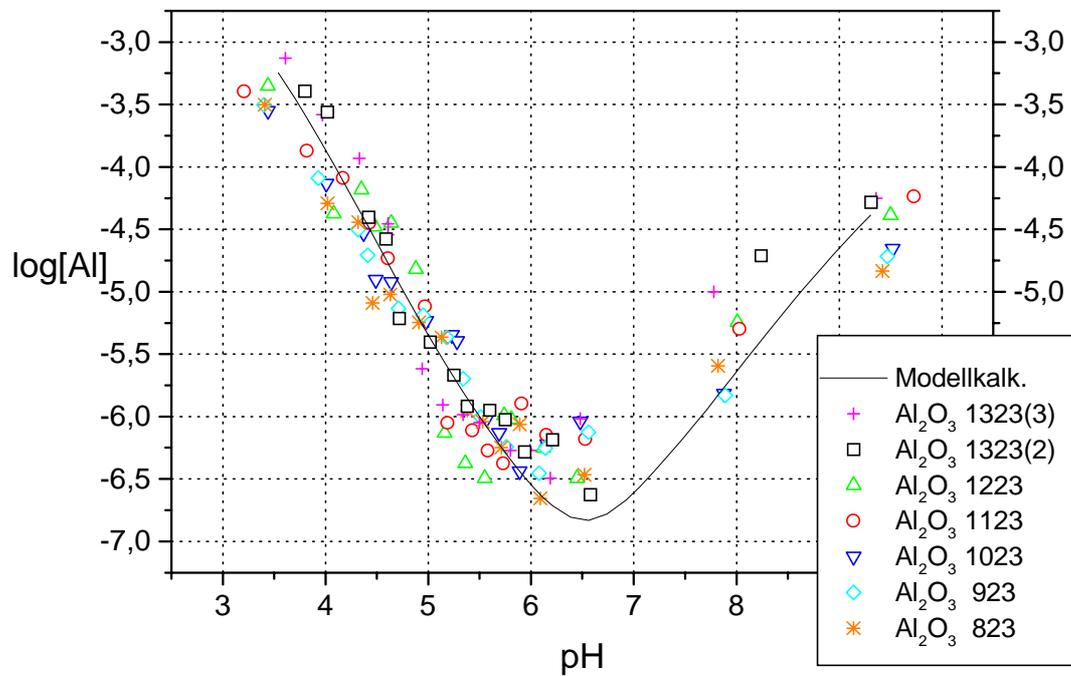


Abb.76: Al_2O_3 -Löslichkeit der verschiedenen Oxide bei gleicher Oberfläche und gleichzeitiger Kupfersorption

Meßergebnisse und Auswertung

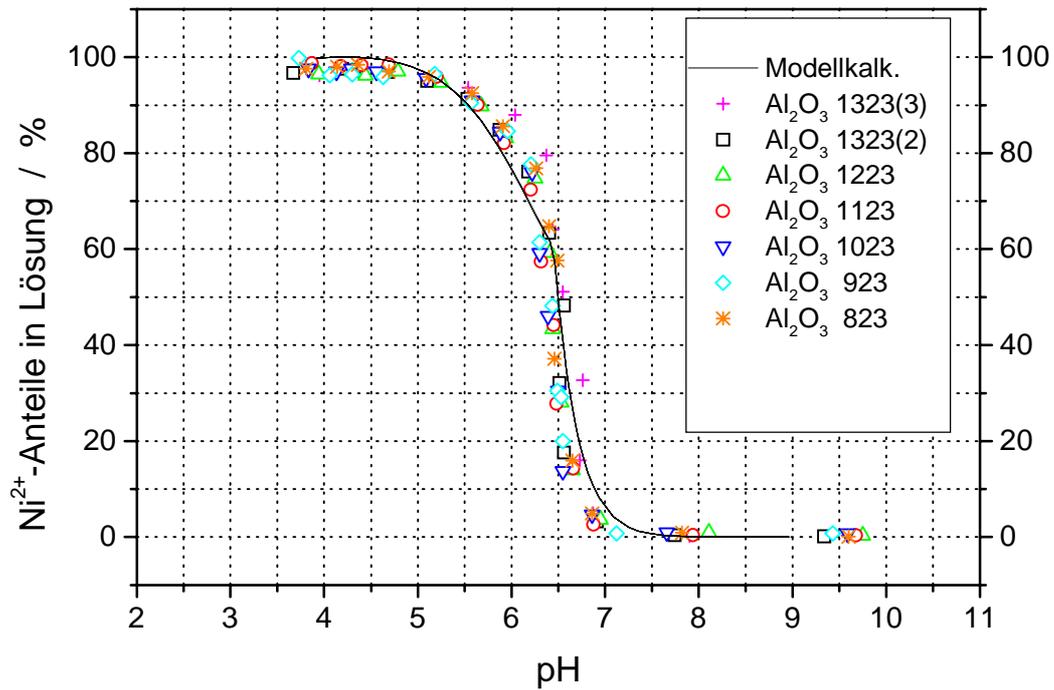


Abb.77: Nickelanteil in Lösung in Abhängigkeit vom pH-Wert bei gleicher Al₂O₃-BET-Oberfläche

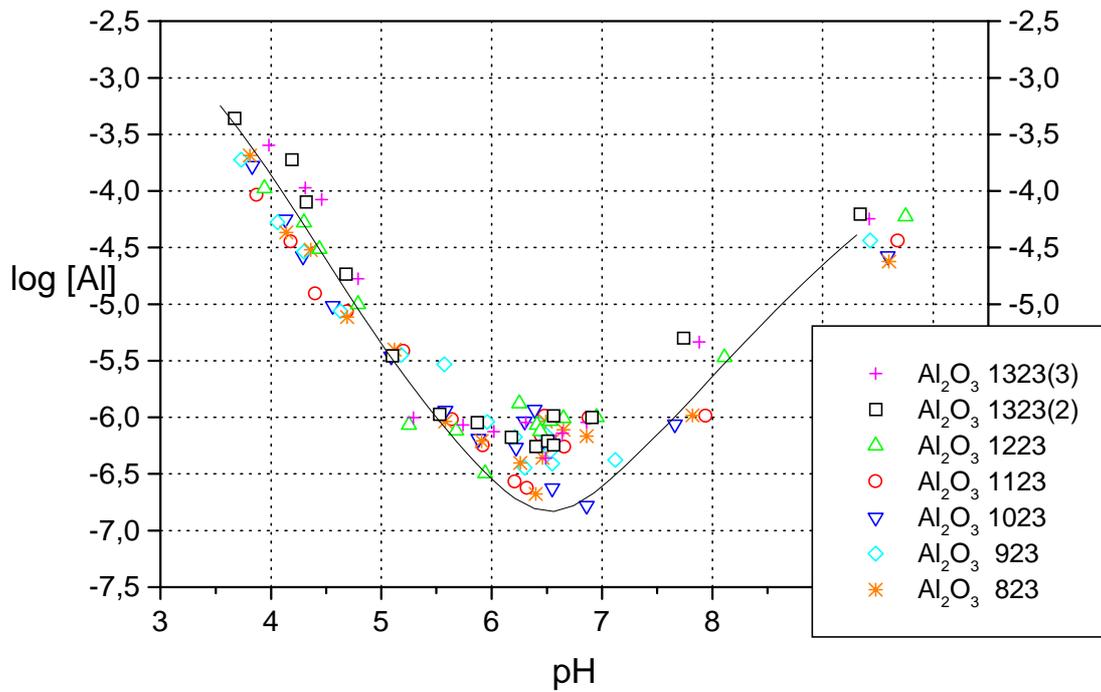


Abb.78: Al₂O₃-Löslichkeit der verschiedenen Oxide bei gleicher Oberfläche und gleichzeitiger Nickelsorption

Meßergebnisse und Auswertung

Die Sorptionskurven der unterschiedlichen Oxide weisen sowohl für die Kupfermessungen als auch für die Nickelmessungen jeweils dieselbe Lage auf. Der mittlere Porendurchmesser sowie das Hg-Porenvolumen (siehe Kapitel 4.2.2.3) zeigen keinen Einfluß auf das Sorptionsverhalten. Die Güte der Modellierung wird noch deutlicher durch die gute Übereinstimmung von Messung und Berechnung in einer anderen Darstellung aufgezeigt. Abb.79 und 80 zeigen die aus der Lösung entfernte Menge an Metall in [mol], bezogen auf die eingesetzte Menge an Aluminiumoxid in [g].

$$\text{Metallverlust} = \frac{n(\text{Me})_0 - n(\text{Me})_{\text{gl}}}{\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Menge}} \quad (4.33)$$

- mit $n(\text{Me})_0$ = Ausgangsstoffmenge an Metallkomponente / mol
 $n(\text{Me})_{\text{gl}}$ = Gleichgewichtsstoffmenge an Metallkomponente in Lösung / mol
 Al_2O_3 -Menge = eingesetzte Al_2O_3 -Menge / g

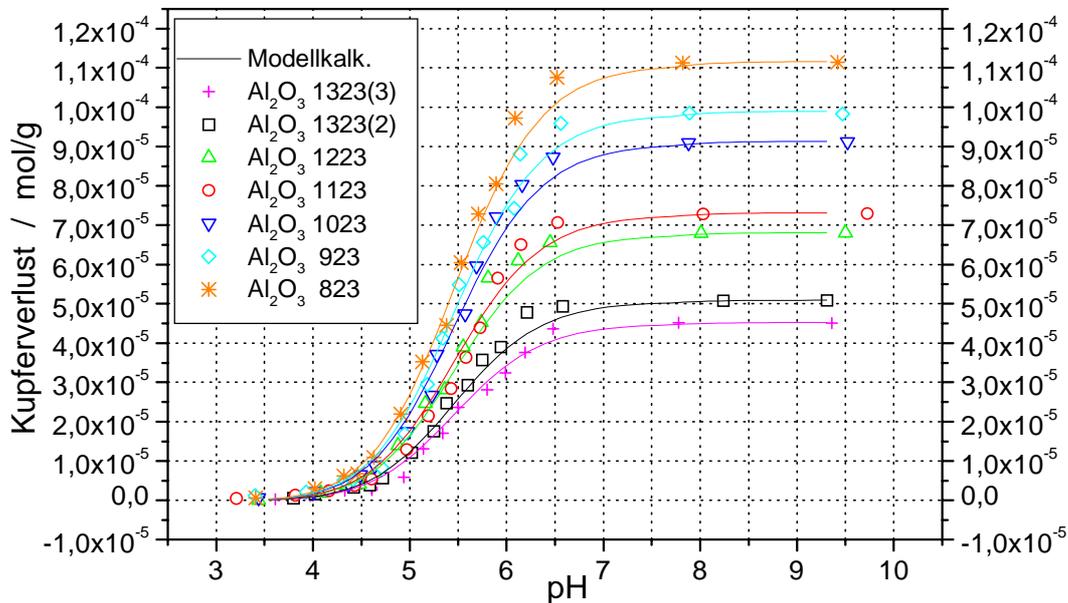


Abb.79: Kupferverlust in Abhängigkeit vom pH-Wert

Meßergebnisse und Auswertung

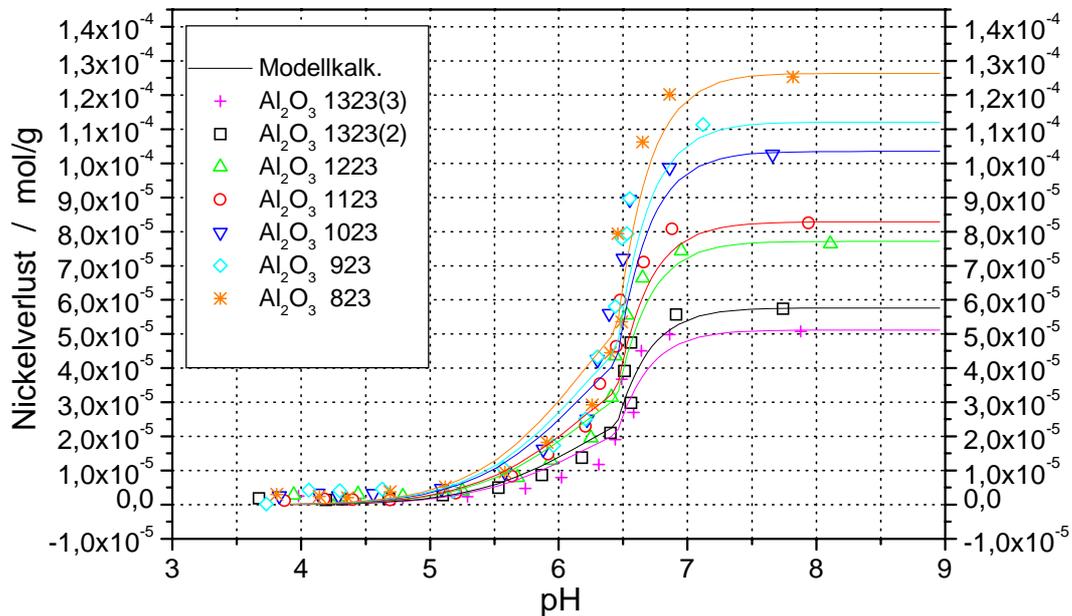


Abb.80: Nickelverlust in Abhängigkeit vom pH-Wert

Die in den Abbildungen gezeigten Modellkalkulationen für Kupfer basieren auf denselben Gleichgewichtskonstanten (Optimierungsvariablen) wie die im Abschnitt zuvor berechneten Sorptionskurven für verschiedene Einwaagen ein und desselben Oxides. Die Datenbasis, auf deren Grundlage die Berechnungen durchgeführt wurden, beinhaltet sowohl die Kupfermessungen für unterschiedliche Einwaagen eines Oxides (Kapitel 4.6.3 und 4.6.4), als auch die Kupfermessungen für verschiedene Oxide gleicher BET-Oberfläche und gleicher Einwaage für unterschiedliche Oxide (Kapitel 4.6.6.1 und 4.6.6.2). Dies gilt ebenfalls für die Nickelmessungen. Das Sorptionsverhalten der beiden untersuchten Metalle Kupfer und Nickel an den Aluminiumoxiden verschiedener Calciniertemperatur lässt sich also auf Basis des in Kapitel 4.1 erläuterten Modells mit einem einzigen Satz an Gleichgewichtskonstanten beschreiben. Die Abbildungen 76 und 78 zeigen das Löslichkeitsverhalten der Aluminiumoxide bei gleichzeitiger Kupfer- bzw. Nickelsorption.

4.6.6.2 Gleiche Aluminiumoxideinwaage pro Liter Lösung

Die Abbildungen 81 und 83 zeigen das Sorptionsverhalten der Metalle Kupfer bzw. Nickel an Aluminiumoxiden verschiedener Calcinierungstemperatur bei Einsatz der jeweils selben Menge an Oxid (2 g/l). Bei den jeweiligen Einzelmessungen, welche als Batchexperimente durchgeführt wurden, befanden sich im Behälter sowohl dieselbe Ausgangsmenge an Metall, als auch dieselbe Menge an Aluminiumoxid.

Al ₂ O ₃ -Typ	Einwaage g/l	BET-Oberfläche m ² /l
823	2,0	438,2
923	2,0	388,6
1023	2,0	358,6
1123	2,0	287,2
1235	2,0	267,4
1323(2)	2,0	199,8
1323(3)	2,0	177,6

Tab.15: Al₂O₃-Trägermaterialien

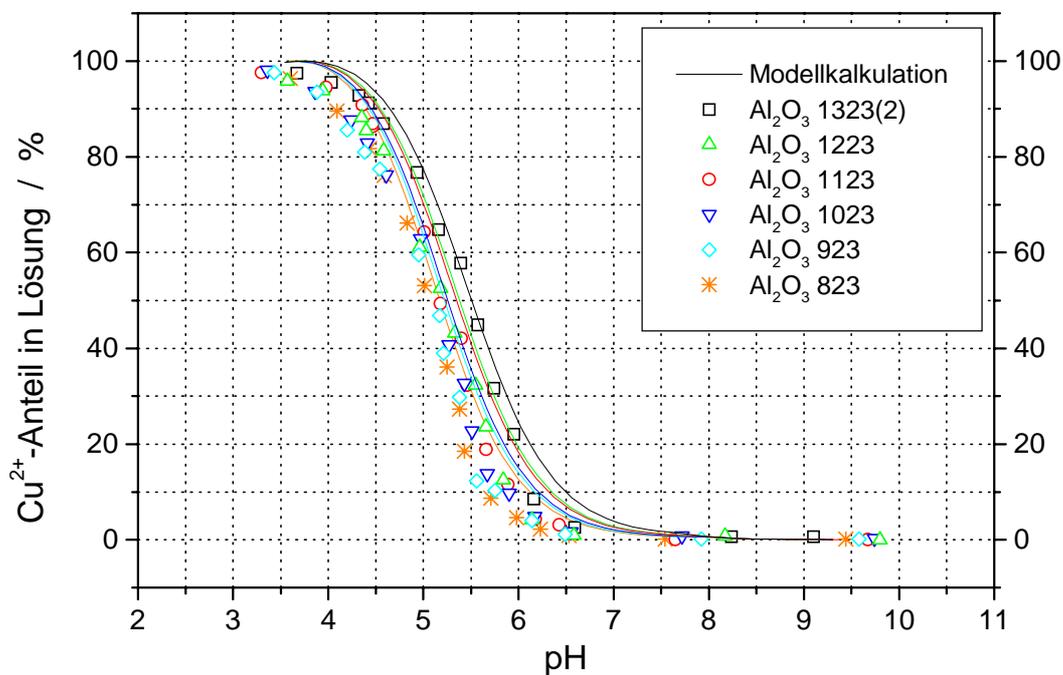


Abb.81: Kupferanteil in Lösung in Abhängigkeit vom pH-Wert bei gleicher Al₂O₃-Einwaage

Meßergebnisse und Auswertung

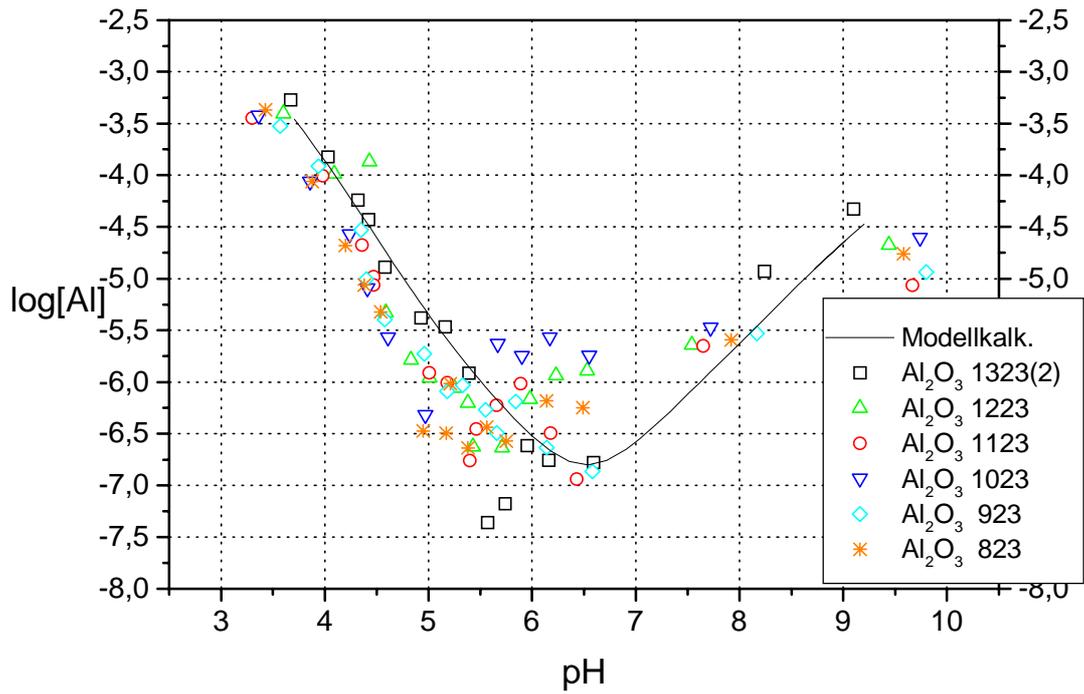


Abb.82: Al_2O_3 -Löslichkeit der verschiedenen Oxide bei gleicher Al_2O_3 -Einwaage und gleichzeitiger Kupfersorption

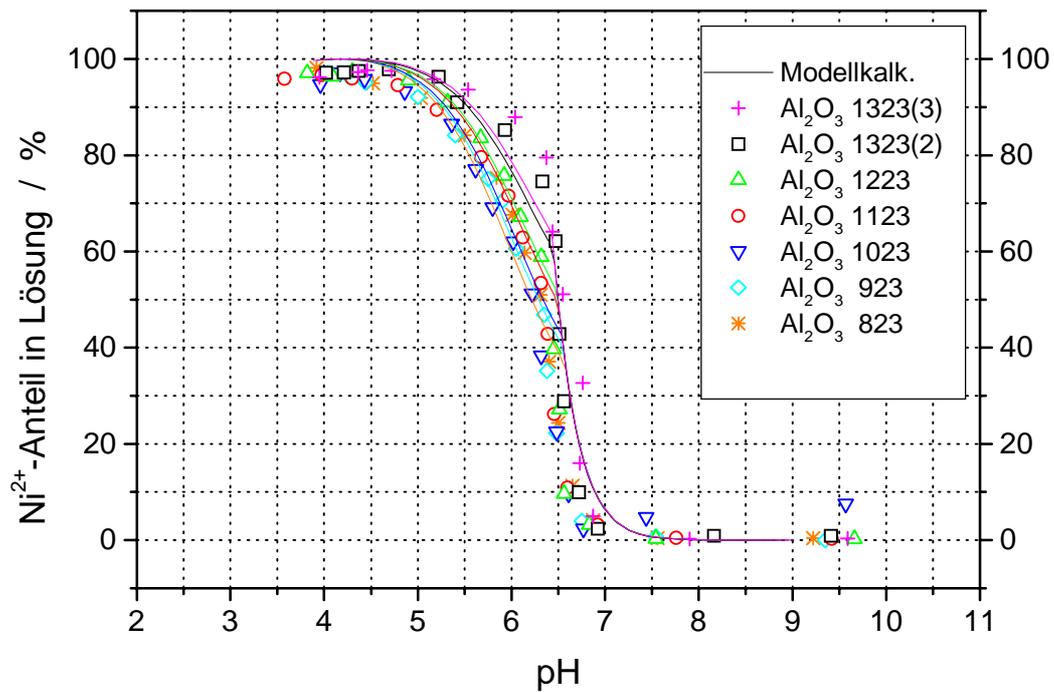


Abb.83: Nickelanteil in Lösung in Abhängigkeit vom pH-Wert bei gleicher Al_2O_3 -Einwaage

Meßergebnisse und Auswertung

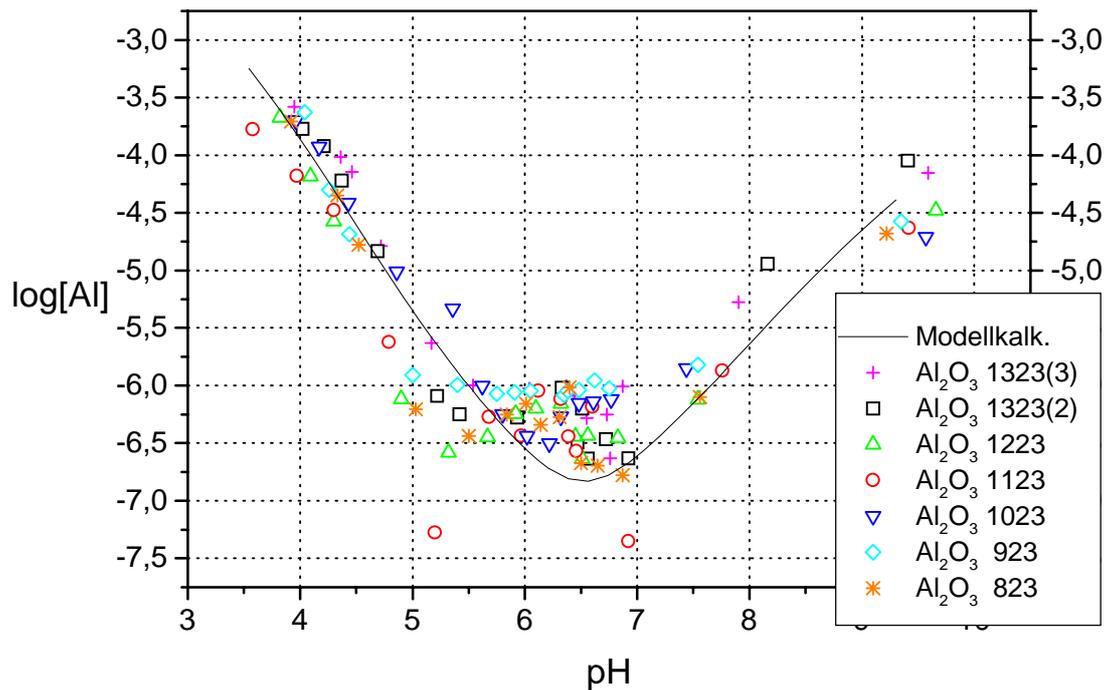


Abb.84: Al_2O_3 -Löslichkeit der verschiedenen Oxide bei gleicher Al_2O_3 -Einwaage und gleichzeitiger Nickelsorption

Erwartungsgemäß ist beim Aluminiumoxid, welches bei der niedrigsten Temperatur calciniert wurde (also dem mit der größten BET-Oberfläche), die Metallrestmenge in Lösung für einen gegebenen pH-Wert bei reiner Adsorption am niedrigsten. Entsprechend zeigt das Oxid mit der kleinsten BET-Oberfläche für einen gegebenen pH-Wert dann die geringste Metallsorption. Die gezeigten Modellkalkulationen basieren wiederum für die Kupfermessungen auf der Datenbasis aller Kupferuntersuchungen und entsprechend für die Nickelmessungen auf der Datenbasis aller Nickeluntersuchungen aus den Kapiteln 4.6.3, 4.6.4, 4.6.6.1 und 4.6.6.2. Auch unter den hier untersuchten Bedingungen der gleichen Aluminiumoxid-Einwaage verschiedener Aluminiumoxide lässt sich das Sorptionsverhalten der Metalle Kupfer und Nickel im Rahmen des beschriebenen Modells mit jeweils einem Satz an Gleichgewichtskonstanten (Optimierungsvariablen) beschreiben. Die Abbildungen 82 und 84 zeigen das Löslichkeitsverhalten der Aluminiumoxide bei gleichzeitiger Kupfer- bzw. Nickelsorption.

4.7 Das $\text{Me}^{n+}/\text{Me}^{m+}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ -System

Im Rahmen dreier Versuchsreihen wurde untersucht, welche Auswirkungen die gleichzeitige Anwesenheit von Ni^{2+} - und Cu^{2+} -Ionen bei der reinen Fällung, sowie der Sorption der Ionen an Al_2O_3 hat. Abb. 85 zeigt den Entfernungsgrad an Metallionen in Abhängigkeit vom pH-Wert. Es wurde die simultane Sorption von Nickel und Kupfer an 2,0 bzw. 0,6 g/l Al_2O_3 ebenso wie die simultane Fällung (0 g/l Al_2O_3) von Nickel und Kupfer gemessen. In der mit „Meß.“ bezeichneten Spalte ist das jeweils per AAS-Messung quantitativ bestimmte Metallion angegeben. Die dabei jeweils eingesetzten Anfangsmetallionenkonzentrationen sind in den Spalten $[\text{Cu}_0]$ bzw. $[\text{Ni}_0]$ in mol/l angegeben. Die eingesetzte Al_2O_3 -Menge ist in g/l angegeben.

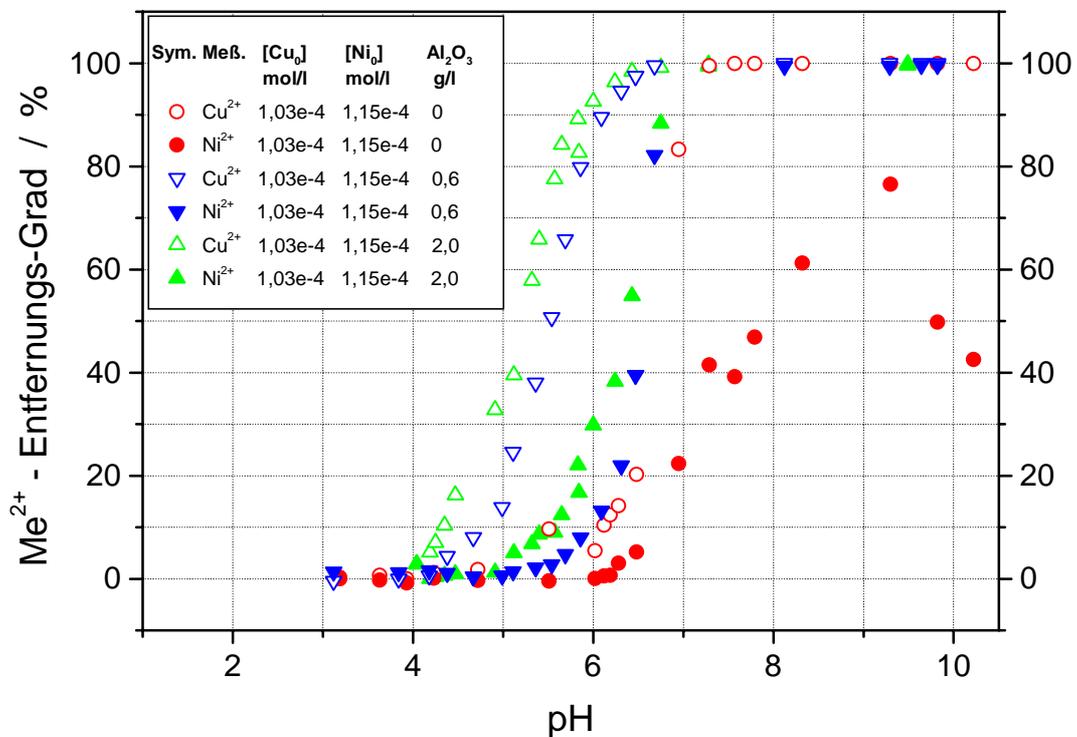


Abb.85: Me^{2+} -Entfernungsgrad in Abhängigkeit vom pH-Wert bei gleichzeitiger Anwesenheit von Cu^{2+} -Ionen und Ni^{2+} -Ionen

Es stellt sich die Frage, inwieweit sich die Sorptions/Fällungs-Kurven bei Anwesenheit eines potentiell konkurrierenden Ions von der Sorption bzw. Fällung der reinen Nickel- bzw. Kupfer-Komponente unterscheiden. Die Abb. 86 zeigt die Sorption/Fällung von Kupfer sowohl bei Anwesenheit, als auch bei Abwesenheit von Nickel bei drei unterschiedlichen Al_2O_3 -Konzentrationen. Die Abb. 87 zeigt entsprechend die Sorption/Fällung von Nickel sowohl bei Anwesenheit, als auch bei Abwesenheit von Kupfer bei drei unterschiedlichen Al_2O_3 -Konzentrationen.

Meßergebnisse und Auswertung

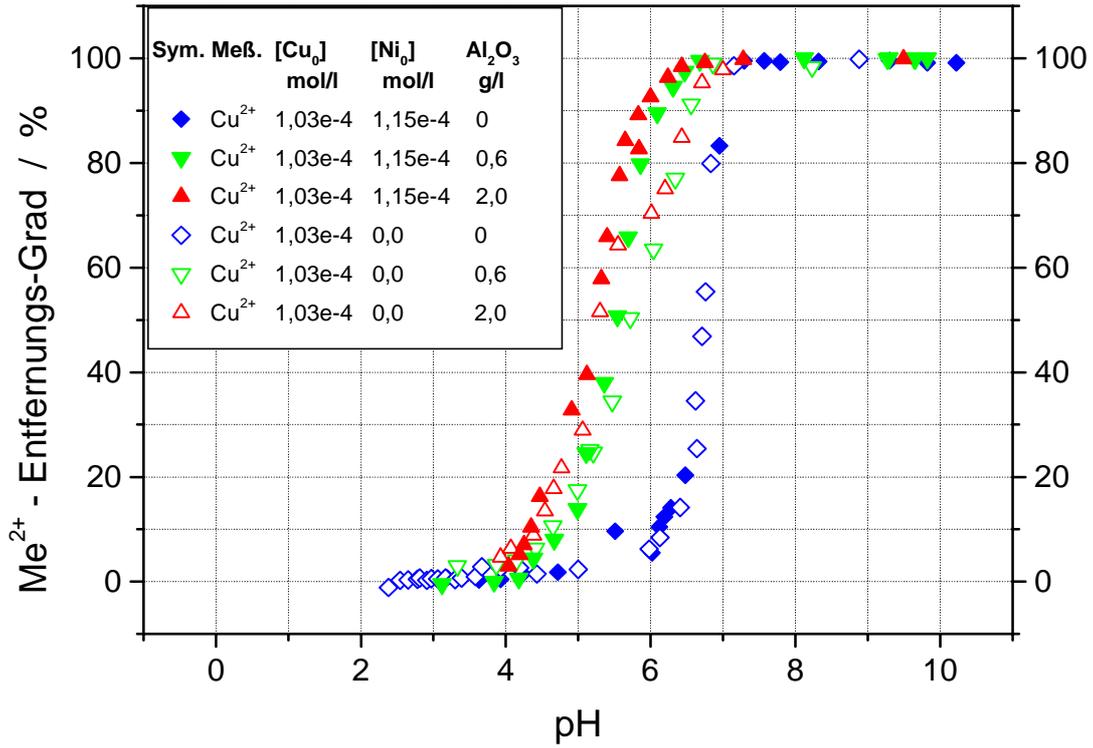


Abb.86: Cu²⁺-Entfernungsgrad in Abhängigkeit vom pH-Wert bei gleichzeitiger Anwesenheit bzw. Abwesenheit von Ni²⁺

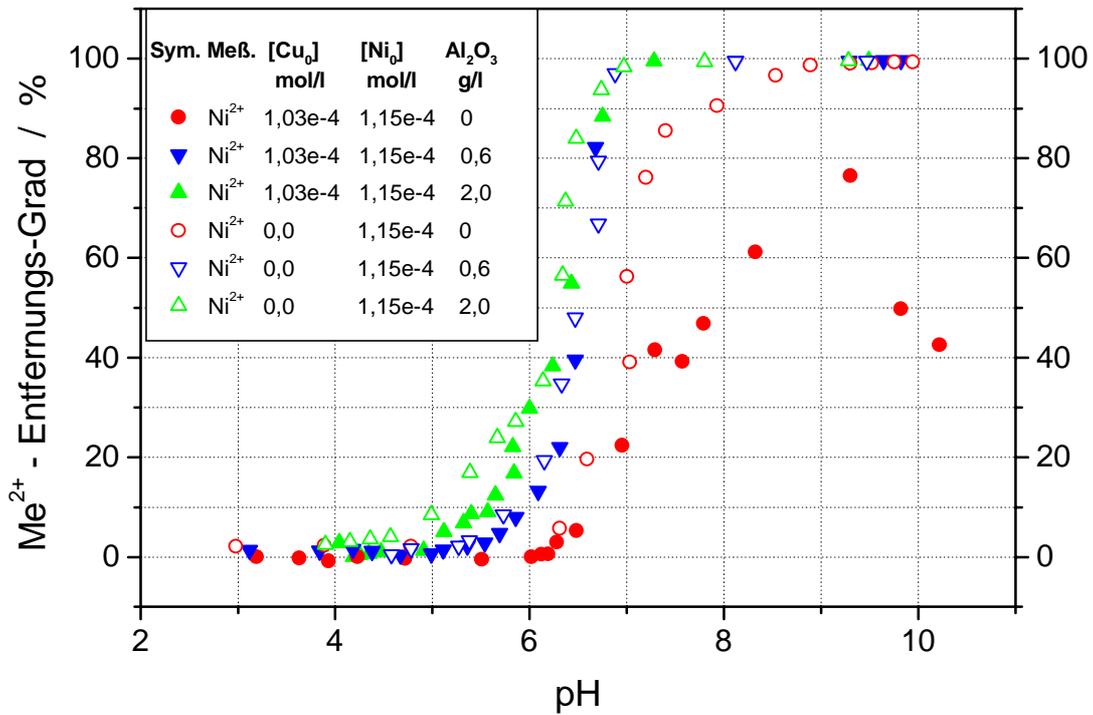


Abb.87: Ni²⁺-Entfernungsgrad in Abhängigkeit vom pH-Wert bei gleichzeitiger Anwesenheit bzw. Abwesenheit von Cu²⁺

Meßergebnisse und Auswertung

Die Abb. 88 zeigt, daß die Aluminiumlöslichkeit durch die gleichzeitige Anwesenheit von Kupfer- und Nickel-Ionen nicht beeinflußt wird. Die Sorptionskurven von Nickel bzw. Kupfer bei Anwesenheit beider Ionen zeigen im Rahmen der Meßgenauigkeit eine recht gute Übereinstimmung mit den Sorptionskurven der einzelnen Ionen. Bei den hier vorliegenden Bedeckungsgraden der Al_2O_3 -Oberfläche ist keine direktes Konkurrenzverhalten der beiden Ionen zu beobachten. Die Fällung der Kupferionen wird augenscheinlich durch die Anwesenheit von Nickel nicht beeinflußt. Die Fällung der Nickelionen zeigt bei Anwesenheit von Kupferionen allerdings eine starke Veränderung gegenüber dem normalen Fällungsverhalten in reiner Nickellösung. Bei Anwesenheit von Kupfer sind die Nickel-Fällungsgrade für einen gegebenen pH-Wert deutlich kleiner als in reiner Nickellösung. Zu höheren pH-Werten hin wird ein Fällungsgrad von ca. 80% nicht überschritten. Anschließend fällt bei noch höherem pH der Fällungsgrad wieder ab. Da die Kupferfällung schon bei kleineren pH-Werten als die Nickelfällung eintritt, bedeutet dies, daß mehr Nickel-Ionen im Vergleich zur Einzel-Ionenfällung in Lösung bleiben, während die Kupfer-Ionen „ungehindert“ als Hydroxid ausfallen. Die Kupferanwesenheit bzw. Ausfällung könnte einen Einfluß auf die Bildung von $[\text{Ni}(\text{OH})_6]^{4-}$ -Ionen, die von Baes und Mesmer besprochen wurde, haben [64].

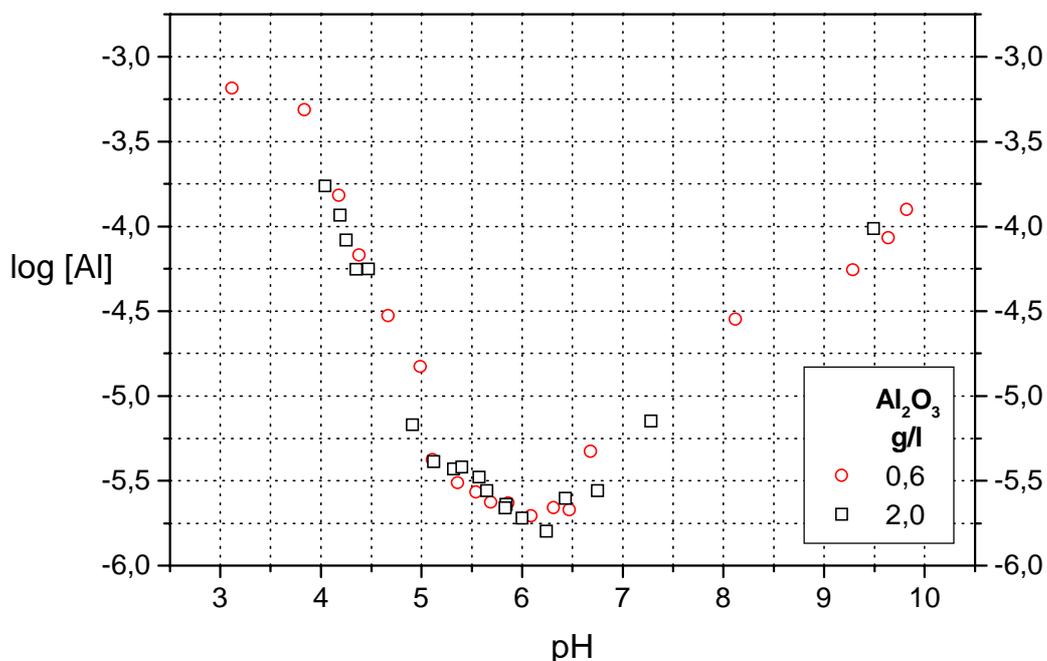


Abb.88: Al_2O_3 -Löslichkeit in Abhängigkeit vom pH-Wert bei $\text{Cu}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ -Anwesenheit

4.8 Einfluß der Ionenstärke

Bei den Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurde als Hintergrundelektrolyt eine $2 \cdot 10^{-3} \text{M}$ Kaliumnitratlösung verwendet. Dadurch sind die Aktivitätskoeffizienten für alle Spezies annähernd konstant gehalten. Außerdem ist für pH-Messungen mit einer Glaselektrode eine Mindestleitfähigkeit von $50 \mu\text{S/cm}$ nötig. Diese Voraussetzung ist durch den Einsatz des Hintergrundelektrolyten gewährleistet. pH-Messungen bei kleineren Leitfähigkeiten sind mit Hilfe spezieller Elektrodentypen möglich, aber sehr langwierig und störanfällig. Es stellt sich aber grundsätzlich die Frage, inwieweit die Ionenstärke des Systems die zu untersuchenden Prozesse beeinflussen kann. Dies könnte Rückschlüsse auf den Mechanismus des Sorptionsprozesses erlauben. Daher wurde das Sorptionsverhalten von Kupfer an Aluminiumoxid bei unterschiedlichen Konzentrationen des Hintergrundelektrolyten KNO_3 untersucht. Dabei wurden die Messungen über den gesamten pH-Bereich der jeweiligen Sorptionskurve durchgeführt, da das Vorhandensein von ausgezeichneten Punkten (pzc, s.u.) bei Einzelmessungen an einem pH-Punkt leicht zu Fehldeutungen führen kann.

Des Weiteren sind durch höhere Ionenstärken einige Effekte zu erwarten. Zum einen verursacht eine hohe Ionenstärke eher Koagulation, d.h. sie fördert die Sedimentation der suspendierten Feststoffpartikel. Dies wird durch die Kompression der elektrischen Doppelschicht hervorgerufen, wodurch sich die effektive Zahl der Gegenionen nahe der

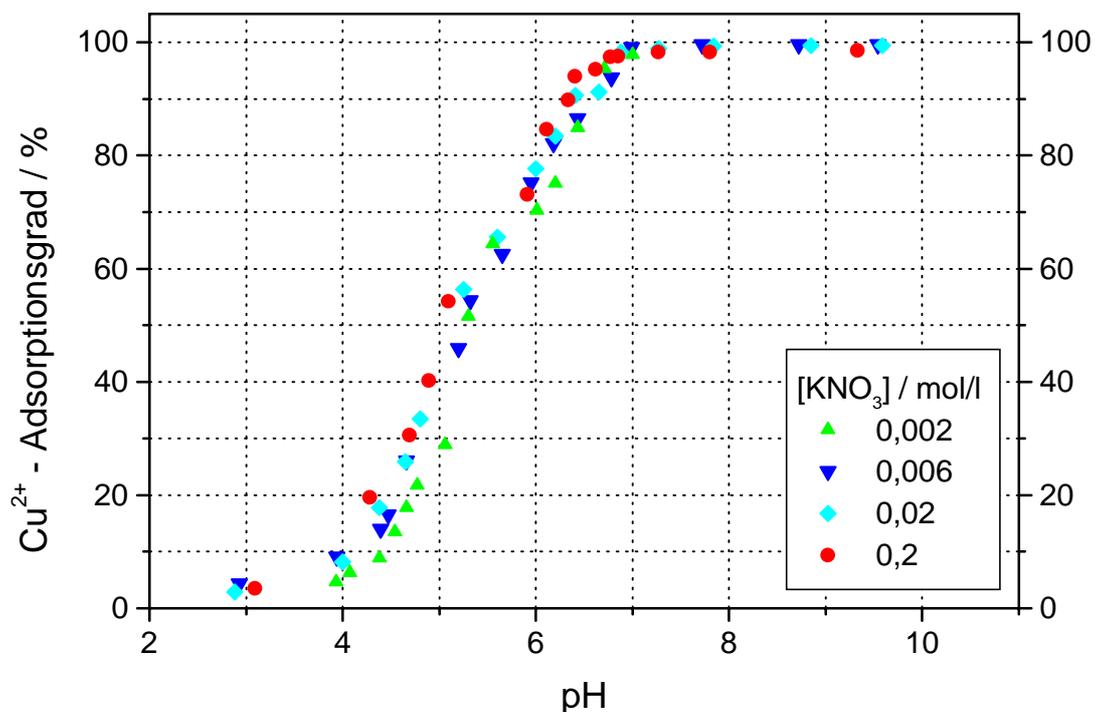


Abb. 89: Cu^{2+} -Adsorptionsgrad in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Ionenstärke in Lösung

Meßergebnisse und Auswertung

Oberfläche erhöht Die Oberflächenladungen werden von ihren Nachbarladungen effektiver abgeschirmt. Dies erlaubt die Entwicklung einer hohen Oberflächenladung. Eine größere Konzentration an Hintergrundelektrolyt führt durch dieses variable „Shielding“ von Coulombkräften zu einem höheren Adsorptionsgrad an Protonen/Hydroxyl-Ionen auf der Oxidoberfläche. Nur am sogenannten pH-Wert „point of zero charge“ ist die Gesamtoberflächenladung unabhängig von der Hintergrundionen-Konzentration. Dort ist die Anzahl der positiven Ladungen gleich der Anzahl der negativen Ladungen auf der Oberfläche.

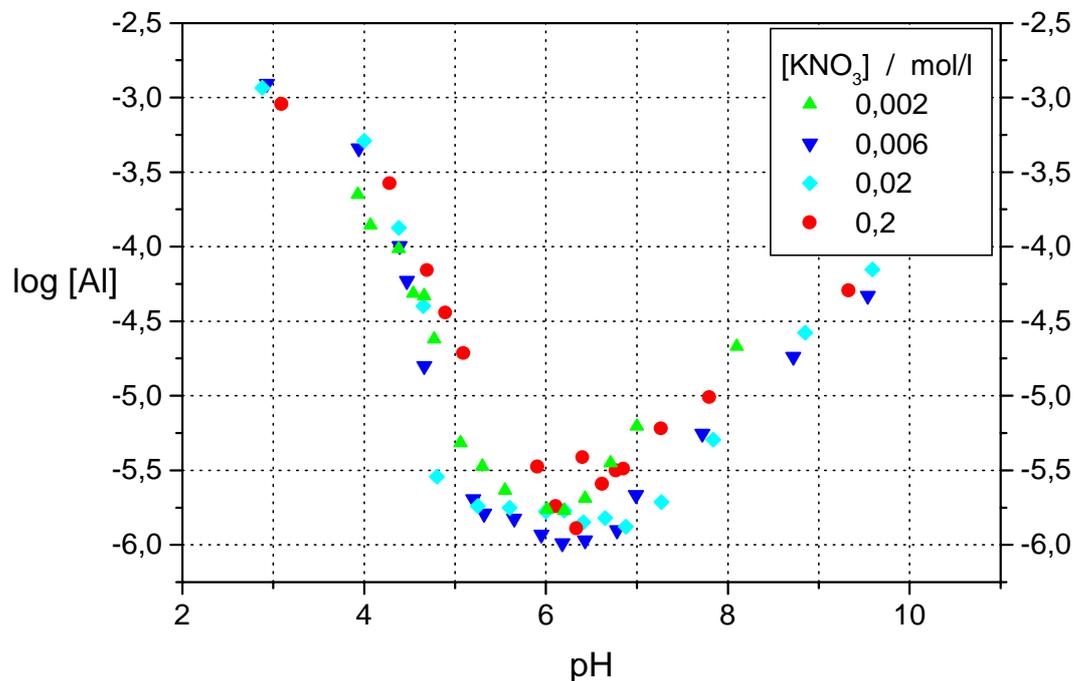


Abb.90: Al_2O_3 -Löslichkeit in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Ionenstärke der Lösung im $Cu^{2+}/Al_2O_3/H_2O$ System

Das mögliche Konkurrenzverhalten von Metallionen bzgl. der Adsorption an Oxidoberflächen wird zum einen durch die Affinität der Ionen zur Oberfläche und zum anderen durch ihre Konzentration in der Lösung beeinflusst. Grundsätzlich sollte jede erhöhte Konzentration einer Spezies die Sorption anderer Spezies aufgrund der Konkurrenz behindern. Die Abbildungen 89 und 90 zeigen, daß weder die mögliche K^+ -Konkurrenz noch die mögliche NO_3^- -Komplexierung einen Effekt auf die Sorption von Cu^{2+} an Al_2O_3 bzw. die Al_2O_3 -Löslichkeit haben. Daraus kann man folgern, daß Kupfer sehr viel stärker sorbiert wird als Kalium, wie es schon allein der Ladungsunterschied erwarten läßt. Versucht man das beobachtete Verhalten, basierend auf der Theorie der Oberflächenkomplexierung zu deuten, so liegt bei Kupfer

Meßergebnisse und Auswertung

wahrscheinlich eine spezifische Adsorption in Form von Innersphärischen Komplexen vor, während Kalium wahrscheinlich nicht spezifisch adsorbierte Außersphärische Komplexe bildet. Dies würde bedeuten, daß die Ionen nicht konkurrierend adsorbieren. Innerhalb des untersuchten Systems und innerhalb der untersuchten Konzentrationsbereiche kann KNO_3 als indifferenten Elektrolyt angesehen werden. In Abbildung 91 sieht man, daß die Hintergrundionenkonzentration auch für die Löslichkeit des reinen Aluminiumoxides in Abwesenheit weiterer Metallionen keine Rolle spielen.

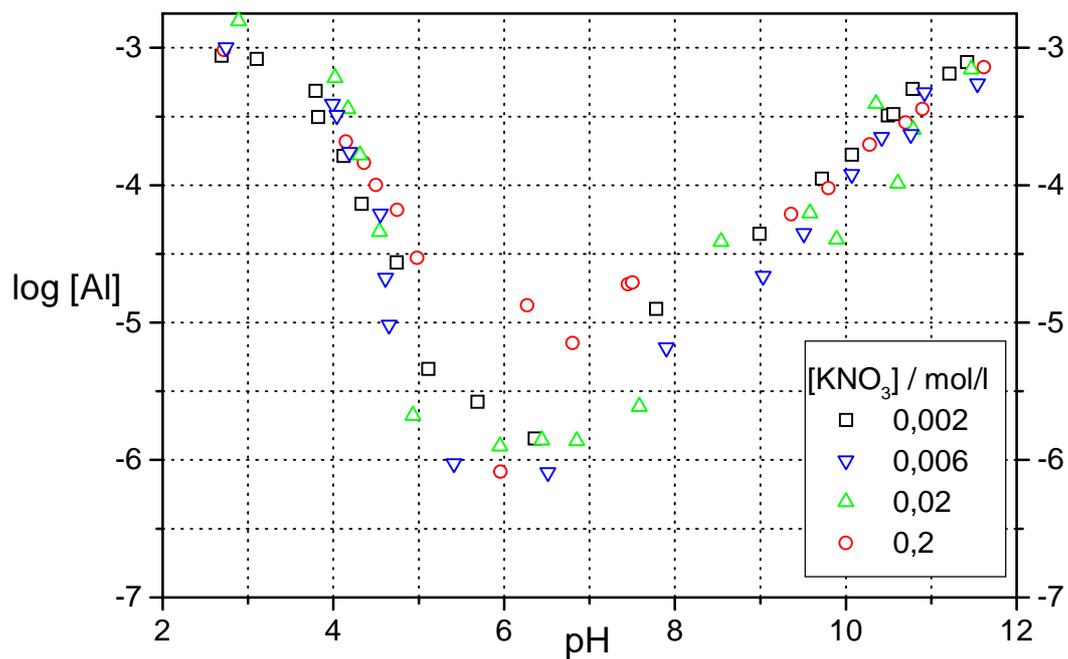


Abb.91: Al_2O_3 -Löslichkeit in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Ionenstärke der Lösung in Abwesenheit weiterer Metallionen

5. Zusammenfassung

Im Rahmen der hier vorgestellten Arbeit wurde das Sorptionsverhalten der drei Ionen Kupfer, Nickel und Blei an Aluminiumoxid aus wässriger Lösung untersucht. Ziel war eine Modellierung der untersuchten Systeme $\text{Me}^{2+}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$, die letztlich eine Vorausberechnung der resultierenden Belegung des Aluminiumoxidträgers mit einer Metallkomponente ermöglicht.

Eingesetzt wurden die Metallkomponenten in Form der Salze Kupfer-, Nickel- und Bleinitrat. Die Untersuchungen wurden sowohl an einem handelsüblichen Al_2O_3 , das industriell als Träger verwendet wird, als auch an Aluminiumoxiden aus eigener Herstellung durchgeführt. Die Verhältnisse in Lösung wurden durch die Zugabe unterschiedlicher Mengen an Adsorbens, Säure, Base und Hintergrundelektrolyt variiert. Messtechnisch wurden die Gleichgewichtskonzentrationen der Metallionen der Metallkomponente und des löslichen Trägers sowie der Gleichgewichts-pH-Wert in der Lösung mit Hilfe der Atomabsorptionsspektrometrie und der pH-Meßtechnik bestimmt.

Das angewandte chemisch-mechanistische Modell beschreibt den Sorptionsprozeß auf der Basis der möglichen Reaktionen sowohl an der Oxidoberfläche als auch in der Lösung. Als abhängige Variablen gehen

- die Gleichgewichtskonzentration der Metallionen der Metallkomponente
- die Gleichgewichtskonzentration der gelösten Aluminiumspezies
- der Gleichgewichts-pH-Wert in der Lösung

und als unabhängige Variablen die

- Oxidmenge
- Oxidoberfläche (BET)
- Ausgangskonzentration an Metallionen-Komponente
- Zugegebene Säure/Base-Menge
- Ionenstärke
- Volumina an Lösung und Gasphase im Reaktionsbehälter

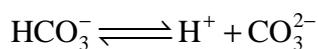
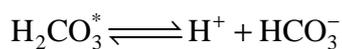
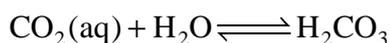
in das Modell ein. Mit Hilfe verschiedener Optimierungsmethoden wurden die Gleichgewichtskonstanten der Einzelreaktionen ermittelt.

Modell und Modellkalkulationen

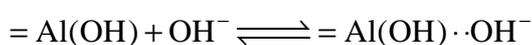
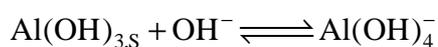
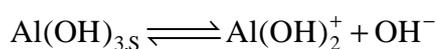
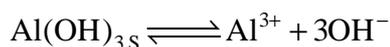
Das Sorptionsverhalten eines Metallions in einer wässrigen Aluminiumoxidsuspension wird in der Literatur im allgemeinen mit Hilfe einer Adsorptionsreaktion beschrieben. Dabei wird ein Proton einer Oberflächenhydroxylgruppe gegen ein Metallion aus der Lösung ausgetauscht. Mit diesem Modellansatz erhält man für eine Adsorptionskurve, d.h. für die pH-abhängige Metallionensorption bei einem festen Verhältnis von eingesetzter Metallionenmenge zur Trägermaterialmenge, auch eine gute Anpassung. Die Beschreibung mehrerer Adsorptionskurven eines Metallions bei der Variation weiterer Parameter wie z.B. der Trägermenge ist allerdings mit diesem Modellansatz nicht möglich. Diese Modelle konzentrieren sich auf die Beschreibung der Wechselwirkungen an der Oxidoberfläche und auf die elektrochemischen Vorgänge in der Wasser/Träger-Grenzschicht. Dabei werden viele mögliche Lösungsgleichgewichte im zu untersuchenden System, wie z.B. der Luft-CO₂-Einfluß oder die Trägermateriallöslichkeit, vernachlässigt.

Das in dieser Arbeit vorgestellte Modell berücksichtigt folgende Teilsysteme:

Das System Kohlendioxid/Wasser

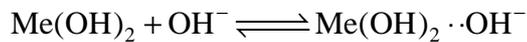
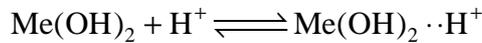
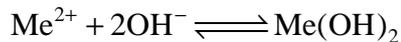
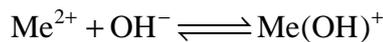


Das System Aluminiumoxid/Wasser



Zusammenfassung

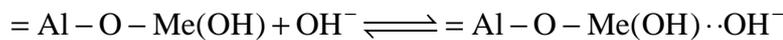
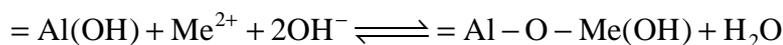
Das System Metallnitrat/Wasser



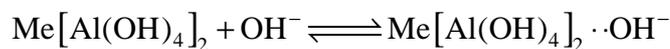
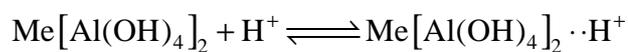
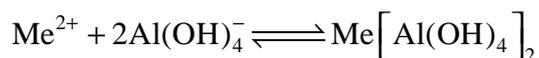
Das Gesamt-System Metallnitrat/Aluminiumoxid/Wasser

Für das Gesamt-System Metallnitrat/Aluminiumoxid/Wasser werden zusätzlich weitere Reaktionsgleichgewichte berücksichtigt. Die Entfernung der Metallionen aus der Lösung ist im allgemeinen durch drei Mechanismen erklärbar. Zum einen durch die im System Metallnitrat/Wasser auftretende Fällung als Hydroxid (siehe oben). Zum anderen kann es zur Adsorption der Metallionen am Aluminiumoxid ebenso wie zur Fällung der Metallkomponente als Aluminat kommen:

Metalladsorption



Aluminatfällung



Die auf Basis dieser Modellierung durchgeführten Kalkulationen ergeben folgende, in den Tabellen 16 und 17 präsentierten, wesentlichen Gleichgewichtskonstanten (hier in logarithmierter Form (lg K)).

Bildungskonstante Al^{3+} aus $\text{Al}(\text{OH})_3$	-42,47
Bildungskonstante $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ aus $\text{Al}(\text{OH})_3$	-23,62
Bildungskonstante $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ aus $\text{Al}(\text{OH})_3$	-14,57
Bildungskonstante $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ aus $\text{Al}(\text{OH})_3$	0,40

Tab.16: Al-Bildungskonstanten in logarithmierter Form (lg K)

Zusammenfassung

	Kupfer	Nickel	Blei
Löslichkeitsprodukt $\text{Me}(\text{OH})_2$	-18,67	-18,30	-16,13
Speziierung $\text{Me}^{2+}/\text{Me}(\text{OH})^+$	6,37	7,31	7,05
Löslichkeitsprodukt $\text{Me}[\text{Al}(\text{OH})_4]_2$	-12,85	-17,23	-7,67
Adsorption $=\text{AlO}(\text{OH})$	12,83	11,90	12,93

Tab.17: Me-Gleichgewichtskonstanten/Löslichkeitsprodukte in logarithmierter Form (lg K)

Im Gegensatz zu den Untersuchungen von Kirchhausen-Düsing [111], der für Nickel und für Kupfer keine Sorption am Aluminiumoxid feststellen konnte, können die in der vorgelegten Arbeit geschilderten Messergebnisse für alle drei untersuchten Metallionen unter Berücksichtigung sowohl der Adsorption der Ionen am Aluminiumoxid als auch der Aluminat- und Hydroxidfällung gut beschrieben werden. Dabei kann die Adsorptionsreaktion bei den hier untersuchten Belegungsgraden mit Hilfe der Henryschen Adsorptionsisotherme beschrieben werden. Aufgrund der starken Affinität der Metallionen zu den Aluminiumoxidoberflächenstellen sorbieren die Ionen schon im sauren pH-Bereich, also auch auf positiv geladener Oberfläche. Daher ist eine entsprechende Wechselwirkung nicht nur mit funktionellen Oberflächenhydroxylgruppen, sondern auch mit den Aluminat-Ionen in der Lösung wahrscheinlich. Die Existenz der Metallaluminatate ist schon beobachtet worden [112-115].

Besonders hervorzuheben ist, daß alle Messungen im System $\text{Cu}^{2+}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ als eine Datenbasis bei den durchgeführten Modellkalkulationen verwendet wurden. Somit lassen sich alle im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Messungen der Kupfersorption an den verschiedenen Aluminiumoxiden mit einem Satz an Gleichgewichtskonstanten beschreiben. Dies gilt analog für alle Nickel- und für alle Blei-Messungen.

Einfluß der Al_2O_3 -Menge

Die Untersuchungen des Einflusses der Al_2O_3 -Menge auf das Sorptionsverhalten zeigen, daß die Sorption stark von der vorgelegten Trägermaterialmenge abhängt. Bei Vorlage kleiner Al_2O_3 -Mengen kommt es bevorzugt zur Aluminatfällung der Metallkomponente. Wenn man hingegen größere Mengen an Al_2O_3 vorlegt, kommt es aufgrund des wachsenden Angebotes an Adsorptionsplätzen bevorzugt zur Adsorption der Metallkomponente aus der Lösung. Da die Adsorption mit einer Freisetzung an H^+ -Ionen einhergeht, verschieben sich die pH-abhängigen Sorptionskurven mit steigender Adsorbensmenge in den sauren pH-Bereich hinein.

Einfluß der Trägermaterialeigenschaften

Die Untersuchungen zum Einfluß der Trägereigenschaften auf das Sorptionsverhalten mit Hilfe unterschiedlich calcinierter Aluminiumoxide des gleichen Precursors zeigen, daß sowohl bei Kupfer als auch bei Nickel die Porenstruktur des Trägers keine Auswirkungen auf die Sorption hat. Bei Vorlage der gleichen Oberfläche an Aluminiumoxid pro Liter Suspension ergaben sich für alle untersuchten Aluminiumoxide die gleiche Lage der Adsorptionskurven in Abhängigkeit vom pH-Wert für die untersuchten Metallionen. Für eine weitergehende systematische Untersuchung wäre die Herstellung von Oxiden gleicher spezifischer Oberfläche aber unterschiedlicher Porenstruktur interessant, was sich aber als äußerst schwierig erweisen dürfte.

Das System Ni²⁺/Cu²⁺/Al₂O₃/H₂O

Bei der gleichzeitigen Sorption von Kupfer und Nickel an Aluminiumoxid aus einer Lösung konnten bei den hier resultierenden, niedrigen Belegungen des Trägers keine Veränderungen gegenüber den getrennten Sorptionsuntersuchungen der Metallionen festgestellt werden. Eine direkte Konkurrenz der beiden Metallionen um dieselben Adsorptionsplätze konnte nicht beobachtet werden.

Abschließende Betrachtungen

Da die Sorption der drei untersuchten Metallionen Kupfer, Nickel und Blei an Aluminiumoxid in wässriger Lösung sich mit dem hier verwendeten Modell auf der Basis von Gleichgewichtsreaktionen und unter Berücksichtigung sowohl der Adsorption der Ionen am Aluminiumoxid als auch der Aluminatfällung gut beschreiben läßt, ist es möglich, bei Kenntnis der Gleichgewichtskonstanten aus den Ausgangsdaten die Belegung des Trägers vorauszuberechnen.

Für die Präparation von Katalysatoren bedeuten diese Ergebnisse aber, daß eine uniforme Dispersion von Metallionen auf der Oberfläche des Trägers schwieriger zu erreichen ist, als dies die „herkömmliche Adsorptionstheorie“ annehmen läßt. Bei der weiteren Behandlung des Trägers (Tempern) könnte es dazu kommen, daß Teile des sorbierten Materials in Form von nicht aktiven Phasen enden. Das hier gewonnene Verständnis der Faktoren, welche die Aluminatfällung beeinflussen, macht es möglich, Bedingungen zu nennen, die eine möglichst gewünschte Metalldispersion und Menge an aktiver Komponente auf dem Träger erlauben.

Zusammenfassung

Will man die Aluminatfällung möglichst verhindern, so empfiehlt es sich

- kleine Gleichgewichts-pH-Werte anzustreben.
- große Trägermaterialmengen vorzulegen.
- Trägermaterialien möglichst kleiner Löslichkeit zu verwenden.

Falls es sich bei der Fällung als Metallaluminat nicht um eine oberflächeninduzierte Fällung handelt, sondern um eine Fällung im herkömmlichen Sinne, dann folgt daraus, daß man Schwermetalle am effektivsten aus einer Lösung entfernen kann, indem man hydrolysierte Aluminium-Spezies zugibt. Die Fällung hat eine höhere Kapazität als die Komplexbildungsreaktion an der Oberfläche, da die Oberfläche nur eine limitierte Zahl von Adsorptionsstellen anbietet.

Zusammenfassend haben die Untersuchungen und Modellierungen in dieser Arbeit zu einem tieferen Verständnis der Sorptionsphänomene an oxidischen Oberflächen geführt und die Vorausberechnung der Gleichgewichtssorption der Metallkomponente an einem Aluminiumoxidträger ermöglicht.

Literaturverzeichnis

- [1] G.E. Brown Jr., G.A. Parks
International Geology Review, 43, 963-1078, (2001)

- [2] E.G. Schlosser
“Heterogene Katalyse”, Verlag Chemie, (1984)

- [3] J.T. Richardson
„Principles of Catalyst Development“, Plenum Publishing Corporation, (1992)

- [4] G.Wedler
“Adsorption”, Verlag Chemie, (1970)

- [5] C.P.Schulthess, D.L. Sparks
Advances in Soil Science, 16, 121-163, (1991)

- [6] G.Sposito
“Bodenchemie”, Enke Verlag, (1998)

- [7] T.W. Healy, L.R. White
Journal of Colloid and Interface Science 9, 303-345, (1978)

- [8] P.W. Schindler, W. Stumm
„Aquatic Surface Chemistry, Wiley Interscience, 83-110, (1987)

- [9] G.Sposito
“The surface chemistry of soils”, Oxford Univ. Press, (1984)

- [10] W.Stumm, L. Sigg
„Aquatische Chemie“, vdf Zürich, (1996)

- [11] P. Schindler
“Adsorption of Inorganics at the solid/liquid Interface”, Ann Arbor Science, (1981)

Literaturverzeichnis

- [12] C.P.Huang, W. Stumm
Journal of Colloid and Interface Science 43, 409-415, (1973)
- [13] J.A. Davis, K.F. Hayes
“Geochemical Processes at Mineral Surface”, ACS Washington, (1986)
- [14] H. Hohl, W. Stumm
Journal of Colloid and Interface Science 55(2), 281-288, (1976)
- [15] L.S. Balistrieri, J.W. Murray
Am. J. Sci. 281, 788-806, (1981)
- [16] R. Kummert, W. Stumm
Journal of Colloid and Interface Science 75, 373-385, (1980)
- [17] J.A. Davis, J.O. Leckie
Journal of Colloid and Interface Science 67, 90-107, (1978)
- [18] J.A. Davis, J.O. Leckie
Journal of Colloid and Interface Science 74, 32-43, (1980)
- [19] R.O. James, G.A. Parks
Surf. Colloid Science 12, 119-216, (1982)
- [20] M.F. Hochella Jr., A.F. White
“Mineral-Water Interface Geochemistry”, Reviews in Mineralogy Vol 23, (1990)
- [21] W. Stumm, J.J. Morgan
„Aquatic Chemistry“, John Wiley&Sons, (1980)
- [22] P.W. Schindler, H. Gamsjäger
Kolloid Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere 250, 759-763, (1972)

Literaturverzeichnis

- [23] J. Westall, H. Hohl
Advanced Colloid Interface Science 12, 265, (1980)
- [24] W. Stumm, C.P. Huang, S.R. Jenkins
Croatica Chimica Acta 42, 225-245, (1970)
- [25] C.P. Huang, W. Stumm
Journal of Colloid and Interface Science 43(2), 409, (1973)
- [26] T.W. Healy, D.E. Yates, L.R. White, D. Chan
Journal of Electroanalytical Chemistry 80, 57, (1977)
- [27] D.E. Yates, S. Levine, T.W. Healy
Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions I 70, 1807, (1974)
- [28] J.A. Davis, R.O. James, J.O. Leckie
Journal of Colloid and Interface Science 63(3), 480-499, (1978)
- [29] R.O. James, G.A. Parks
Surface Colloid Science 12, 119, (1982)
- [30] K.F. Hayes, J.O. Leckie
Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 323, 114-141
- [31] N.J. Barrow, J.W. Bowden, A.M. Posner, J.P. Quirk
Australien Journal of Soil Research 19, 309-321, (1981)
- [32] L. Bousse, J.D. Meindl
„Geochemical Processes at Mineral Surfaces”, J.A. Davis, K.F. Hayes
ACS Symposium Series 323, American Chemical Society, Washington D.C.,
79
- [33] H. Zeilinger, H. Knötzinger, D. Spielbauer
Langmuir 9, 460-466, (1993)

Literaturverzeichnis

- [34] C.P. Schulthess, D.L. Sparks
Soil Sci. Soc. Am. J. 51, 1136-1144, (1987)
- [35] C.P. Schulthess, D.L. Sparks
Soil Sci. Soc. Am. J. 52, 92-97, (1988)
- [36] C.P. Schulthess, D.L. Sparks
Soil Sci. Soc. Am. J. 53, 366-373, (1989)
- [37] K. Hachiya et al.
The Journal of Physical Chemistry 83, 1866-1871, (1979)
- [38] K. Hachiya et al.
The Journal of Physical Chemistry 88, 27-31, (1984)
- [39] K.S. Chang et al.
Chemosphere 27, 1397-1407, (1993)
- [40] S. Wehrli, S. Ibric, W. Stumm
Colloids and Surfaces 51, 77, (1990)
- [41] C.F. Lin et al.
Journal of Colloid and Interface Science 188, 201-208, (1997)
- [42] K. Wefers
“Oxides and Hydroxides of Aluminum”, Alcoa Technical Paper 19,
Alcoa Laboratories (1987)
- [43] K. Torkar et al.
12 Mitteilungen in den Monatsheften Chemie, 91-94, (1960-63)
- [44] F. Haber
Naturwissenschaften 13, 1007, (1925)

Literaturverzeichnis

- [45] R. Fricke
Z. Anorg. Allg. Chemie 179, 287, (1929)
- [46] J.D. Hem, C.E. Roberson
Geological Water Supply Paper 1827-A, U.S. Government Printing Office,
Washington, (1967)
- [47] H. Ginsberg et al.
Z. Anorg. Allg. Chemie 293, 204, (1957)
- [48] K. Wefers
Metall. 21, 423-431, (1967)
- [49] R.A. van Nordstrand et al.
Nature (London) 177, 713-714, (1956)
- [50] L. Pauling, S.B. Hendricks
J. Amer. Chem. Soc. 47, 781-790, (1925)
- [51] H. Saalfeld, B. Mehrotra
Ber. Deut. Keram. Gesell. 42, 161-166, (1965)
- [52] D. Treibmann, A. Simon
Z. Anorg. Allg. Chemie 350, 284, (1967)
- [53] D. S. Maciver et al.
J. Catal. 3, 502, (1964)
- [54] R.K. Schofield, A.W. Taylor
Geochim. et Cosmochim. Acta 26, 955-968, (1954)
- [55] M. Raupach
Australian Jour. Soil Research 1, 25-35, (1963)

Literaturverzeichnis

- [56] M. Raupach
Australian Jour. Soil Research 1, 36-45, (1963)
- [57] M. Raupach
Australian Jour. Soil Research 1, 255-62, (1963)
- [58] C.R. Frink, M. Peech
Soil. Sci. Soc. Am. Poc. 26, 346-347, (1962)
- [59] C. Brosset, G. Biedermann, L.G. Sillen
Acta. Chem. Scandinavica 8, 1971-1926, (1954)
- [60] J.J. Fripiat et al.
Jour. Phys. Chemistry. 69, 2458-2461 (1965)
- [61] R.J. Moolenaar et al.
J. Phys. Chem. 74, 3629, (1970)
- [62] I. Maksimova et al.
J. Appl. Chem. (USSR) 40, 2594, (1967)
- [63] W.L. Lindsay
Chemical Equilibria Soils, John Wiley&Sons, New York, (1979)
- [64] C.F. Baes, R.E. Mesmer
“The Hydrolysis of Cations”, John Wiley&Sons, New York, (1976)
- [65] W. Stumm
“The chemistry of the Solid-Water Interface”, John Wiley&Sons, New York, (1992)
- [66] W. Stumm, R.Wollast
Rev. Geophysics 28,1, 53, (1990)

Literaturverzeichnis

- [67] B. Welz
„Atomabsorptionsspektrometrie“, Verlag Chemie, (1983)
- [68] H. Massmann
„Atomabsorptionsspektroskopie“ in Ulmanns Enzyklopädie der technischen Chemie
5. Auflage, Band 5, 423-440
- [69] W. Slavin
Anal. Chem. 58, 589A, (1986)
- [70] C.S. Rann, A.N. Hambly
Analytical Chemistry 37(7), 879-884, (1965)
- [71] K. Dittrich
Analytiktaschenbuch, Band 8, 38-91, Springer Verlag, (1989)
- [72] S.R. Koirtyohann, M.L. Kaiser
Anal. Chem. 54, 1515A, (1982)
- [73] S.J. Cathum
Talanta 39(10), 1219-1228, (1992)
- [74] S.R. Koirtyohann et al.
Analytical Chemistry 37(4), 601-603, (1965)
- [75] D.J. Hitchcock
J. Am. Chem. Soc. 58, 855-856, (1936)
- [76] R.G. Bates
Chem. Rev. 42, 1-61, (1948)
- [77] M. Le Blanc
Z. Phys. Chem. 12, 133-358, (1893)

Literaturverzeichnis

- [78] W. Thomson
Proc. Roy. Soc. A23, 463-464, (1875)
- [79] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller
J. Amer. Chem. Soc. 60, 309,(1938)
- [80] S.J. Gregg, K.S.W. Sing
Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd ed., Academic Press, London, (1982)
- [81] E.W. Loughbrown
Proc. Nat. Acad. Sci., USA, 7, 115, (1921)
- [82] D. Judat
Diplomarbeit (1996)
- [83] Ü. Völlkopf, Z. Grobanski, B. Welz
GIT Fachz. Lab. 26, 44, (1982)
- [84] J.A. Persson, W. Frech, A. Cedergren
Analytica Chimica Acta 92, 95-104, (1977)
- [85] W. Slavin, G.R. Carnrick, D.C. Manning
Anal. Chem. 54, 621-624, (1982)
- [86] W. Wegschneider, G. Knapp, H. Spitzy
Z. Anal. Chem. 283, 183-190, (1977)
- [87] D. Behne, P. Brötter, W. Walters
Z. Anal. Chem. 277, 355-358, (1975)
- [88] M.M. Emara et al.
Anal. Chimi. Acta 102, 181-184, (1978)

Literaturverzeichnis

- [89] L. Elci, M. Dogan
Analytical Letters 24(6), 1047-1056, (1991)
- [90] P. Wang et al.
Anal. Chem. 61, 2652-2658, (1989)
- [91] P. Tschöpel, L. Kotz, W. Schulz, M. Veber
Fresenius Z. Anal. Chem. 302, 1-14, (1980)
- [92] E. Baumgarten, U. Kirchhausen-Düsing
Journal of Colloid and Interface Science 194, 1-9, (1997)
- [93] E. Baumgarten, F.O. Geldsetzer, U. Kirchhausen-Düsing
Journal of Colloid and Interface Science 173, 104-111, (1995)
- [94] F.S. Nakayama
J. Inorg. Nucl. Chem. 33, 1287-1291, (1971)
- [95] I. Hansson
Acta. Chem. Scand. 27, 931-944, (1973)
- [96] R. Näsänen et al.
Acta. Chem. Scand. 15(4), 913-918, (1961)
- [97] A.Nelder, R. Mead
Computer J. 7, 308, (1965)
- [98] L.J. Alvarez, J.E. Leon, J.F. Sanz
Surface Science 322, 185, (1995)
- [99] F. Morel
"Principles of aquatic chemistry", Wiley Interscience, NY, (1983)
- [100] S.P. Marion, A.W. Thomas
J. Colloid. Sci. 1, 221, (1946)

Literaturverzeichnis

- [101] A.W. Thomas, T.H. Whiteheas
J. Phys. Chem. 35, 27, (1931)
- [102] H.M. May, P.A. Philip, M.L. Jackson
Geochimica et Cosmochimica Acta 43, 861, (1979)
- [103] J.B. Peri
J. Phys. Chem. 69, 211, (1965)
- [104] D. Hollenberg
Dissertation Düsseldorf, (1980)
- [105] W. Stumm et al.
Collid Polym. Sci. 260, 959-970, (1982)
- [106] J. D`Ans, E. Lax
Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Springer Verlag (Berlin)
- [107] G.H. Aylward, T.J.V. Findlay
Datensammlung Chemie, Verlag Chemie (Weinheim), (1981)
- [108] E.R. Nightingale
J. Phys. Chem. 63, 1381-1387, (1959)
- [109] G.E. Brown
Science 294, 67 ff., (2001)
- [110] J. Burgess
„Metal ions in solution“, Halsted Press, (1980)
- [111] U. Kirchhausen-Düsing
Dissertation , Universität Düsseldorf, (1994)

Literaturverzeichnis

[112] R.M. Taylor

Clay Minerals 19, 591-603, (1984)

[113] L.K. Kurmanguzhina, I.N. Marov

Russian J. Of Inorganic Chemistry 26(9), 1259-1262, (1981)

[114] L.K. Kurmanguzhina, M.V. Akhmanova

Russian J. Of Inorganic Chemistry 29(10), 1471-1474, (1984)

[115] W.W. Shim, K.T. Jacob

J. Electrochemical Society 129, 1116ff., (1982)

Anhang :

A) Charakterisierung der Feststoffstrukturen

B) Messwerte

- A) Kinetische Untersuchungen
- B) Desorptionsmessungen
- C) Löslichkeit der Aluminiumoxide
- D) Ionenstärkeabhängigkeit der Aluminiumoxidlöslichkeit
- E) Ionenstärkeabhängigkeit der Kupfersorption
- F) Kombinationsmessungen
- G) Einfluß der Adsorbensmenge
- H) Einfluß der Calciniertemperatur

A) Charakterisierung der Feststoffstrukturen

Probenbezeichnung :	Puralox	Probengewichte zu den einzelnen Messungen :	
Vorbehandlung :	100°C/0,1mbar/16h	spez. Oberfläche :	0,1251 g
		Wahre Dichte :	17,5069 g
		Porenverteilung :	0,1502 g

Wahre Dichte (He) :	3,341 g/cm ³	
Scheinbare Dichte bei 13 µm (Hg) :	1,102 g/cm ³	
Ges. Porenvolumen (2Å - 13µm) :	607,9 mm ³ /g	
Hg-Porenvolumen (36.8Å - 13µm) :	519,0 mm ³ /g	
Feinporenvolumen (2Å - 36.8Å) :	88,9 mm ³ /g	
Spez. Ges.Oberfläche N ₂ (BET) :	168,40 m ² /g	185,63 m ² /cm ³
Spez. Ges. Hg-Porenoberfläche :	119,1 m ² /g	219,5 m ² /cm ³
Porosität für Porendurchm. < 13µm :	67,0 %	
Mittl. Porendurchmesser :	144,4 Å	

Porenverteilung: Größenklassen [Å]	Integriertes Porenvolumen		Spez. Hg-Poren-Oberfläche	
	massenbezogen [mm ³ /g]	volumenbezogen [mm ³ /cm ³]	massenbezogen [m ² /g]	volumenbezogen [m ² /cm ³]
dp< 36,8	88,9	98,0		
dp= 36,8-100	376,5	415,1	178,093	196,317
dp= 100-1000	64,5	71,1	20,604	22,713
dp= 1000-2000	7,9	8,7	0,225	0,248
dp= 2000-5000	8,9	9,8	0,136	0,150
dp= 5000-10000	3,4	3,7	0,027	0,030
dp= 10000-20000	4,2	4,7	0,015	0,016
dp= 20000-130000	53,6	59,1	0,038	0,041

Bestimmungsmethoden:

- BET – Oberfläche : N₂ – Adsorption bei –196°C (Einpunktmethode)
- Wahre Dichte (Stoffdichte) : Volumenbestimmung in He (Vergleichspyknometer)
- Scheinbare Dichte : Bestimmung des Hüllenvolumens in Hg
- Porenverteilung : Hg-Penetration

Anhang

Druck / bar	Höhe / mm	Korr. Höhe / mm	Korr. Volumen / mm ³	Porendurchmesser / Å	Vpmax-Vp / mm ³ /g	D(Vp)/d (Porend.) / mm ³ /gÅ	Oberfl. / m ² /g
1	0	0	0	129741,2	518,99	0	0
1,5	0,25	0,25	1,75	100224,06	507,31	0	0,004
1,9	0,5	0,5	3,52	78799,2	495,57	1E-3	0,009
2,7	0,75	0,75	5,28	55179,88	483,85	0	0,016
4,3	1	0,99	7,03	34493,18	472,18	1E-3	0,027
15,7	1,25	1,23	8,69	9393,32	461,11	0	0,052
65,9	1,55	1,46	10,29	2234,13	450,46	1E-3	0,184
113,9	1,8	1,61	11,4	1292,33	443,11	0,008	0,365
186,7	2,05	1,72	12,13	788,32	438,21	0,01	0,576
496,3	2,3	1,81	12,82	296,52	433,66	0,009	0,83
634,3	2,55	1,81	12,82	232	433,66	0	0,83
772,3	2,8	1,81	12,82	190,54	433,66	0	0,83
904,3	3,05	1,81	12,82	162,73	433,66	0	0,83
1034,3	3,3	1,81	12,82	142,28	433,66	0	0,83
1146,3	3,55	1,88	13,31	128,37	430,38	0,236	1,797
1238,3	3,8	2,02	14,31	118,84	423,73	0,696	3,901
1310,3	4,05	2,2	15,57	112,31	415,36	1,283	6,718
1362,3	4,3	2,4	16,94	108,02	406,21	2,134	9,933
1416,3	4,6	2,65	18,7	103,9	394,5	2,843	14,219
1450,3	4,85	2,85	20,17	101,46	384,73	4,012	17,902
1484,3	5,1	3,07	21,69	99,14	374,56	4,373	21,817
1508,3	5,35	3,3	23,33	97,56	363,68	6,898	26,089
1530,3	5,6	3,53	24,97	96,16	352,74	7,801	30,453
1550,3	5,85	3,76	26,59	94,92	341,97	8,684	34,809
1570,3	6,1	3,99	28,21	93,71	331,19	8,911	39,22
1586,3	6,35	4,23	29,87	92,77	320,12	11,713	43,806
1604,3	6,6	4,46	31,54	91,73	309,03	10,657	48,445
1618,3	6,85	4,7	33,22	90,93	297,79	14,167	53,197
1630,2	7,1	4,94	34,92	90,26	286,47	16,909	58,02
1646,2	7,35	5,18	36,59	89,39	275,35	12,679	62,799
1662,2	7,65	5,46	38,59	88,52	262,06	15,449	68,561
1674,2	7,9	5,7	40,26	87,89	250,92	17,565	73,435
1688,2	8,15	5,93	41,92	87,16	239,88	15,149	78,301
1700,2	8,4	6,17	43,62	86,55	228,6	18,322	83,306
1712,2	8,65	6,41	45,31	85,94	217,31	18,624	88,357
1726,2	8,9	6,65	47	85,24	206,09	16,093	93,415
1738,2	9,15	6,89	48,69	84,65	194,8	19,195	98,545
1752,2	9,4	7,13	50,38	83,98	183,58	16,584	103,679
1766,2	9,65	7,37	52,07	83,31	172,34	16,889	108,865
1780,2	9,9	7,6	53,75	82,66	161,1	17,16	114,094
1794,2	10,15	7,84	55,44	82,01	149,86	17,431	119,365
1810,2	10,4	8,08	57,12	81,29	138,69	15,406	124,647
1830,2	10,65	8,31	58,76	80,4	127,77	12,292	129,86
1850,2	10,95	8,59	60,75	79,53	114,55	15,21	136,238
1868,2	11,2	8,83	62,39	78,76	103,6	14,297	141,585
1894,2	11,45	9,06	64,04	77,68	92,64	10,136	146,999
1916,2	11,7	9,3	65,71	76,79	81,52	12,469	152,559
1948,2	11,95	9,53	67,33	75,53	70,69	8,585	158,05
1980,2	12,2	9,75	68,89	74,31	60,34	8,479	163,38
2018,2	12,45	9,96	70,41	72,91	50,23	7,226	168,682
2064,2	12,7	10,18	71,93	71,29	40,11	6,229	174,108
2126,2	12,95	10,36	73,26	69,21	31,24	4,266	178,99
2210,2	13,2	10,56	74,65	66,58	21,98	3,522	184,263
2312,2	13,45	10,73	75,82	63,64	14,22	2,642	188,871
2462,2	13,7	10,82	76,51	59,76	9,62	1,187	191,747
2700,2	14	10,9	77,06	54,5	5,95	0,697	194,201
2926,2	14,25	10,92	77,17	50,29	5,23	0,171	194,748
3152,2	14,5	11	77,72	46,68	1,54	1,023	197,695
3408,2	14,75	11	77,79	43,17	1,09	0,128	198,085
3670,2	15	11,02	77,86	40,09	0,61	0,158	198,532
3938,2	15,25	11,03	77,95	37,36	0	0,222	199,138

Anhang

Probenbezeichnung :	Al ₂ O ₃ (823)	Probengewichte zu den einzelnen Messungen :	
Vorbehandlung :	100°C/0,1mbar/16h	spez. Oberfläche :	0,1843 g
		Wahre Dichte :	10,0866g
		Porenverteilung :	0,2069 g

Wahre Dichte (He) :	3,154	g/cm ³	
Scheinbare Dichte bei 13 µm (Hg) :	1,203	g/cm ³	
Ges. Porenvolumen (2Å - 13µm) :	594,0	mm ³ /g	
Hg-Porenvolumen (36.8Å - 13µm) :	448,1	mm ³ /g	
Feinporenvolumen (2Å - 36.8Å) :	145,9	mm ³ /g	
Spez. Ges.Oberfläche N ₂ (BET) :	219,1	m ² /g	263,68 m ² /cm ³
Spez. Ges. Hg-Porenoberfläche :	220,5	m ² /g	265,4 m ² /cm ³
Porosität für Porendurchm. < 13µm :	71,5	%	
Mittl. Porendurchmesser :	108,4	Å	

Porenverteilung: Größenklassen [Å]	Integriertes Porenvolumen		Spez. Hg-Poren-Oberfläche	
	massenbezogen [mm ³ /g]	volumenbezogen [mm ³ /cm ³]	massenbezogen [m ² /g]	volumenbezogen [m ² /cm ³]
dp< 36,8	145,9	175,5		
dp= 36,8-100	370,2	445,5	219,890	264,634
dp= 100-1000	2,1	2,6	0,499	0,600
dp= 1000-2000	0,4	0,5	0,015	0,018
dp= 2000-5000	1,5	1,9	0,028	0,034
dp= 5000-10000	4,3	5,1	0,031	0,038
dp= 10000-20000	6,6	7,9	0,021	0,025
dp= 20000-130000	62,9	75,8	0,047	0,057

Bestimmungsmethoden:

- BET – Oberfläche : N₂ – Adsorption bei –196°C (Einpunktmethode)
- Wahre Dichte (Stoffdichte) : Volumenbestimmung in He (Vergleichspyknometer)
- Scheinbare Dichte : Bestimmung des Hüllenvolumens in Hg
- Porenverteilung : Hg-Penetration

Anhang

Druck / bar	Höhe / mm	Korr. Höhe / mm	Korr. Volumen / mm ³	Porendurchmesser / Å	Vpmax-Vp / mm ³ /g	D(Vp)/d (Porend.) / mm ³ /gÅ	Oberfl. / m ² /g
1,03	0	0	0	124906	448,08	0	0
1,5	0,25	0,25	1,76	97521,16	439,6	0	0,003
1,9	0,55	0,55	3,87	77135,03	429,36	1E-3	0,008
2,1	0,8	0,8	5,64	69837,89	420,83	1E-3	0,013
2,5	1,1	1,1	7,76	58707,72	410,59	1E-3	0,019
3,3	1,35	1,35	9,52	44517,93	402,08	1E-3	0,026
4,7	1,65	1,65	11,63	31277,87	391,88	1E-3	0,036
9,1	1,9	1,89	13,36	16163,35	383,49	1E-3	0,051
39,7	2,2	2,16	15,26	3706,26	374,31	1E-3	0,099
166,9	2,45	2,22	15,68	881,65	372,32	1E-3	0,142
474,3	2,75	2,25	15,89	310,25	371,3	0,002	0,202
732,3	3	2,25	15,89	200,94	371,3	0	0,202
1006,3	3,3	2,25	15,89	146,23	371,3	0	0,202
1210,3	3,55	2,25	15,89	121,58	371,3	0	0,202
1470,3	3,85	2,25	15,92	100,08	371,13	0,008	0,267
1658,3	4,1	2,37	16,76	88,74	367,07	0,357	1,95
1860,3	4,4	2,53	17,88	79,1	361,67	0,56	4,48
1952,3	4,65	2,73	19,31	75,37	354,78	1,85	7,951
2022,3	4,95	2,98	21,06	72,76	346,31	3,247	12,392
2048,3	5,2	3,21	22,71	71,84	338,3	8,67	16,672
2070,3	5,5	3,5	24,74	71,08	328,5	12,834	21,968
2086,3	5,75	3,74	26,42	70,53	320,4	14,862	26,382
2100,3	6,05	4,03	28,45	70,06	310,56	20,935	31,779
2108,3	6,3	4,27	30,17	69,8	302,25	31,253	36,362
2120,3	6,6	4,56	32,22	69,4	292,35	25,064	41,851
2128,3	6,85	4,8	33,96	69,14	283,95	32,196	46,527
2140,3	7,15	5,1	36,04	68,75	273,9	25,926	52,151
2148,3	7,4	5,34	37,78	68,5	265,5	32,847	56,875
2158,3	7,7	5,64	39,86	68,18	255,41	31,773	62,566
2168,3	7,95	5,88	41,6	67,86	247,04	26,636	67,315
2174,3	8,2	6,13	43,34	67,68	238,6	45,085	72,119
2176,3	8,5	6,43	45,46	67,62	228,38	164,269	77,944
2186,3	8,75	6,68	47,19	67,31	220,01	27,081	82,734
2194,3	9,05	6,97	49,28	67,06	209,89	41,233	88,546
2204,3	9,3	7,22	51,02	66,76	201,51	27,53	93,378
2212,3	9,6	7,51	53,1	66,51	191,45	41,681	99,204
2222,3	9,85	7,75	54,81	66,22	183,16	27,719	104,03
2232,3	10,15	8,05	56,88	65,92	173,15	33,729	109,87
2242,3	10,4	8,29	58,6	65,63	164,86	28,224	114,736
2250,3	10,7	8,58	60,68	65,39	154,8	43,093	120,655
2262,3	10,95	8,83	62,39	65,05	146,56	23,781	125,533
2272,3	11,25	9,12	64,46	64,76	136,51	35,089	131,498
2282,3	11,5	9,36	66,19	64,48	128,18	29,379	136,477
2296,3	11,8	9,66	68,25	64,08	118,21	25,345	142,455
2308,3	12,05	9,9	69,97	63,75	109,92	24,899	147,463
2324,3	12,35	10,19	72,02	63,31	100	22,609	153,488
2340,3	12,6	10,43	73,7	62,88	91,85	18,815	158,468
2360,3	12,9	10,71	75,71	62,34	82,15	18,21	164,446
2378,3	13,15	10,95	77,38	61,87	74,1	17,059	169,445
2402,3	13,45	11,23	79,36	61,25	64,51	15,519	175,457
2430,3	13,7	11,45	80,97	60,55	56,74	11,017	180,386
2466,3	14	11,72	82,86	59,66	47,62	10,314	186,238
2508,3	14,25	11,94	84,43	58,67	40	7,629	191,213
2570,3	14,55	12,21	86,29	57,25	31,04	6,33	197,176
2636,3	14,8	12,4	87,68	55,82	24,31	4,698	201,77
2744,3	15,1	12,61	89,13	53,62	17,3	3,189	206,712
2862,3	15,35	12,75	90,14	51,41	12,4	2,219	210,339
3064,3	15,65	12,93	91,43	48,02	6,18	1,835	215,182
3268,3	15,9	13,04	92,19	45,02	2,52	1,222	218,233
3590,3	16,2	13,11	92,64	40,99	0,34	0,54	220,198
3924,3	16,45	13,12	92,71	37,5	0	0,096	220,531

Anhang

Probenbezeichnung :	Al ₂ O ₃ (923)	Probengewichte zu den einzelnen Messungen :	
Vorbehandlung :	100°C/0,1mbar/16h	spez. Oberfläche :	0,1882 g
		Wahre Dichte :	10,2461 g
		Porenverteilung :	0,2089 g

Wahre Dichte (He) :	3,223	g/cm ³	
Scheinbare Dichte bei 13 µm (Hg) :	1,150	g/cm ³	
Ges. Porenvolumen (2Å - 13µm) :	586,4	mm ³ /g	
Hg-Porenvolumen (36.8Å - 13µm) :	468,6	mm ³ /g	
Feinporenvolumen (2Å - 36.8Å) :	117,8	mm ³ /g	
Spez. Ges.Oberfläche N ₂ (BET) :	194,30	m ² /g	223,48 m ² /cm ³
Spez. Ges. Hg-Porenoberfläche :	188,3	m ² /g	216,6 m ² /cm ³
Porosität für Porendurchm. < 13µm :	67,4	%	
Mittl. Porendurchmesser :	120,7	Å	

Porenverteilung: Größenklassen [Å]	Integriertes Porenvolumen		Spez. Hg-Poren-Oberfläche	
	massenbezogen [mm ³ /g]	volumenbezogen [mm ³ /cm ³]	massenbezogen [m ² /g]	volumenbezogen [m ² /cm ³]
dp< 36,8	117,8	135,5		
dp= 36,8-100	354,9	408,3	188,059	216,302
dp= 100-1000	0,0	0,0	0,000	0,000
dp= 1000-2000	0,0	0,0	0,000	0,000
dp= 2000-5000	8,1	9,3	0,077	0,089
dp= 5000-10000	9,7	11,1	0,059	0,068
dp= 10000-20000	9,9	11,4	0,030	0,035
dp= 20000-130000	86,0	98,9	0,062	0,072

Bestimmungsmethoden:

- BET – Oberfläche : N₂ – Adsorption bei –196°C (Einpunktmethode)
- Wahre Dichte (Stoffdichte) : Volumenbestimmung in He (Vergleichspyknometer)
- Scheinbare Dichte : Bestimmung des Hüllenvolumens in Hg
- Porenverteilung : Hg-Penetration

Anhang

Druck / bar	Höhe / mm	Korr. Höhe / mm	Korr. Volumen / mm ³	Porendurchmesser / Å	Vpmax-Vp / mm ³ /g	D(Vp)/d (Porend.) / mm ³ /gÅ	Oberfl. / m ² /g
1,03	0	0	0	124413,6	468,58	0	0
1,5	0,3	0,3	2,11	97530,14	458,48	0	0,004
1,7	0,55	0,55	3,88	86175,87	450,03	1E-3	0,007
2,1	0,85	0,85	5,99	69846,95	439,89	1E-3	0,012
2,1	1,15	1,15	8,11	69846,95	429,74	0	0,018
2,5	1,45	1,45	10,23	58736,15	419,6	1E-3	0,024
2,7	1,7	1,7	12	54410,02	411,15	0,002	0,029
3,5	2	2	14,11	41998,95	401,02	1E-3	0,038
4,9	2,3	2,3	16,22	30013,14	390,92	1E-3	0,048
8,5	2,6	2,59	18,32	17307,6	380,89	1E-3	0,066
15,7	2,85	2,83	20,03	9371,79	372,68	1E-3	0,092
29,5	3,15	3,12	22,05	4988,04	363,01	0,002	0,152
319,7	3,45	3,36	23,74	460,28	354,95	0,002	0,229
640,3	3,75	3,36	23,74	229,81	354,95	0	0,229
1586,3	4	3,36	23,74	92,76	354,95	0	0,229
1708,3	4,3	3,36	23,74	86,14	354,95	0	0,229
1768,3	4,6	3,36	23,74	83,22	354,95	0	0,229
1794,3	4,85	3,36	23,74	82,01	354,95	0	0,229
1816,3	5,15	3,36	23,74	81,02	354,95	0	0,229
1830,3	5,45	3,6	25,48	80,4	346,61	13,453	4,218
1842,3	5,75	3,9	27,54	79,87	336,77	18,799	8,958
1850,3	6	4,14	29,26	79,53	328,51	23,907	12,954
1858,3	6,3	4,43	31,34	79,19	318,57	29,054	17,791
1868,3	6,6	4,73	33,4	78,76	308,67	23,351	22,627
1876,3	6,9	5,02	35,49	78,43	298,68	29,757	27,533
1882,3	7,15	5,27	37,24	78,18	290,32	33,441	31,65
1890,3	7,45	5,56	39,33	77,85	280,3	30,285	36,605
1896,3	7,75	5,86	41,43	77,6	270,25	40,81	41,592
1902,3	8,05	6,16	43,53	77,35	260,2	41,077	46,598
1908,3	8,3	6,41	45,28	77,11	251,84	34,372	50,775
1916,3	8,6	6,7	47,37	76,79	241,82	31,122	55,796
1922,3	8,9	7	49,47	76,55	231,77	41,946	60,852
1926,3	9,15	7,25	51,22	76,39	223,38	52,801	65,086
1934,3	9,45	7,54	53,32	76,07	213,36	31,71	70,155
1942,3	9,75	7,84	55,41	75,76	203,34	31,978	75,246
1948,3	10,05	8,14	57,51	75,53	193,29	43,084	80,371
1956,3	10,3	8,38	59,24	75,22	184,98	26,89	84,621
1962,3	10,6	8,68	61,33	74,99	175	43,433	89,749
1970,3	10,9	8,97	63,4	74,68	165,06	32,634	94,871
1978,3	11,2	9,26	65,48	74,38	155,13	32,895	100,013
1986,3	11,45	9,51	67,2	74,08	146,88	27,515	104,297
1996,3	11,75	9,8	69,27	73,71	137	26,628	109,454
2004,3	12,05	10,09	71,34	73,42	127,07	33,767	114,665
2014,3	12,35	10,39	73,42	73,05	117,13	27,279	119,906
2026,3	12,6	10,63	75,13	72,62	108,91	18,992	124,26
2038,3	12,9	10,92	77,2	72,19	99	23,174	129,538
2056,3	13,2	11,21	79,25	71,56	89,22	15,486	134,792
2070,3	13,45	11,45	80,96	71,08	81,04	16,894	139,214
2090,3	13,75	11,74	82,96	70,4	71,44	14,117	144,451
2116,3	14,05	12,01	84,93	69,53	62,04	10,873	149,634
2148,3	14,35	12,3	86,92	68,5	52,47	9,235	154,983
2178,3	14,6	12,53	88,59	67,55	44,51	8,445	159,503
2230,3	14,9	12,8	90,49	65,98	35,4	5,779	164,767
2294,3	15,2	13,06	92,31	64,14	26,68	4,742	169,947
2390,3	15,5	13,29	93,94	61,56	18,88	3,026	174,737
2510,3	15,75	13,45	95,05	58,62	13,57	1,804	178,156
2690,3	16,05	13,61	96,21	54,7	8	1,421	181,949
2928,3	16,35	13,72	96,96	50,25	4,44	0,8	184,594
3234,3	16,65	13,82	97,67	45,5	1,02	0,72	187,366
3538,3	16,9	13,85	97,89	41,59	0	0,261	188,288
3980,3	17,2	13,85	97,89	36,97	0	0	188,288

Anhang

Probenbezeichnung :	Al ₂ O ₃ (1023)	Probengewichte zu den einzelnen Messungen :	
Vorbehandlung :	100°C/0,1mbar/16h	spez. Oberfläche :	0,1801 g
		Wahre Dichte :	10,0498 g
		Porenverteilung :	0,2105 g

Wahre Dichte (He) :	3,197 g/cm ³	
Scheinbare Dichte bei 13 µm (Hg) :	1,162 g/cm ³	
Ges. Porenvolumen (2Å - 13µm) :	614,9 mm ³ /g	
Hg-Porenvolumen (36.8Å - 13µm) :	503,7 mm ³ /g	
Feinporenvolumen (2Å - 36.8Å) :	111,2 mm ³ /g	
Spez. Ges.Oberfläche N ₂ (BET) :	179,30 m ² /g	208,32 m ² /cm ³
Spez. Ges. Hg-Porenoberfläche :	183,7 m ² /g	213,4 m ² /cm ³
Porosität für Porendurchm. < 13µm :	71,4 %	
Mittl. Porendurchmesser :	137,2 Å	

Porenverteilung: Größenklassen [Å]	Integriertes Porenvolumen		Spez. Hg-Poren-Oberfläche	
	massenbezogen [mm ³ /g]	volumenbezogen [mm ³ /cm ³]	massenbezogen [m ² /g]	volumenbezogen [m ² /cm ³]
dp< 36,8	111,2	129,2		
dp= 36,8-100	379,3	440,7	183,083	212,716
dp= 100-1000	4,3	5,0	0,315	0,366
dp= 1000-2000	2,2	2,5	0,066	0,077
dp= 2000-5000	4,9	5,7	0,072	0,083
dp= 5000-10000	6,1	7,1	0,039	0,045
dp= 10000-20000	9,8	11,4	0,029	0,034
dp= 20000-130000	97,1	112,8	0,079	0,092

Bestimmungsmethoden:

- BET – Oberfläche : N₂ – Adsorption bei –196°C (Einpunktmethode)
- Wahre Dichte (Stoffdichte) : Volumenbestimmung in He (Vergleichspyknometer)
- Scheinbare Dichte : Bestimmung des Hüllenvolumens in Hg
- Porenverteilung : Hg-Penetration

Anhang

Druck / bar	Höhe / mm	Korr. Höhe / mm	Korr. Volumen / mm ³	Porendurchmesser / Å	Vpmax-Vp / mm ³ /g	D(Vp)/d (Porend.) / mm ³ /gÅ	Oberfl. / m ² /g
1,04	0	0	0	123854,9	503,73	0	0
1,5	0,3	0,3	2,11	97538,69	493,7	0	0,004
1,9	0,6	0,6	4,23	77135,12	483,64	0	0,009
2,3	0,9	0,9	6,35	63794,73	473,58	1E-3	0,014
2,5	1,2	1,2	8,46	58720,37	463,52	0,002	0,02
2,7	1,55	1,55	10,94	54391,05	451,77	0,003	0,029
3,3	1,85	1,85	13,05	44536,06	441,72	1E-3	0,037
3,5	2,15	2,15	15,17	41997,32	431,65	0,004	0,046
4,5	2,45	2,45	17,29	32682,2	421,61	1E-3	0,056
6,1	2,75	2,74	19,39	24116,44	411,59	1E-3	0,07
10,1	3,05	3,04	21,49	14568,1	401,65	1E-3	0,091
25,5	3,35	3,32	23,5	5770,58	392,1	1E-3	0,135
89,7	3,65	3,54	25	1640,48	384,96	0,002	0,238
230,1	3,95	3,64	25,74	639,51	381,42	0,004	0,406
430,3	4,25	3,69	26,09	341,97	379,8	0,005	0,54
738,3	4,55	3,71	26,19	199,31	379,3	0,004	0,6
1222,3	4,9	3,71	26,19	120,39	379,3	0	0,6
1438,3	5,2	3,71	26,19	102,31	379,3	0	0,6
1574,3	5,5	3,83	27,08	93,47	375,09	0,476	2,317
1624,3	5,8	4,1	28,97	90,59	366,1	3,126	6,113
1654,3	6,1	4,38	30,94	88,95	356,75	5,692	10,139
1670,3	6,4	4,66	32,96	88,1	347,14	11,276	14,328
1680,3	6,7	4,95	35,02	87,57	337,36	18,661	18,626
1692,3	7	5,24	37,07	86,95	327,62	15,684	22,931
1700,3	7,3	5,54	39,15	86,54	317,72	24,196	27,33
1706,3	7,65	5,89	41,6	86,24	306,1	38,187	32,518
1712,3	7,95	6,18	43,69	85,94	296,16	32,9	36,974
1722,3	8,25	6,47	45,77	85,44	286,3	19,75	41,411
1726,3	8,55	6,77	47,87	85,24	276,32	50,443	45,924
1734,3	8,85	7,07	49,95	84,85	266,42	25,175	50,413
1738,3	9,15	7,36	52,05	84,65	256,44	51,148	54,959
1746,3	9,45	7,66	54,14	84,26	246,54	25,526	59,481
1752,3	9,75	7,95	56,23	83,98	236,6	34,458	64,038
1758,3	10,05	8,25	58,32	83,69	226,65	34,716	68,614
1764,3	10,35	8,55	60,42	83,41	216,7	34,959	73,208
1772,3	10,7	8,89	62,86	83,03	205,12	30,772	78,577
1778,3	11	9,19	64,95	82,75	195,17	35,517	83,204
1784,3	11,3	9,48	67,04	82,47	185,22	35,751	87,85
1792,3	11,6	9,78	69,13	82,1	175,32	26,91	92,495
1800,3	11,9	10,07	71,22	81,74	165,41	27,155	97,157
1806,3	12,2	10,37	73,31	81,47	155,46	36,64	101,858
1816,3	12,5	10,66	75,39	81,02	145,6	21,993	106,544
1826,3	12,8	10,96	77,45	80,57	135,78	22,146	111,234
1834,3	13,1	11,25	79,53	80,22	125,91	28,091	115,97
1846,3	13,4	11,54	81,59	79,7	116,14	18,739	120,684
1862,3	13,75	11,88	83,98	79,02	104,79	16,571	126,2
1876,3	14,05	12,17	86,03	78,43	95,02	16,563	130,984
1892,3	14,35	12,46	88,1	77,76	85,21	14,794	135,831
1912,3	14,65	12,75	90,15	76,95	75,47	11,981	140,693
1934,3	14,95	13,04	92,19	76,08	65,76	11,096	145,59
1958,3	15,25	13,33	94,22	75,14	56,12	10,334	150,512
1998,3	15,55	13,6	96,11	73,64	47,12	5,983	155,184
2040,3	15,85	13,87	98,05	72,12	37,94	6,057	160,046
2106,3	16,15	14,12	99,83	69,86	29,48	3,746	164,65
2198,3	16,45	14,37	101,6	66,94	21,09	2,87	169,402
2358,3	16,8	14,62	103,31	62,4	12,94	1,794	174,274
2554,3	17,1	14,77	104,42	57,61	7,69	1,096	177,681
2814,3	17,4	14,84	104,9	52,29	5,39	0,432	179,28
3126,3	17,7	14,95	105,66	47,07	1,8	0,689	182,091
3488,3	18	14,98	105,92	42,18	0,55	0,256	183,176
3944,3	18,3	15	106,03	37,31	0	0,113	183,684

Anhang

Probenbezeichnung :	Al ₂ O ₃ (1123)	Probengewichte zu den einzelnen Messungen :	
Vorbehandlung :	100°C/0,1mbar/16h	spez. Oberfläche :	0,1883 g
		Wahre Dichte :	11,8463 g
		Porenverteilung :	0,2293 g

Wahre Dichte (He) :	3,246 g/cm ³	
Scheinbare Dichte bei 13 µm (Hg) :	1,136 g/cm ³	
Ges. Porenvolumen (2Å - 13µm) :	604,6 mm ³ /g	
Hg-Porenvolumen (36.8Å - 13µm) :	508,8 mm ³ /g	
Feinporenvolumen (2Å - 36.8Å) :	95,8 mm ³ /g	
Spez. Ges.Oberfläche N ₂ (BET) :	143,60 m ² /g	163,07 m ² /cm ³
Spez. Ges. Hg-Porenoberfläche :	169,3 m ² /g	192,2 m ² /cm ³
Porosität für Porendurchm. < 13µm :	68,7 %	
Mittl. Porendurchmesser :	168,4 Å	

Porenverteilung: Größenklassen [Å]	Integriertes Porenvolumen		Spez. Hg-Poren-Oberfläche	
	massenbezogen [mm ³ /g]	volumenbezogen [mm ³ /cm ³]	massenbezogen [m ² /g]	volumenbezogen [m ² /cm ³]
dp< 36,8	95,8	108,8		
dp= 36,8-100	362,1	411,2	155,173	176,215
dp= 100-1000	42,3	48,0	13,870	15,751
dp= 1000-2000	0,5	0,5	0,016	0,018
dp= 2000-5000	4,6	5,3	0,065	0,074
dp= 5000-10000	5,7	6,5	0,035	0,040
dp= 10000-20000	9,0	10,2	0,026	0,030
dp= 20000-130000	84,5	96,0	0,066	0,075

Bestimmungsmethoden:

- BET – Oberfläche : N₂ – Adsorption bei –196°C (Einpunktmethode)
- Wahre Dichte (Stoffdichte) : Volumenbestimmung in He (Vergleichspyknometer)
- Scheinbare Dichte : Bestimmung des Hüllenvolumens in Hg
- Porenverteilung : Hg-Penetration

Anhang

Druck / bar	Höhe / mm	Korr. Höhe / mm	Korr. Volumen / mm ³	Porendurchmesser / Å	Vpmax-Vp / mm ³ /g	D(Vp)/d (Porend.) / mm ³ /gÅ	Oberfl. / m ² /g
1,01	0	0	0	126047,7	508,76	0	0
1,9	0,35	0,35	2,46	77108,05	498,03	0	0,005
2,1	0,65	0,65	4,58	69806,9	488,78	1E-3	0,01
2,1	1	1	7,05	69806,9	478	0	0,016
2,5	1,3	1,3	9,17	58726,72	468,76	1E-3	0,022
2,7	1,65	1,65	11,64	54401,91	457,98	0,002	0,029
3,1	2	2	14,11	47409,73	447,2	0,002	0,037
3,9	2,3	2,3	16,23	37701,9	437,98	1E-3	0,046
6,3	2,65	2,64	18,69	23350,06	427,26	1E-3	0,06
11,5	2,95	2,94	20,77	12794,42	418,18	1E-3	0,081
37,1	3,3	3,26	23,06	3966,29	408,19	1E-3	0,14
175,7	3,65	3,4	24,03	837,51	403,98	1E-3	0,226
366,9	3,95	3,47	24,52	401,06	401,82	0,005	0,386
630,3	4,3	3,5	24,74	233,46	400,84	0,006	0,536
848,3	4,6	3,58	25,33	173,47	398,31	0,042	1,052
1102,3	4,95	3,68	26,01	133,49	395,34	0,074	1,816
1322,3	5,3	3,84	27,12	111,28	390,5	0,218	3,409
1406,3	5,6	4,07	28,76	104,64	383,35	1,075	5,998
1448,3	5,95	4,38	30,96	101,6	373,75	3,165	9,606
1466,3	6,25	4,66	32,95	100,36	365,05	6,974	12,934
1480,3	6,6	5	35,36	99,41	354,53	11,089	17,002
1490,3	6,95	5,35	37,8	98,74	343,93	15,891	21,13
1496,3	7,25	5,64	39,89	98,34	334,79	23,075	24,707
1504,3	7,6	5,99	42,33	97,82	324,16	20,34	28,889
1508,3	7,9	6,29	44,43	97,56	314,98	35,359	32,51
1514,3	8,25	6,63	46,88	97,17	304,31	27,623	36,738
1518,3	8,6	6,98	49,34	96,92	293,6	41,852	40,995
1522,3	8,9	7,28	51,44	96,66	284,42	36,028	44,653
1528,3	9,25	7,62	53,89	96,28	273,75	28,133	48,922
1532,3	9,55	7,92	55,99	96,03	264,6	36,412	52,594
1536,3	9,9	8,27	58,44	95,78	253,91	42,757	56,893
1542,3	10,25	8,61	60,88	95,41	243,27	28,551	61,185
1546,3	10,55	8,91	62,97	95,16	234,13	37,059	64,886
1550,3	10,9	9,26	65,42	94,92	223,44	43,528	69,223
1556,3	11,2	9,55	67,51	94,55	214,35	24,859	72,925
1560,3	11,55	9,9	69,96	94,31	203,66	44,094	77,289
1566,3	11,9	10,24	72,4	93,95	193,02	29,447	81,645
1570,3	12,2	10,54	74,49	93,71	183,88	38,219	85,404
1574,3	12,55	10,89	76,95	93,47	173,19	44,9	89,808
1582,3	12,85	11,18	79,02	93	164,12	19,192	93,561
1588,3	13,2	11,53	81,47	92,65	153,45	30,389	97,993
1594,3	13,55	11,87	83,92	92,3	142,77	30,614	102,443
1600,3	13,85	12,17	86,01	91,95	133,64	26,396	106,266
1610,3	14,2	12,51	88,44	91,38	123,04	18,557	110,725
1616,3	14,5	12,81	90,54	91,04	113,91	26,922	114,586
1628,3	14,85	13,15	92,96	90,37	103,35	15,737	119,076
1638,3	15,2	13,49	95,39	89,82	92,76	19,21	123,612
1650,3	15,5	13,79	97,44	89,17	83,79	13,726	127,479
1668,3	15,85	14,12	99,81	88,21	73,49	10,716	131,965
1684,3	16,15	14,41	101,83	87,37	64,66	10,528	135,841
1710,3	16,5	14,74	104,18	86,04	54,44	7,699	140,393
1750,3	16,85	15,06	106,46	84,07	44,46	5,076	144,92
1792,3	17,15	15,34	108,4	82,1	36,02	4,282	148,842
1866,3	17,5	15,63	110,5	78,85	26,85	2,816	153,247
1978,3	17,8	15,87	112,17	74,38	19,56	1,633	156,931
2154,3	18,15	16,1	113,81	68,31	12,44	1,173	160,799
2408,3	18,5	16,28	115,09	61,1	6,84	0,778	164,165
2672,3	18,8	16,38	115,81	55,07	3,71	0,519	166,256
3054,3	19,15	16,45	116,31	48,18	1,54	0,315	167,934
3412,3	19,45	16,5	116,61	43,12	0,2	0,265	169,066
3894,3	19,8	16,5	116,66	37,79	0	0,037	169,251

Anhang

Probenbezeichnung :	Al ₂ O ₃ (1223)	Probengewichte zu den einzelnen Messungen :	
Vorbehandlung :	100°C/0,1mbar/16h	spez. Oberfläche :	0,2045 g
		Wahre Dichte :	10,8120 g
		Porenverteilung :	0,2748 g

Wahre Dichte (He) :	3,478	g/cm ³	
Scheinbare Dichte bei 13 µm (Hg) :	1,281	g/cm ³	
Ges. Porenvolumen (2Å - 13µm) :	517,1	mm ³ /g	
Hg-Porenvolumen (36.8Å - 13µm) :	445,3	mm ³ /g	
Feinporenvolumen (2Å - 36.8Å) :	71,9	mm ³ /g	
Spez. Ges.Oberfläche N ₂ (BET) :	133,70	m ² /g	171,26 m ² /cm ³
Spez. Ges. Hg-Porenoberfläche :	145,3	m ² /g	186,2 m ² /cm ³
Porosität für Porendurchm. < 13µm :	66,2	%	
Mittl. Porendurchmesser :	154,7	Å	

Porenverteilung: Größenklassen [Å]	Integriertes Porenvolumen		Spez. Hg-Poren-Oberfläche	
	massenbezogen [mm ³ /g]	volumenbezogen [mm ³ /cm ³]	massenbezogen [m ² /g]	volumenbezogen [m ² /cm ³]
dp< 36,8	71,9	92,0		
dp= 36,8-100	304,8	390,4	131,719	168,721
dp= 100-1000	44,5	57,0	13,307	17,045
dp= 1000-2000	3,4	4,3	0,099	0,127
dp= 2000-5000	5,9	7,6	0,087	0,111
dp= 5000-10000	6,0	7,7	0,037	0,048
dp= 10000-20000	8,8	11,3	0,025	0,032
dp= 20000-130000	71,8	92,0	0,055	0,071

Bestimmungsmethoden:

- BET – Oberfläche : N₂ – Adsorption bei –196°C (Einpunktmethode)
- Wahre Dichte (Stoffdichte) : Volumenbestimmung in He (Vergleichspyknometer)
- Scheinbare Dichte : Bestimmung des Hüllenvolumens in Hg
- Porenverteilung : Hg-Penetration

Anhang

Druck / bar	Höhe / mm	Korr. Höhe / mm	Korr. Volumen / mm ³	Porendurchmesser / Å	Vpmax-Vp / mm ³ /g	D(Vp)/d (Porend.) / mm ³ /gÅ	Oberfl. / m ² /g
1,01	0	0	0	126626,2	445,26	0	0
1,7	0,35	0,35	2,46	86141,96	436,3	0	0,004
1,7	0,7	0,7	4,94	86141,96	427,3	0	0,008
2,1	1,05	1,05	7,41	69855,86	418,31	1E-3	0,012
2,5	1,4	1,4	9,88	58726,72	409,31	1E-3	0,018
2,7	1,7	1,7	12	54404,61	401,6	0,002	0,023
3,3	2,05	2,05	14,47	44539,71	392,62	1E-3	0,031
4,3	2,4	2,4	16,93	34199,32	383,64	1E-3	0,04
6,7	2,75	2,74	19,39	21957,3	374,7	1E-3	0,053
13,3	3,1	3,09	21,82	11063,33	365,87	1E-3	0,076
35,5	3,45	3,41	24,13	4145,1	357,44	1E-3	0,129
102,9	3,8	3,67	25,92	1430,05	350,93	0,002	0,252
205,5	4,15	3,87	27,34	716,07	345,77	0,007	0,477
341,7	--	4	28,26	430,64	342,42	0,012	0,716
542,3	4,8	4,1	28,98	271,35	339,8	0,016	1,001
800,3	5,15	4,19	29,61	183,87	337,5	0,026	1,387
1182,3	5,5	4,19	29,65	124,46	337,36	0,002	1,426
1368,3	5,85	4,35	30,74	107,54	333,41	0,233	2,81
1424,3	6,2	4,66	32,92	103,31	325,45	1,881	5,74
1450,3	6,55	4,98	35,2	101,46	317,16	4,479	8,871
1468,3	6,9	5,31	37,56	100,22	308,59	6,889	12,149
1478,3	7,25	5,66	39,99	99,54	299,74	13,048	15,563
1484,3	7,55	5,95	42,08	99,14	292,12	18,943	18,523
1494,3	7,9	6,3	44,51	98,47	283,28	13,332	21,977
1500,3	8,25	6,64	46,96	98,08	274,37	22,625	25,472
1506,3	8,6	6,99	49,41	97,69	265,46	22,802	28,984
1514,3	8,95	7,33	51,85	97,17	256,59	17,202	32,496
1518,3	9,3	7,68	54,3	96,92	247,65	34,923	36,046
1522,3	9,65	8,03	56,76	96,66	238,71	35,115	39,609
1528,3	10	8,38	59,21	96,28	229,8	23,475	43,173
1534,3	10,3	8,67	61,3	95,91	222,2	20,173	46,22
1540,3	10,65	9,02	63,73	95,53	213,33	23,757	49,795
1544,3	11	9,36	66,19	95,29	204,41	36,051	53,398
1550,3	11,35	9,71	68,62	94,92	195,54	24,067	57
1556,3	11,7	10,05	71,06	94,55	186,66	24,254	60,616
1564,3	12,05	10,4	73,49	94,07	177,83	18,269	64,228
1568,3	12,4	10,74	75,94	93,83	168,91	37,182	67,886
1576,3	12,75	11,09	78,37	93,35	160,08	18,548	71,528
1584,3	13,1	11,43	80,8	92,88	151,21	18,808	75,199
1590,3	13,4	11,73	82,9	92,53	143,59	21,747	78,368
1596,3	13,75	12,07	85,35	92,18	134,69	25,61	82,088
1604,3	14,1	12,42	87,78	91,72	125,81	19,308	85,814
1614,3	14,45	12,76	90,21	91,16	116,97	15,563	89,548
1624,3	14,8	13,11	92,64	90,59	108,13	15,758	93,3
1634,3	15,15	13,45	95,07	90,04	99,29	15,952	97,078
1648,3	15,5	13,79	97,48	89,28	90,54	11,438	100,844
1660,3	15,85	14,13	99,88	88,63	81,8	13,54	104,631
1674,3	16,2	14,47	102,27	87,89	73,11	11,729	108,431
1688,3	16,5	14,76	104,3	87,16	65,71	10,161	111,696
1710,3	16,85	15,09	106,67	86,04	57,08	7,691	115,536
1732,3	17,2	15,43	109,04	84,95	48,45	7,9	119,431
1766,3	17,55	15,75	111,36	83,31	40,01	5,162	123,302
1808,3	17,9	16,08	113,65	81,38	31,68	4,304	127,207
1872,3	18,25	16,38	115,8	78,59	23,88	2,805	130,973
1980,3	18,6	16,67	117,84	74,31	16,44	1,735	134,735
2178,3	18,95	16,89	119,4	67,55	10,75	0,843	137,838
2404,3	19,25	17,04	120,44	61,2	6,97	0,595	140,107
2710,3	19,6	17,16	121,26	54,29	3,98	0,433	142,108
3066,3	19,95	17,25	121,93	47,99	1,56	0,384	143,977
3470,3	20,3	17,31	122,36	42,4	0	0,279	145,33
3984,3	20,65	17,31	122,36	36,93	0	0	145,33

Anhang

Probenbezeichnung :	Al ₂ O ₃ (1323II)	Probengewichte zu den einzelnen Messungen :	
Vorbehandlung :	100°C/0,1mbar/16h	spez. Oberfläche :	0,1784 g
		Wahre Dichte :	10,5011 g
		Porenverteilung :	0,2272 g

Wahre Dichte (He) :	3,737 g/cm ³	
Scheinbare Dichte bei 13 µm (Hg) :	1,600 g/cm ³	
Ges. Porenvolumen (2Å - 13µm) :	357,3 mm ³ /g	
Hg-Porenvolumen (36.8Å - 13µm) :	317,8 mm ³ /g	
Feinporenvolumen (2Å - 36.8Å) :	39,5 mm ³ /g	
Spez. Ges.Oberfläche N ₂ (BET) :	99,9 m ² /g	159,86 m ² /cm ³
Spez. Ges. Hg-Porenoberfläche :	115,3 m ² /g	184,4 m ² /cm ³
Porosität für Porendurchm. < 13µm :	57,2 %	
Mittl. Porendurchmesser :	143,1 Å	

Porenverteilung: Größenklassen [Å]	Integriertes Porenvolumen		Spez. Hg-Poren-Oberfläche	
	massenbezogen [mm ³ /g]	volumenbezogen [mm ³ /cm ³]	massenbezogen [m ² /g]	volumenbezogen [m ² /cm ³]
dp< 36,8	39,5	63,2		
dp= 36,8-100	97,1	155,4	45,514	72,833
dp= 100-1000	191,5	306,5	69,684	111,510
dp= 1000-2000	0,0	0,0	0,000	0,000
dp= 2000-5000	0,9	1,4	0,013	0,020
dp= 5000-10000	1,1	1,7	0,011	0,017
dp= 10000-20000	2,7	4,3	0,013	0,020
dp= 20000-130000	24,6	39,4	0,020	0,032

Bestimmungsmethoden:

- BET – Oberfläche : N₂ – Adsorption bei –196°C (Einpunktmethode)
- Wahre Dichte (Stoffdichte) : Volumenbestimmung in He (Vergleichspyknometer)
- Scheinbare Dichte : Bestimmung des Hüllenvolumens in Hg
- Porenverteilung : Hg-Penetration

Anhang

Druck / bar	Höhe / mm	Korr. Höhe / mm	Korr. Volumen / mm ³	Porendurchmesser / Å	Vpmax-Vp / mm ³ /g	D(Vp)/d (Porend.) / mm ³ /gÅ	Oberfl. / m ² /g
1,03	0	0	0	124271,3	317,85	0	0
1,9	0,25	0,25	1,75	77104,78	310,13	0	0,003
2,5	0,45	0,45	3,16	58674,46	303,93	0	0,007
4,9	0,7	0,69	4,91	29986,35	296,22	0	0,014
22,3	0,9	0,88	6,2	6596,67	290,56	0	0,033
169,7	1,15	0,94	6,64	867,09	288,64	0	0,056
308,1	1,35	0,95	6,72	477,6	288,25	1E-3	0,082
580,3	1,6	0,95	6,72	253,57	288,25	0	0,082
808,3	1,8	0,95	6,72	182,05	288,25	0	0,082
1068,3	2,05	0,95	6,72	137,74	288,25	0	0,082
1230,3	2,25	0,95	6,72	119,6	288,25	0	0,082
1286,3	2,5	1,05	7,42	114,4	285,19	0,589	1,114
1308,3	2,7	1,23	8,72	112,47	279,46	2,979	3,071
1326,3	2,95	1,47	10,39	110,95	272,1	4,821	5,615
1334,3	3,15	1,66	11,76	110,28	266,1	9,021	7,709
1344,3	3,4	1,9	13,46	109,46	258,6	9,143	10,341
1350,3	3,6	2,1	14,84	108,98	252,54	12,453	12,48
1356,3	3,85	2,34	16,57	108,49	244,93	15,789	15,18
1362,3	4,05	2,54	17,94	108,02	238,87	12,674	17,338
1368,3	4,3	2,78	19,67	107,54	231,26	16,073	20,061
1372,3	4,5	2,98	21,06	107,23	225,14	19,547	22,26
1376,3	4,75	3,23	22,81	106,92	217,45	24,667	25,03
1380,3	4,95	3,42	24,2	106,61	211,32	19,79	27,244
1386,3	5,2	3,67	25,94	106,15	203,68	16,564	30,015
1390,3	5,4	3,87	27,33	105,84	197,55	20,078	32,246
1394,3	5,65	4,11	29,08	105,54	189,86	25,318	35,049
1396,3	5,85	4,31	30,48	105,39	183,68	40,862	37,309
1402,3	6,1	4,56	32,22	104,94	176,04	16,95	40,114
1406,3	6,3	4,75	33,61	104,64	169,91	20,543	42,368
1410,3	6,55	5	35,36	104,34	162,22	25,908	45,206
1416,3	6,8	5,25	37,09	103,9	154,58	17,288	48,037
1422,3	7	5,44	38,48	103,46	148,5	13,885	50,3
1426,3	7,25	5,69	40,22	103,17	140,82	26,459	53,164
1430,3	7,45	5,89	41,6	102,88	134,73	21,101	55,443
1438,3	7,7	6,13	43,31	102,31	127,22	13,123	58,266
1444,3	7,9	6,32	44,68	101,88	121,2	14,167	60,54
1452,3	8,15	6,56	46,38	101,32	113,69	13,382	63,39
1458,3	8,35	6,76	47,75	100,91	107,67	14,443	65,687
1468,3	8,6	7	49,46	100,22	100,16	10,936	68,57
1478,3	8,8	7,19	50,83	99,54	94,13	8,894	70,898
1490,3	9,05	7,43	52,54	98,74	86,58	9,415	73,835
1502,3	9,25	7,63	53,9	97,95	80,59	7,595	76,187
1520,3	9,5	7,86	55,59	96,79	73,16	6,407	79,13
1536,3	9,7	8,05	56,92	95,78	67,3	5,818	81,481
1562,3	9,95	8,28	58,54	94,19	60,2	4,455	84,369
1588,3	10,15	8,46	59,81	92,65	54,59	3,639	86,686
1632,3	10,4	8,68	61,38	90,15	47,67	2,768	89,609
1670,3	10,6	8,85	62,58	88,1	42,4	2,571	91,895
1734,3	10,85	9,06	64,02	84,85	36,07	1,947	94,728
1802,3	11,05	9,21	65,13	81,65	31,2	1,521	96,991
1884,3	11,3	9,41	66,49	78,09	25,19	1,691	99,902
1968,3	11,5	9,56	67,58	74,76	20,4	1,439	102,338
2098,3	11,75	9,72	68,7	70,13	15,49	1,06	104,972
2226,3	11,95	9,84	69,57	66,1	11,62	0,959	107,176
2406,3	12,2	9,96	70,44	61,15	7,83	0,767	109,478
2570,3	12,4	10,05	71,02	57,25	5,27	0,657	111,157
2806,3	12,65	10,09	71,34	52,44	3,87	0,291	112,141
3022,3	12,85	10,15	71,75	48,69	2,03	0,49	113,564
3294,3	13,1	10,21	72,16	44,67	0,25	0,443	115,026
3572,3	13,3	10,22	72,21	41,19	0	0,071	115,253
3924,3	13,55	10,22	72,21	37,5	0	0	115,253

Anhang

Probenbezeichnung :	Al ₂ O ₃ (1323III)	Probengewichte zu den einzelnen Messungen :	
Vorbehandlung :	100°C/0,1mbar/16h	spez. Oberfläche :	0,2049 g
		Wahre Dichte :	11,9774 g
		Porenverteilung :	0,3220 g

Wahre Dichte (He) :	3,663	g/cm ³	
Scheinbare Dichte bei 13 µm (Hg) :	1,738	g/cm ³	
Ges. Porenvolumen (2Å - 13µm) :	302,3	mm ³ /g	
Hg-Porenvolumen (36.8Å - 13µm) :	269,9	mm ³ /g	
Feinporenvolumen (2Å - 36.8Å) :	32,4	mm ³ /g	
Spez. Ges.Oberfläche N ₂ (BET) :	88,8	m ² /g	154,34 m ² /cm ³
Spez. Ges. Hg-Porenoberfläche :	97,0	m ² /g	186,6 m ² /cm ³
Porosität für Porendurchm. < 13µm :	52,5	%	
Mittl. Porendurchmesser :	136,2	Å	

Porenverteilung: Größenklassen [Å]	Integriertes Porenvolumen		Spez. Hg-Poren-Oberfläche	
	massenbezogen [mm ³ /g]	volumenbezogen [mm ³ /cm ³]	massenbezogen [m ² /g]	volumenbezogen [m ² /cm ³]
dp< 36,8	32,4	56,3		
dp= 36,8-100	200,7	348,8	88,789	154,326
dp= 100-1000	23,7	41,2	8,065	14,017
dp= 1000-2000	1,4	2,5	0,038	0,067
dp= 2000-5000	2,1	3,6	0,036	0,062
dp= 5000-10000	1,7	3,0	0,014	0,024
dp= 10000-20000	2,0	3,5	0,007	0,012
dp= 20000-130000	38,2	66,5	0,026	0,046

Bestimmungsmethoden:

- BET – Oberfläche : N₂ – Adsorption bei –196°C (Einpunktmethode)
- Wahre Dichte (Stoffdichte) : Volumenbestimmung in He (Vergleichspyknometer)
- Scheinbare Dichte : Bestimmung des Hüllenvolumens in Hg
- Porenverteilung : Hg-Penetration

Anhang

Druck / bar	Höhe / mm	Korr. Höhe / mm	Korr. Volumen / mm ³	Porendurchmesser / Å	Vpmax-Vp / mm ³ /g	D(Vp)/d (Porend.) / mm ³ /gÅ	Oberfl. / m ² /g
1,01	0	0	0	127062,9	269,94	0	0
1,5	0,25	0,25	1,76	97529,71	264,48	0	0,002
1,7	0,5	0,5	3,52	86155,18	259	0	0,004
2,1	0,8	0,8	5,64	69842,27	252,42	0	0,008
2,3	1,05	1,05	7,41	63802,04	246,94	1E-3	0,011
2,7	1,3	1,3	9,17	54388,26	241,46	1E-3	0,014
4,1	1,55	1,55	10,93	35847,62	236	0	0,019
14,9	1,85	1,83	12,97	9873,14	229,66	0	0,033
77,3	2,1	2,01	14,2	1903,54	225,85	0	0,083
195,9	2,35	2,08	14,68	751,14	224,34	1E-3	0,125
347,7	2,6	2,14	15,12	423,21	222,97	0,004	0,231
530,3	2,85	2,16	15,28	277,48	222,48	0,003	0,289
754,3	3,15	2,22	15,72	195,08	221,12	0,016	0,524
1030,3	3,4	2,22	15,72	142,82	221,12	0	0,524
1252,3	3,65	2,24	15,8	117,5	220,86	0,01	0,611
1390,3	3,9	2,38	16,8	105,84	217,78	0,264	1,706
1434,3	4,15	2,59	18,31	102,59	213,06	1,452	3,461
1458,3	4,45	2,87	20,25	100,91	207,04	3,566	5,747
1470,3	4,7	3,11	21,95	100,08	201,76	6,408	7,773
1480,3	4,95	3,35	23,67	99,41	196,41	7,917	9,844
1490,3	5,2	3,59	25,4	98,74	191,06	8,025	11,928
1498,3	5,5	3,89	27,48	98,21	184,58	12,286	14,468
1508,3	5,75	4,13	29,21	97,56	179,23	8,22	16,578
1514,3	6	4,38	30,95	97,17	173,82	13,99	18,718
1520,3	6,25	4,62	32,69	96,79	168,42	14,099	20,868
1528,3	6,5	4,87	34,42	96,28	163,04	10,619	23,017
1536,3	6,8	5,16	36,5	95,78	156,59	12,852	25,606
1538,3	7,05	5,41	38,25	95,66	151,14	43,778	27,804
1544,3	7,3	5,66	39,98	95,29	145,76	14,475	29,977
1546,3	7,55	5,9	41,74	95,16	140,31	44,239	32,184
1552,3	7,8	6,15	43,47	94,8	134,93	14,623	34,369
1558,3	8,1	6,44	45,56	94,43	128,46	17,747	37,009
1566,3	8,35	6,69	47,28	93,95	123,11	11,076	39,196
1570,3	8,6	6,93	49,02	93,71	117,7	22,629	41,42
1574,3	8,85	7,18	50,76	93,47	112,28	22,749	43,652
1584,3	9,15	7,47	52,83	92,88	105,85	10,9	46,315
1588,3	9,4	7,72	54,58	92,65	100,42	23,228	48,574
1596,3	9,65	7,97	56,32	92,18	95,04	11,584	50,819
1604,3	9,9	8,21	58,05	91,72	89,67	11,7	53,075
1610,3	10,15	8,46	59,79	91,38	84,26	15,817	55,352
1622,3	10,45	8,75	61,85	90,71	77,84	9,5	58,074
1632,3	10,7	8,99	63,58	90,15	72,49	9,628	60,359
1644,3	10,95	9,24	65,29	89,49	67,17	8,082	62,643
1658,3	11,2	9,47	66,97	88,74	61,95	6,911	64,904
1676,3	11,5	9,76	68,98	87,78	55,71	6,552	67,633
1694,3	11,75	9,99	70,64	86,85	50,54	5,538	69,916
1714,3	12	10,23	72,32	85,84	45,34	5,131	72,24
1740,3	12,25	10,46	73,96	84,56	40,23	3,987	74,557
1770,3	12,5	10,69	75,6	83,12	35,16	3,536	76,89
1818,3	12,8	10,96	77,5	80,93	29,24	2,699	79,679
1872,3	13,05	11,17	78,98	78,59	24,64	1,971	81,906
1946,3	13,3	11,39	80,49	75,61	19,95	1,57	84,255
2034,3	13,55	11,58	81,82	72,34	15,83	1,261	86,415
2174,3	13,8	11,74	82,95	67,68	12,31	0,755	88,366
2372,3	14,1	11,91	84,15	62,03	8,59	0,66	90,6
2558,3	14,35	12,02	84,97	57,52	6,07	0,558	92,246
2746,3	14,6	12,11	85,61	53,58	4,06	0,511	93,648
2994,3	14,85	12,18	86,11	49,14	2,53	0,345	94,831
3310,3	15,15	12,26	86,68	44,45	0,75	0,38	96,301
3626,3	15,4	12,29	86,91	40,58	0,03	0,184	96,941
3972,3	15,65	12,3	86,92	37,04	0	0,01	96,975

B) Messwerte**A) Kinetische Untersuchungen**

Versuchsbedingungen

Metallionenkomponente	Kupfer	Nickel
Metallionenmenge $\text{Me}^{2+}(0)$ / mol	1,09888e-5	1,15228e-5
Hintergrundelektrolyt / mol/l	2e-3	2e-3
Temperatur / K	298,15	298,15
Volumen / l	0,1	0,1
Puralox- Al_2O_3 / g	0,2	0,2

t min	pH	[Cu] mol/l	[Al] mol/l
0	7,12	1,01E-04	6,49E-06
10	6,98	7,91E-05	3,79E-06
20	6,91	7,10E-05	4,02E-06
30	6,77	4,49E-05	2,10E-06
40	6,68	3,55E-05	1,81E-06
120	6,49	2,49E-05	1,57E-06
180	6,48	2,35E-05	1,46E-06
240	6,46	1,89E-05	1,43E-06
300	6,47	1,73E-05	1,53E-06
480	6,46	1,74E-05	1,38E-06
600	6,45	1,69E-05	1,27E-06
1440	6,43	1,65E-05	1,14E-06

t min	pH	[Ni] mol/l	[Al] mol/l
0	7,05	1,10E-04	3,30E-06
10	6,90	9,51E-05	2,84E-06
20	6,85	6,72E-05	2,06E-06
30	6,75	4,35E-05	1,89E-06
40	6,74	3,32E-05	1,99E-06
120	6,57	2,49E-05	1,37E-06
180	6,55	2,23E-05	1,06E-06
240	6,54	2,22E-05	1,04E-06
300	6,53	2,21E-05	1,13E-06
480	6,51	2,10E-05	9,02E-07
600	6,51	1,90E-05	1,03E-06
1440	6,48	1,83E-05	9,67E-07

B) Desorptionsmessungen

Versuchsbedingungen

Metallionenkomponente	Kupfer	Nickel
Metallionenmenge $Me^{2+}(0)$ / mol	5,4944e-6	5,7614e-6
Hintergrundelektrolyt / mol/l	2e-3	2e-3
Temperatur / K	298,15	298,15
Puralox- Al_2O_3 / g	0,2	0,2

a) Kupfermessungen

24h Equilibrierzeit

KOH mol	Säure mol	Volumen l	KNO_3 mol/l	Oxid g	F m^2/g	Cu(0) mol	pH	[Cu] mol/l
1,00E-05	5,00E-04	0,05535	0,002	0,2	168,4	5,49E-06	2,47	9,81E-05
1,00E-05	4,00E-04	0,05435	0,002	0,2	168,4	5,49E-06	2,70	9,91E-05
1,00E-05	3,00E-04	0,05335	0,002	0,2	168,4	5,49E-06	3,08	9,99E-05
1,00E-05	2,00E-04	0,05235	0,002	0,2	168,4	5,49E-06	3,57	9,90E-05
1,00E-05	1,00E-04	0,05135	0,002	0,2	168,4	5,49E-06	3,81	9,53E-05
1,00E-05	6,00E-05	0,05095	0,002	0,2	168,4	5,49E-06	3,97	8,75E-05
1,00E-05	4,00E-05	0,05075	0,002	0,2	168,4	5,49E-06	4,45	7,29E-05
1,00E-05	2,00E-05	0,05055	0,002	0,2	168,4	5,49E-06	4,88	4,74E-05
1,00E-05	1,00E-05	0,05045	0,002	0,2	168,4	5,49E-06	5,34	2,63E-05
1,00E-05	0	0,05035	0,002	0,2	168,4	5,49E-06	6,90	5,46E-07

48h Equilibrierzeit

KOH mol	Säure mol	Volumen l	KNO_3 mol/l	Oxid g	F m^2/g	Cu(0) mol	pH	[Cu] mol/l
1,00E-05	7,00E-04	0,05735	0,002	0,2	168,4	5,49E-06	2,22	9,27E-05
1,00E-05	6,00E-04	0,05635	0,002	0,2	168,4	5,49E-06	2,41	9,45E-05
1,00E-05	5,00E-04	0,05535	0,002	0,2	168,4	5,49E-06	2,61	9,58E-05
1,00E-05	4,00E-04	0,05435	0,002	0,2	168,4	5,49E-06	3,17	9,65E-05
1,00E-05	3,00E-04	0,05335	0,002	0,2	168,4	5,49E-06	3,52	9,59E-05
1,00E-05	2,00E-04	0,05235	0,002	0,2	168,4	5,49E-06	3,78	9,43E-05
1,00E-05	1,00E-04	0,05135	0,002	0,2	168,4	5,49E-06	4,12	8,74E-05
1,00E-05	0	0,05035	0,002	0,2	168,4	5,49E-06	6,35	3,04E-07

72h Equilibrierzeit

KOH mol	Säure mol	Volumen l	KNO_3 mol/l	Oxid g	F m^2/g	Cu(0) mol	pH	[Cu] mol/l
1,00E-05	7,00E-04	0,05735	0,002	0,2	168,4	5,49E-06	2,28	9,14E-05
1,00E-05	6,00E-04	0,05635	0,002	0,2	168,4	5,49E-06	2,44	9,28E-05
1,00E-05	5,00E-04	0,05535	0,002	0,2	168,4	5,49E-06	2,68	9,37E-05
1,00E-05	4,00E-04	0,05435	0,002	0,2	168,4	5,49E-06	3,20	9,42E-05
1,00E-05	3,00E-04	0,05335	0,002	0,2	168,4	5,49E-06	3,77	9,47E-05
1,00E-05	2,00E-04	0,05235	0,002	0,2	168,4	5,49E-06	3,91	9,47E-05
1,00E-05	1,00E-04	0,05135	0,002	0,2	168,4	5,49E-06	4,09	8,71E-05
1,00E-05	0	0,05035	0,002	0,2	168,4	5,49E-06	6,43	1,25E-06

Anhang

b) Nickelmessungen

24h Equilibrierzeit

KOH mol	Säure mol	Volumen l	KNO ₃ mol/l	Oxid g	F m ² /g	Cu(0) mol	pH	[Cu] mol/l
1,50E-05	1,50E-05	5,06E-02	2,00E-03	0,1	168,4	5,76E-06	4,96	1,99E-05
1,50E-05	3,50E-05	5,08E-02	2,00E-03	0,1	168,4	5,76E-06	4,30	7,26E-05
1,50E-05	5,50E-05	5,10E-02	2,00E-03	0,1	168,4	5,76E-06	4,05	8,91E-05
1,50E-05	7,50E-05	5,12E-02	2,00E-03	0,1	168,4	5,76E-06	3,72	9,98E-05
1,50E-05	1,50E-04	5,19E-02	2,00E-03	0,1	168,4	5,76E-06	3,24	1,09E-04
1,50E-05	3,00E-04	5,34E-02	2,00E-03	0,1	168,4	5,76E-06	2,48	1,07E-04

48h Equilibrierzeit

KOH mol	Säure mol	Volumen l	KNO ₃ mol/l	Oxid g	F m ² /g	Cu(0) mol	pH	[Cu] mol/l
1,50E-05	1,50E-05	5,06E-02	2,00E-03	0,1	168,4	5,76E-06	5,18	2,26E-05
1,50E-05	3,50E-05	5,08E-02	2,00E-03	0,1	168,4	5,76E-06	4,35	7,45E-05
1,50E-05	5,50E-05	5,10E-02	2,00E-03	0,1	168,4	5,76E-06	4,23	9,56E-05
1,50E-05	7,50E-05	5,12E-02	2,00E-03	0,1	168,4	5,76E-06	4,08	9,88E-05
1,50E-05	1,50E-04	5,19E-02	2,00E-03	0,1	168,4	5,76E-06	3,63	1,07E-04
1,50E-05	3,00E-04	5,34E-02	2,00E-03	0,1	168,4	5,76E-06	2,62	1,06E-04

72h Equilibrierzeit

KOH mol	Säure mol	Volumen l	KNO ₃ mol/l	Oxid g	F m ² /g	Cu(0) mol	pH	[Cu] mol/l
1,50E-05	1,50E-05	5,06E-02	2,00E-03	0,1	168,4	5,76E-06	5,15	2,65E-05
1,50E-05	3,50E-05	5,08E-02	2,00E-03	0,1	168,4	5,76E-06	4,39	8,05E-05
1,50E-05	5,50E-05	5,10E-02	2,00E-03	0,1	168,4	5,76E-06	4,19	9,03E-05
1,50E-05	7,50E-05	5,12E-02	2,00E-03	0,1	168,4	5,76E-06	4,06	9,56E-05
1,50E-05	1,50E-04	5,19E-02	2,00E-03	0,1	168,4	5,76E-06	3,76	1,05E-04
1,50E-05	3,00E-04	5,34E-02	2,00E-03	0,1	168,4	5,76E-06	2,76	1,03E-04

Anhang

C) Löslichkeit der Aluminiumoxide

Metallionenkomponente	-	
Metallionenmenge $Me^{2+}(0)$ / mol	-	
Hintergrundelektrolyt / mol/l	2e-3	
Temperatur / K	298,15	
Aluminiumoxide / g	Puralox	0,1
	823	0,1
	923	0,1
	1023	0,1
	1123	0,1
	1223	0,1
	1323(2)	0,1
	1323(3)	0,1

Aluminiumoxid 823

Säure mol	Base mol	Oxid g	Volumen l	KNO ₃ mol/l	pH	[Al] mol/l
1,00E-04	0	0,1	0,051	0,002	3,35	4,46E-04
6,00E-05	0	0,1	0,0506	0,002	3,54	2,02E-04
4,00E-05	0	0,1	0,0504	0,002	3,87	1,41E-04
3,00E-05	0	0,1	0,0503	0,002	4,06	1,03E-04
2,00E-05	0	0,1	0,0502	0,002	4,29	6,32E-05
2,00E-05	0	0,1	0,05015	0,002	4,53	4,12E-05
1,00E-05	0	0,1	0,0501	0,002	4,61	1,24E-05
5,00E-06	0	0,1	0,05005	0,002	5,02	8,00E-07
2,00E-06	0	0,1	0,05002	0,002	5,6	8,56E-07
0	0	0,1	0,05	0,002	6,23	3,59E-07
0	2,00E-06	0,1	0,05002	0,002	6,8	9,56E-07
0	4,00E-06	0,1	0,05004	0,002	7,54	1,46E-06
0	6,00E-06	0,1	0,05006	0,002	8,59	7,89E-06
0	8,00E-06	0,1	0,05008	0,002	8,96	2,64E-05
0	1,00E-05	0,1	0,0501	0,002	9,4	2,52E-05
0	1,00E-05	0,1	0,05012	0,002	9,44	3,58E-05
0	2,00E-05	0,1	0,05015	0,002	9,71	5,03E-05
0	3,00E-05	0,1	0,05025	0,002	10,03	1,16E-04
0	1,00E-04	0,1	0,051	0,002	10,98	2,37E-04

Anhang

Aluminiumoxid 923

Säure mol	Base mol	Oxid g	Volumen l	KNO ₃ mol/l	pH	[Al] mol/l
1,00E-04	0	0,1	0,051	0,002	3,43	3,23E-04
6,00E-05	0	0,1	0,0506	0,002	3,7	2,00E-04
4,00E-05	0	0,1	0,0504	0,002	3,86	1,12E-04
3,00E-05	0	0,1	0,0503	0,002	4,09	6,87E-05
2,00E-05	0	0,1	0,0502	0,002	4,2	3,29E-05
1,50E-05	0	0,1	0,05015	0,002	4,44	2,66E-05
1,00E-05	0	0,1	0,0501	0,002	4,64	8,31E-06
5,00E-06	0	0,1	0,05005	0,002	4,99	4,65E-06
2,00E-06	0	0,1	0,05002	0,002	5,46	8,65E-07
0	0	0,1	0,05	0,002	6,14	3,57E-07
0	2,00E-06	0,1	0,05002	0,002	6,63	2,51E-07
0	4,00E-06	0,1	0,05004	0,002	7,44	9,15E-07
0	6,00E-06	0,1	0,05006	0,002	8,31	2,69E-06
0	8,00E-06	0,1	0,05008	0,002	8,74	1,10E-05
0	1,00E-05	0,1	0,0501	0,002	9,26	1,23E-05
0	1,20E-05	0,1	0,05012	0,002	9,41	2,30E-05
0	1,50E-05	0,1	0,05015	0,002	9,58	2,76E-05
0	2,50E-05	0,1	0,05025	0,002	10,02	7,03E-05
0	1,00E-04	0,1	0,051	0,002	10,85	2,84E-04

Aluminiumoxid 1023

Säure mol	Base mol	Oxid g	Volumen l	KNO ₃ mol/l	pH	[Al] mol/l
1,00E-04	0	0,1	0,051	0,002	3,53	2,09E-04
6,00E-05	0	0,1	0,0506	0,002	3,9	1,65E-04
4,00E-05	0	0,1	0,0504	0,002	3,95	1,09E-04
3,00E-05	0	0,1	0,0503	0,002	4,09	6,62E-05
2,00E-05	0	0,1	0,0502	0,002	4,31	2,95E-05
2,00E-05	0	0,1	0,05015	0,002	4,47	1,84E-05
1,00E-05	0	0,1	0,0501	0,002	4,65	6,99E-06
5,00E-06	0	0,1	0,05005	0,002	5,23	6,74E-07
2,00E-06	0	0,1	0,05002	0,002	5,64	8,14E-07
0	0	0,1	0,05	0,002	6,18	9,22E-07
0	2,00E-06	0,1	0,05002	0,002	6,67	5,65E-07
0	4,00E-06	0,1	0,05004	0,002	7,29	2,17E-06
0	6,00E-06	0,1	0,05006	0,002	8,48	3,56E-06
0	8,00E-06	0,1	0,05008	0,002	9,01	8,95E-06
0	1,00E-05	0,1	0,0501	0,002	9,3	2,31E-05
0	1,00E-05	0,1	0,05012	0,002	9,47	2,59E-05
0	2,00E-05	0,1	0,05015	0,002	9,72	3,86E-05
0	3,00E-05	0,1	0,05025	0,002	10,07	5,21E-05
0	1,00E-04	0,1	0,051	0,002	10,9	1,58E-04

Anhang

Aluminiumoxid 1123

Säure mol	Base mol	Oxid g	Volumen l	KNO ₃ mol/l	pH	[Al] mol/l
1,00E-04	0	0,1	0,051	0,002	3,41	3,07E-04
6,00E-05	0	0,1	0,0506	0,002	3,7	1,92E-04
4,00E-05	0	0,1	0,0504	0,002	4,04	7,62E-05
3,00E-05	0	0,1	0,0503	0,002	4,04	4,29E-05
2,00E-05	0	0,1	0,0502	0,002	4,31	3,08E-05
2,00E-05	0	0,1	0,05015	0,002	4,46	1,84E-05
1,00E-05	0	0,1	0,0501	0,002	4,67	7,98E-06
5,00E-06	0	0,1	0,05005	0,002	5,22	4,51E-06
2,00E-06	0	0,1	0,05002	0,002	5,74	5,62E-07
0	0	0,1	0,05	0,002	6,3	2,36E-07
0	2,00E-06	0,1	0,05002	0,002	6,94	3,65E-07
0	4,00E-06	0,1	0,05004	0,002	7,34	1,92E-07
0	6,00E-06	0,1	0,05006	0,002	8,83	3,19E-06
0	8,00E-06	0,1	0,05008	0,002	9,16	1,37E-05
0	1,00E-05	0,1	0,0501	0,002	9,55	2,14E-05
0	1,00E-05	0,1	0,05012	0,002	9,53	2,39E-05
0	2,00E-05	0,1	0,05015	0,002	9,87	4,47E-05
0	3,00E-05	0,1	0,05025	0,002	10,15	1,01E-04
0	1,00E-04	0,1	0,051	0,002	10,93	1,46E-04

Aluminiumoxid 1223

Säure mol	Base mol	Oxid g	Volumen l	KNO ₃ mol/l	pH	[Al] mol/l
1,00E-04	0	0,1	0,051	0,002	3,31	3,63E-04
6,00E-05	0	0,1	0,0506	0,002	3,61	2,08E-04
4,00E-05	0	0,1	0,0504	0,002	3,81	1,33E-04
3,00E-05	0	0,1	0,0503	0,002	4,09	9,39E-05
2,00E-05	0	0,1	0,0502	0,002	4,29	4,91E-05
2,00E-05	0	0,1	0,05015	0,002	4,46	2,98E-05
1,00E-05	0	0,1	0,0501	0,002	4,65	1,09E-05
5,00E-06	0	0,1	0,05005	0,002	5,13	9,80E-07
2,00E-06	0	0,1	0,05002	0,002	5,65	8,16E-07
0	0	0,1	0,05	0,002	6,22	1,06E-06
0	2,00E-06	0,1	0,05002	0,002	6,65	4,70E-07
0	4,00E-06	0,1	0,05004	0,002	7,45	1,77E-06
0	6,00E-06	0,1	0,05006	0,002	8,32	8,37E-06
0	8,00E-06	0,1	0,05008	0,002	9,03	2,40E-05
0	1,00E-05	0,1	0,0501	0,002	9,35	3,37E-05
0	1,00E-05	0,1	0,05012	0,002	9,67	3,88E-05
0	2,00E-05	0,1	0,05015	0,002	9,79	5,86E-05
0	3,00E-05	0,1	0,05025	0,002	10,10	1,43E-04
0	1,00E-04	0,1	0,051	0,002	11,12	4,02E-04

Anhang

Aluminiumoxid 1323(2)

Säure mol	Base mol	Oxid g	Volumen l	KNO ₃ mol/l	pH	[Al] mol/l
1,00E-04	0	0,1	0,051	0,002	3,69	4,39E-04
6,00E-05	0	0,1	0,0506	0,002	3,94	2,82E-04
4,00E-05	0	0,1	0,0504	0,002	4,25	1,77E-04
3,00E-05	0	0,1	0,0503	0,002	4,3	8,42E-05
2,00E-05	0	0,1	0,0502	0,002	4,47	3,29E-05
2,00E-05	0	0,1	0,05015	0,002	4,55	2,46E-05
1,00E-05	0	0,1	0,0501	0,002	4,68	5,29E-06
5,00E-06	0	0,1	0,05005	0,002	5,23	2,35E-06
2,00E-06	0	0,1	0,05002	0,002	5,83	9,22E-07
0	0	0,1	0,05	0,002	6,31	6,56E-07
0	2,00E-06	0,1	0,05002	0,002	7,07	6,87E-07
0	4,00E-06	0,1	0,05004	0,002	7,7	1,66E-06
0	6,00E-06	0,1	0,05006	0,002	7,95	2,79E-06
0	8,00E-06	0,1	0,05008	0,002	8,75	1,45E-05
0	1,00E-05	0,1	0,0501	0,002	9,08	2,29E-05
0	1,00E-05	0,1	0,05012	0,002	9,32	4,02E-05
0	2,00E-05	0,1	0,05015	0,002	9,5	9,39E-05
0	3,00E-05	0,1	0,05025	0,002	9,78	1,69E-04
0	1,00E-04	0,1	0,051	0,002	10,88	6,24E-04

Aluminiumoxid 1323(3)

Säure mol	Base mol	Oxid g	Volumen l	KNO ₃ mol/l	pH	[Al] mol/l
1,00E-04	0	0,1	0,051	0,002	3,52	8,57E-04
6,00E-05	0	0,1	0,0506	0,002	3,9	2,56E-04
4,00E-05	0	0,1	0,0504	0,002	4,14	1,76E-04
3,00E-05	0	0,1	0,0503	0,002	4,26	1,15E-04
2,00E-05	0	0,1	0,0502	0,002	4,49	6,23E-05
2,00E-05	0	0,1	0,05015	0,002	4,56	3,59E-05
1,00E-05	0	0,1	0,0501	0,002	4,67	1,87E-05
5,00E-06	0	0,1	0,05005	0,002	5,1	1,02E-06
2,00E-06	0	0,1	0,05002	0,002	5,6	9,56E-07
0	0	0,1	0,05	0,002	6,06	8,85E-07
0	2,00E-06	0,1	0,05002	0,002	6,71	4,50E-07
0	4,00E-06	0,1	0,05004	0,002	7,43	1,98E-06
0	6,00E-06	0,1	0,05006	0,002	7,89	1,04E-05
0	8,00E-06	0,1	0,05008	0,002	8,75	1,56E-05
0	1,00E-05	0,1	0,0501	0,002	9,14	3,23E-05
0	1,00E-05	0,1	0,05012	0,002	9,24	4,91E-05
0	2,00E-05	0,1	0,05015	0,002	9,53	6,79E-05
0	3,00E-05	0,1	0,05025	0,002	9,82	1,99E-04
0	1,00E-04	0,1	0,051	0,002	11,03	5,33E-04

Anhang

Puralox-Aluminiumoxid

Säure+ Base- mol/l	Oxid g	Volumen l	Oberfläche m ² /g	[Me](0) mol/l	KNO ₃ mol/l	[Al](gl) mol/l	[Me](gl) mol/l	pH(gl)
5,00E-02	0,1	5,000E-02	168,4	0	0,002	1,06E-03	0	1,77
5,66E-03	0,1	5,300E-02	168,4	0	0,002	8,79E-04	0	2,69
3,85E-03	0,1	5,200E-02	168,4	0	0,002	8,31E-04	0	3,1
1,96E-03	0,1	5,100E-02	168,4	0	0,002	4,89E-04	0	3,79
1,48E-03	0,1	5,075E-02	168,4	0	0,002	3,13E-04	0	3,82
9,90E-04	0,1	5,050E-02	168,4	0	0,002	1,63E-04	0	4,12
5,96E-04	0,1	5,030E-02	168,4	0	0,002	7,33E-05	0	4,33
3,98E-04	0,1	5,020E-02	168,4	0	0,002	2,75E-05	0	4,74
2,00E-04	0,1	5,010E-02	168,4	0	0,002	4,60E-06	0	5,11
9,99E-05	0,1	5,005E-02	168,4	0	0,002	2,66E-06	0	5,69
0	0,1	5,000E-02	168,4	0	0,002	1,44E-06	0	6,36
-9,99E-05	0,1	5,005E-02	168,4	0	0,002	1,26E-05	0	7,78
-2,00E-04	0,1	5,010E-02	168,4	0	0,002	4,42E-05	0	8,99
-3,98E-04	0,1	5,020E-02	168,4	0	0,002	1,12E-04	0	9,72
-5,96E-04	0,1	5,030E-02	168,4	0	0,002	1,68E-04	0	10,07
-9,90E-04	0,1	5,050E-02	168,4	0	0,002	3,22E-04	0	10,49
-1,48E-03	0,1	5,075E-02	168,4	0	0,002	3,28E-04	0	10,56
-1,96E-03	0,1	5,100E-02	168,4	0	0,002	5,04E-04	0	10,78
-3,85E-03	0,1	5,200E-02	168,4	0	0,002	6,52E-04	0	11,21
-5,66E-03	0,1	5,300E-02	168,4	0	0,002	7,89E-04	0	11,42
-5,00E-02	0,1	5,000E-02	168,4	0	0,002	2,94E-03	0	12,47

D) Ionenstärke-Abhängigkeit der Aluminiumoxidlöslichkeit

Metallionenkomponente	-
Metallionenmenge Me ²⁺ (0) / mol	-
Hintergrundelektrolyt / mol/l	2e-3 / 6e-3 / 2e-2 / 2e-1
Temperatur / K	298,15
Aluminiumoxide / g	Puralox 0,1 g
Spezifische Oberfläche / m ² /g	168,4

Säure mol	Base mol	Oxid g	Volumen l	KNO ₃ mol/l	pH	[Al] mol/l
2,50E-03	0	0,1	5,000E-02	0,002	1,77	1,06E-03
3,00E-04	0	0,1	5,300E-02	0,002	2,69	8,79E-04
2,00E-04	0	0,1	5,200E-02	0,002	3,10	8,31E-04
1,00E-04	0	0,1	5,100E-02	0,002	3,79	4,89E-04
7,50E-05	0	0,1	5,075E-02	0,002	3,82	3,13E-04
5,00E-05	0	0,1	5,050E-02	0,002	4,12	1,63E-04
3,00E-05	0	0,1	5,030E-02	0,002	4,33	7,33E-05
2,00E-05	0	0,1	5,020E-02	0,002	4,74	2,75E-05
1,00E-05	0	0,1	5,010E-02	0,002	5,11	4,60E-06
5,00E-06	0	0,1	5,005E-02	0,002	5,69	2,66E-06
0	0	0,1	5,000E-02	0,002	6,36	1,44E-06
0	5,00E-06	0,1	5,005E-02	0,002	7,78	1,26E-05
0	1,00E-05	0,1	5,010E-02	0,002	8,99	4,42E-05
0	2,00E-05	0,1	5,020E-02	0,002	9,72	1,12E-04
0	3,00E-05	0,1	5,030E-02	0,002	10,07	1,68E-04
0	5,00E-05	0,1	5,050E-02	0,002	10,49	3,22E-04
0	7,50E-05	0,1	5,075E-02	0,002	10,56	3,28E-04
0	1,00E-04	0,1	5,100E-02	0,002	10,78	5,04E-04
0	2,00E-04	0,1	5,200E-02	0,002	11,21	6,52E-04

Anhang

Säure mol	Base mol	Oxid g	Volumen l	KNO ₃ mol/l	pH	[Al] mol/l
2,50E-03	0	0,1	5,000E-02	0,006	1,49	1,39E-03
3,00E-04	0	0,1	5,300E-02	0,006	2,74	1,00E-03
1,00E-04	0	0,1	5,100E-02	0,006	3,99	3,89E-04
7,50E-05	0	0,1	5,075E-02	0,006	4,04	3,22E-04
5,00E-05	0	0,1	5,050E-02	0,006	4,19	1,73E-04
3,00E-05	0	0,1	5,030E-02	0,006	4,55	6,15E-05
2,00E-05	0	0,1	5,020E-02	0,006	4,61	2,09E-05
1,00E-05	0	0,1	5,010E-02	0,006	4,65	9,59E-06
5,00E-06	0	0,1	5,005E-02	0,006	5,41	9,37E-07
0	0	0,1	5,000E-02	0,006	6,51	8,09E-07
0	5,00E-06	0,1	5,005E-02	0,006	7,90	6,53E-06
0	1,00E-05	0,1	5,010E-02	0,006	9,03	2,18E-05
0	2,00E-05	0,1	5,020E-02	0,006	9,51	4,44E-05
0	3,00E-05	0,1	5,030E-02	0,006	10,07	1,20E-04
0	5,00E-05	0,1	5,050E-02	0,006	10,42	2,23E-04
0	7,50E-05	0,1	5,075E-02	0,006	10,76	2,34E-04
0	1,00E-04	0,1	5,100E-02	0,006	10,92	4,70E-04
0	3,00E-04	0,1	5,300E-02	0,006	11,54	5,46E-04
0	2,50E-03	0,1	5,000E-02	0,006	12,55	3,90E-03

Säure mol	Base mol	Oxid g	Volumen l	KNO ₃ mol/l	pH	[Al] mol/l
2,50E-03	0	0,1	5,000E-02	0,02	1,56	1,72E-03
3,00E-04	0	0,1	5,300E-02	0,02	2,89	1,57E-03
1,00E-04	0	0,1	5,100E-02	0,02	4,02	6,06E-04
7,50E-05	0	0,1	5,075E-02	0,02	4,17	3,60E-04
5,00E-05	0	0,1	5,050E-02	0,02	4,31	1,65E-04
3,00E-05	0	0,1	5,030E-02	0,02	4,54	4,60E-05
2,00E-05	0	0,1	5,020E-02	0,02	4,93	2,10E-06
1,00E-05	0	0,1	5,010E-02	0,02	5,95	1,26E-06
5,00E-06	0	0,1	5,005E-02	0,02	6,44	1,39E-06
0	0	0,1	5,000E-02	0,02	6,85	1,38E-06
0	5,00E-06	0,1	5,005E-02	0,02	7,58	2,44E-06
0	1,00E-05	0,1	5,010E-02	0,02	8,54	3,88E-05
0	2,00E-05	0,1	5,020E-02	0,02	9,58	6,28E-05
0	3,00E-05	0,1	5,030E-02	0,02	9,89	4,03E-05
0	5,00E-05	0,1	5,050E-02	0,02	10,35	3,91E-04
0	7,50E-05	0,1	5,075E-02	0,02	10,61	1,03E-04
0	1,00E-04	0,1	5,100E-02	0,02	10,79	2,54E-04
0	3,00E-04	0,1	5,300E-02	0,02	11,47	6,98E-04
0	2,50E-03	0,1	5,000E-02	0,02	12,52	2,52E-03

Anhang

Säure mol	Base mol	Oxid g	Volumen l	KNO ₃ mol/l	pH	[Al] mol/l
2,50E-03	0	0,1	5,000E-02	0,2	1,43	8,50E-04
3,00E-04	0	0,1	5,300E-02	0,2	2,72	9,60E-04
1,00E-04	0	0,1	5,100E-02	0,2	4,15	2,08E-04
7,50E-05	0	0,1	5,075E-02	0,2	4,36	1,45E-04
5,00E-05	0	0,1	5,050E-02	0,2	4,50	1,00E-04
3,00E-05	0	0,1	5,030E-02	0,2	4,75	6,58E-05
2,00E-05	0	0,1	5,020E-02	0,2	4,98	2,94E-05
1,00E-05	0	0,1	5,010E-02	0,2	5,96	8,16E-07
5,00E-06	0	0,1	5,005E-02	0,2	6,27	1,33E-05
0	0	0,1	5,000E-02	0,2	6,80	7,04E-06
0	5,00E-06	0,1	5,005E-02	0,2	7,45	1,89E-05
0	1,00E-05	0,1	5,010E-02	0,2	7,50	1,96E-05
0	2,00E-05	0,1	5,020E-02	0,2	9,36	6,16E-05
0	3,00E-05	0,1	5,030E-02	0,2	9,80	9,45E-05
0	5,00E-05	0,1	5,050E-02	0,2	10,28	1,98E-04
0	7,50E-05	0,1	5,075E-02	0,2	10,70	2,84E-04
0	1,00E-04	0,1	5,100E-02	0,2	10,90	3,57E-04
0	3,00E-04	0,1	5,300E-02	0,2	11,62	7,21E-04
0	2,50E-03	0,1	5,000E-02	0,2	12,67	3,58E-03

E) Ionenstärkeabhängigkeit der Kupfersorption

Metallionenkomponente	Kupfer
Metallionenmenge Me ²⁺ (0) / mol	5,4944e-6
Hintergrundelektrolyt / mol/l	2e-3 / 6e-3 / 2e-2 / 2e-1
Temperatur / K	298,15
Aluminiumoxide / g	Puralox 0,1 g

Säure mol	Base mol	Oxid g	Volumen l	KNO ₃ mol/l	pH	[Al] mol/l	[Me] mol/l
1,20E-04	0	0,1	5,145E-02	2,00E-03	3,93	2,24E-04	1,02E-04
7,50E-05	0	0,1	5,100E-02	2,00E-03	4,07	1,39E-04	1,01E-04
3,00E-05	0	0,1	5,055E-02	2,00E-03	4,38	9,68E-05	9,90E-05
2,00E-05	0	0,1	5,045E-02	2,00E-03	4,54	4,85E-05	9,43E-05
1,50E-05	0	0,1	5,040E-02	2,00E-03	4,66	4,67E-05	8,97E-05
1,00E-05	0	0,1	5,035E-02	2,00E-03	4,77	2,40E-05	8,54E-05
5,00E-06	0	0,1	5,030E-02	2,00E-03	5,06	4,83E-06	7,77E-05
0	0	0,1	5,025E-02	2,00E-03	5,30	3,36E-06	5,30E-05
0	2,00E-06	0,1	5,027E-02	2,00E-03	5,55	2,32E-06	3,90E-05
0	4,00E-06	0,1	5,029E-02	2,00E-03	6,01	1,73E-06	3,24E-05
0	6,00E-06	0,1	5,031E-02	2,00E-03	6,20	1,70E-06	2,72E-05
0	8,00E-06	0,1	5,033E-02	2,00E-03	6,43	2,05E-06	1,65E-05
0	1,00E-05	0,1	5,035E-02	2,00E-03	6,71	3,55E-06	5,08E-06
0	1,20E-05	0,1	5,037E-02	2,00E-03	7,00	6,25E-06	2,40E-06
0	1,50E-05	0,1	5,040E-02	2,00E-03	8,10	2,14E-05	1,48E-06

Anhang

Säure mol	Base mol	Oxid g	Volumen l	KNO ₃ mol/l	pH	[Al] mol/l	[Me] mol/l
2,00E-04	0	0,1	5,225E-02	0,006	2,93	1,23E-03	1,01E-04
7,50E-05	0	0,1	5,100E-02	0,006	3,94	4,55E-04	9,80E-05
3,00E-05	0	0,1	5,055E-02	0,006	4,39	1,01E-04	9,35E-05
2,00E-05	0	0,1	5,045E-02	0,006	4,47	5,89E-05	9,10E-05
1,50E-05	0	0,1	5,040E-02	0,006	4,66	1,58E-05	8,07E-05
5,00E-06	0	0,1	5,030E-02	0,006	5,20	2,03E-06	5,92E-05
0	0	0,1	5,025E-02	0,006	5,32	1,62E-06	5,00E-05
0	2,00E-06	0,1	5,027E-02	0,006	5,65	1,50E-06	4,10E-05
0	4,00E-06	0,1	5,029E-02	0,006	5,95	1,17E-06	2,71E-05
0	6,00E-06	0,1	5,031E-02	0,006	6,18	1,03E-06	1,96E-05
0	8,00E-06	0,1	5,033E-02	0,006	6,43	1,07E-06	1,47E-05
0	1,00E-05	0,1	5,035E-02	0,006	6,78	1,25E-06	6,85E-06
0	1,20E-05	0,1	5,037E-02	0,006	6,99	2,16E-06	1,05E-06
0	1,50E-05	0,1	5,040E-02	0,006	7,72	5,57E-06	5,33E-07
0	2,00E-05	0,1	5,045E-02	0,006	8,72	1,82E-05	5,33E-07
0	3,00E-05	0,1	5,055E-02	0,006	9,54	4,68E-05	5,33E-07

Säure mol	Base mol	Oxid g	Volumen l	KNO ₃ mol/l	pH	[Al] mol/l	[Me] mol/l
2,00E-04	0	0,1	5,225E-02	0,02	2,88	1,16E-03	1,02E-04
7,50E-05	0	0,1	5,100E-02	0,02	4,00	5,13E-04	9,90E-05
3,00E-05	0	0,1	5,055E-02	0,02	4,38	1,34E-04	8,94E-05
2,00E-05	0	0,1	5,045E-02	0,02	4,65	3,99E-05	8,07E-05
1,50E-05	0	0,1	5,040E-02	0,02	4,80	2,87E-06	7,25E-05
5,00E-06	0	0,1	5,030E-02	0,02	5,25	1,82E-06	4,77E-05
0	0	0,1	5,025E-02	0,02	5,60	1,77E-06	3,77E-05
0	2,00E-06	0,1	5,027E-02	0,02	6,00	1,67E-06	2,45E-05
0	4,00E-06	0,1	5,029E-02	0,02	6,20	1,70E-06	1,81E-05
0	6,00E-06	0,1	5,031E-02	0,02	6,41	1,42E-06	1,03E-05
0	8,00E-06	0,1	5,033E-02	0,02	6,65	1,51E-06	9,62E-06
0	1,00E-05	0,1	5,035E-02	0,02	6,88	1,33E-06	1,89E-06
0	1,20E-05	0,1	5,037E-02	0,02	7,27	1,93E-06	1,19E-06
0	1,50E-05	0,1	5,040E-02	0,02	7,84	5,08E-06	7,30E-07
0	2,00E-05	0,1	5,045E-02	0,02	8,85	2,65E-05	6,14E-07
0	3,00E-05	0,1	5,055E-02	0,02	9,59	7,02E-05	6,72E-07

Säure mol	Base mol	Oxid g	Volumen l	KNO ₃ mol/l	pH	[Al] mol/l	[Me] mol/l
2,00E-04	0	0,1	5,225E-02	0,2	3,09	9,03E-04	1,01E-04
7,50E-05	0	0,1	5,100E-02	0,2	4,28	2,62E-04	8,56E-05
3,00E-05	0	0,1	5,055E-02	0,2	4,69	7,07E-05	6,62E-05
2,50E-05	0	0,1	5,050E-02	0,2	4,89	3,83E-05	5,61E-05
1,50E-05	0	0,1	5,040E-02	0,2	5,09	2,09E-05	4,43E-05
5,00E-06	0	0,1	5,030E-02	0,2	5,90	4,73E-06	2,92E-05
0	0	0,1	5,025E-02	0,2	6,10	1,81E-06	1,44E-05
0	2,00E-06	0,1	5,027E-02	0,2	6,33	1,29E-06	1,03E-05
0	4,00E-06	0,1	5,029E-02	0,2	6,40	3,87E-06	6,57E-06
0	6,00E-06	0,1	5,031E-02	0,2	6,61	2,55E-06	6,57E-06
0	8,00E-06	0,1	5,033E-02	0,2	6,77	3,14E-06	2,80E-06
0	1,00E-05	0,1	5,035E-02	0,2	6,85	3,25E-06	2,69E-06
0	1,20E-05	0,1	5,037E-02	0,2	7,26	1,07E-05	1,91E-06
0	1,50E-05	0,1	5,040E-02	0,2	7,79	2,18E-05	1,91E-06
0	3,00E-05	0,1	5,055E-02	0,2	9,33	5,07E-05	1,58E-06

F) Kombinationsmessungen

Metallionenkomponente	Kupfer	Nickel
Metallionenmenge $Me^{2+}(0)$ / mol	5,1263e-6	5,7614e-6
Hintergrundelektrolyt / mol/l	2e-3	2e-3
Temperatur / K	298,15	298,15
Puralox-Al ₂ O ₃ / g	0 / 0,03 / 0,1	0 / 0,03 / 0,1

Säure mol	Base mol	Oxidmenge g	Volumen l	Spez.Oberfläche m ² /g	pH(gl.)	[Cu](gl.) mol/l	[Ni](gl.) mol/l
4,00E-05	0	0	5,090E-02	0	3,19	1,00E-04	1,13E-04
1,00E-05	0	0	5,060E-02	0	3,63	1,01E-04	1,14E-04
5,00E-06	0	0	5,055E-02	0	3,93	1,01E-04	1,15E-04
2,00E-06	0	0	5,052E-02	0	4,23	1,00E-04	1,14E-04
0	0	0	5,050E-02	0	4,72	9,97E-05	1,14E-04
0	2,00E-06	0	5,052E-02	0	5,51	9,17E-05	1,15E-04
0	4,00E-06	0	5,054E-02	0	6,02	9,59E-05	1,14E-04
0	6,00E-06	0	5,056E-02	0	6,12	9,08E-05	1,13E-04
0	8,00E-06	0	5,058E-02	0	6,19	8,88E-05	1,13E-04
0	1,00E-05	0	5,060E-02	0	6,28	8,70E-05	1,10E-04
0	1,20E-05	0	5,062E-02	0	6,48	8,07E-05	1,08E-04
0	1,40E-05	0	5,064E-02	0	6,95	1,69E-05	8,83E-05
0	1,60E-05	0	5,066E-02	0	7,29	4,96E-07	6,65E-05
0	1,80E-05	0	5,068E-02	0	7,57	4,95E-07	6,91E-05
0	2,00E-05	0	5,070E-02	0	7,79	7,32E-07	6,03E-05
0	2,20E-05	0	5,072E-02	0	8,32	6,25E-07	4,40E-05
0	2,50E-05	0	5,075E-02	0	9,30	4,37E-07	2,66E-05
0	3,00E-05	0	5,080E-02	0	9,82	8,45E-07	5,69E-05
0	4,00E-05	0	5,090E-02	0	10,22	8,36E-07	6,51E-05

Säure mol	Base mol	Oxidmenge g	Volumen l	Spez.Oberfläche m ² /g	pH(gl.)	[Cu](gl.) mol/l	[Ni](gl.) mol/l
1,00E-04	0	0,03	5,150E-02	168,4	3,12	1,00E-04	1,10E-04
4,00E-05	0	0,03	5,090E-02	168,4	3,84	1,01E-04	1,12E-04
2,00E-05	0	0,03	5,070E-02	168,4	4,18	1,01E-04	1,12E-04
1,00E-05	0	0,03	5,060E-02	168,4	4,38	9,69E-05	1,13E-04
5,00E-06	0	0,03	5,055E-02	168,4	4,67	9,33E-05	1,14E-04
2,00E-06	0	0,03	5,052E-02	168,4	4,99	8,74E-05	1,13E-04
0	0	0,03	5,050E-02	168,4	5,11	7,66E-05	1,12E-04
0	2,00E-06	0,03	5,052E-02	168,4	5,36	6,29E-05	1,12E-04
0	4,00E-06	0,03	5,054E-02	168,4	5,54	5,00E-05	1,11E-04
0	6,00E-06	0,03	5,056E-02	168,4	5,69	3,47E-05	1,09E-04
0	8,00E-06	0,03	5,058E-02	168,4	5,86	2,05E-05	1,05E-04
0	1,00E-05	0,03	5,060E-02	168,4	6,09	1,06E-05	9,89E-05
0	1,20E-05	0,03	5,062E-02	168,4	6,31	5,52E-06	8,89E-05
0	1,50E-05	0,03	5,065E-02	168,4	6,47	2,55E-06	6,89E-05
0	2,00E-05	0,03	5,070E-02	168,4	6,68	4,81E-07	2,03E-05
0	2,50E-05	0,03	5,075E-02	168,4	8,12	3,58E-08	6,58E-07
0	3,00E-05	0,03	5,080E-02	168,4	9,29	3,98E-08	6,58E-07
0	3,50E-05	0,03	5,085E-02	168,4	9,64	3,66E-08	4,58E-07
0	4,00E-05	0,03	5,090E-02	168,4	9,82	3,56E-08	4,58E-07

Anhang

Säure mol	Base mol	Oxidmenge g	Volumen l	Spez.Oberfläche m ² /g	pH(gl.)	[Cu](gl.) mol/l	[Ni](gl.) mol/l
1,00E-04	0	0,1	5,150E-02	168,4	4,04	9,66E-05	1,09E-04
6,00E-05	0	0,1	5,110E-02	168,4	4,19	9,51E-05	1,13E-04
4,00E-05	0	0,1	5,090E-02	168,4	4,25	9,36E-05	1,13E-04
3,00E-05	0	0,1	5,080E-02	168,4	4,35	9,04E-05	1,13E-04
2,00E-05	0	0,1	5,070E-02	168,4	4,47	8,47E-05	1,13E-04
1,00E-05	0	0,1	5,060E-02	168,4	4,91	6,81E-05	1,12E-04
5,00E-06	0	0,1	5,055E-02	168,4	5,12	6,13E-05	1,08E-04
2,00E-06	0	0,1	5,052E-02	168,4	5,32	4,28E-05	1,06E-04
0	0,00E+00	0,1	5,050E-02	168,4	5,40	3,46E-05	1,04E-04
0	2,00E-06	0,1	5,052E-02	168,4	5,57	2,28E-05	1,04E-04
0	4,00E-06	0,1	5,054E-02	168,4	5,65	1,59E-05	9,99E-05
0	6,00E-06	0,1	5,056E-02	168,4	5,84	1,75E-05	9,48E-05
0	8,00E-06	0,1	5,085E-02	168,4	5,83	1,09E-05	8,83E-05
0	1,00E-05	0,1	5,060E-02	168,4	6,00	7,48E-06	7,99E-05
0	1,20E-05	0,1	5,062E-02	168,4	6,24	3,67E-06	7,02E-05
0	1,50E-05	0,1	5,065E-02	168,4	6,43	1,57E-06	5,13E-05
0	2,00E-05	0,1	5,070E-02	168,4	6,75	8,31E-07	1,32E-05
0	2,50E-05	0,1	5,075E-02	168,4	7,28	2,38E-07	6,72E-07
0	4,00E-05	0,1	5,090E-02	168,4	9,49	9,01E-08	4,66E-07

G) Einfluß der Adsorbensmenge

a) Metallion: Kupfer

Säure+ Base-mol/l	Oxid g	Volumen l	Spez. Oberflä. m ² /g	[Me](0) mol/l	KNO ₃ mol/l	[Al](gl) mol/l	[Cu](gl) mol/l	pH(gl)
5,93E-04	1,00E-02	5,055E-02	1,68E+02	1,09E-04	2,00E-03	6,11E-04	1,09E-04	3,40E+00
2,98E-04	1,00E-02	5,040E-02	1,68E+02	1,09E-04	2,00E-03	7,05E-04	1,08E-04	3,70E+00
1,79E-04	1,00E-02	5,034E-02	1,68E+02	1,09E-04	2,00E-03	1,69E-04	1,07E-04	4,26E+00
9,94E-05	1,00E-02	5,030E-02	1,68E+02	1,09E-04	2,00E-03	6,99E-05	1,06E-04	4,42E+00
3,98E-05	1,00E-02	5,027E-02	1,68E+02	1,09E-04	2,00E-03	3,00E-05	1,04E-04	4,74E+00
0	1,00E-02	5,025E-02	1,68E+02	1,09E-04	2,00E-03	4,74E-06	9,78E-05	5,09E+00
-3,98E-05	1,00E-02	5,027E-02	1,68E+02	1,09E-04	2,00E-03	3,75E-06	8,64E-05	5,58E+00
-7,95E-05	1,00E-02	5,029E-02	1,68E+02	1,09E-04	2,00E-03	3,00E-06	7,09E-05	5,88E+00
-1,19E-04	1,00E-02	5,031E-02	1,68E+02	1,09E-04	2,00E-03	1,07E-06	5,35E-05	6,27E+00
-1,59E-04	1,00E-02	5,033E-02	1,68E+02	1,09E-04	2,00E-03	1,28E-06	3,32E-05	6,46E+00
-1,99E-04	1,00E-02	5,035E-02	1,68E+02	1,09E-04	2,00E-03	1,96E-06	9,40E-06	6,67E+00
-2,38E-04	1,00E-02	5,037E-02	1,68E+02	1,09E-04	2,00E-03	7,92E-06	1,89E-06	7,28E+00
-2,78E-04	1,00E-02	5,039E-02	1,68E+02	1,09E-04	2,00E-03	3,60E-05	1,70E-06	8,66E+00
-2,98E-04	1,00E-02	5,040E-02	1,68E+02	1,09E-04	2,00E-03	2,71E-05	4,94E-06	8,75E+00
-3,96E-04	1,00E-02	5,045E-02	1,68E+02	1,09E-04	2,00E-03	1,12E-04	1,83E-07	9,66E+00
-4,95E-04	1,00E-02	5,050E-02	1,68E+02	1,09E-04	2,00E-03	1,42E-04	1,83E-07	9,92E+00

Anhang

Säure+ Base- mol/l	Oxid g	Volumen l	Spez. Oberflä. m ² /g	[Me](0) mol/l	KNO ₃ mol/l	[Al](gl) mol/l	[Cu](gl) mol/l	pH(gl)
1,57E-03	3,00E-02	5,105E-02	1,68E+02	1,08E-04	2,00E-03	7,99E-04	1,04E-04	3,33E+00
7,90E-04	3,00E-02	5,065E-02	1,68E+02	1,08E-04	2,00E-03	2,78E-04	1,05E-04	3,87E+00
3,96E-04	3,00E-02	5,045E-02	1,68E+02	1,09E-04	2,00E-03	1,20E-04	1,05E-04	4,15E+00
2,98E-04	3,00E-02	5,040E-02	1,68E+02	1,09E-04	2,00E-03	6,52E-05	1,02E-04	4,41E+00
9,94E-05	3,00E-02	5,030E-02	1,68E+02	1,09E-04	2,00E-03	3,33E-05	9,77E-05	4,65E+00
3,98E-05	3,00E-02	5,027E-02	1,68E+02	1,09E-04	2,00E-03	6,09E-06	9,02E-05	4,99E+00
0,00E+00	3,00E-02	5,025E-02	1,68E+02	1,09E-04	2,00E-03	5,13E-06	8,24E-05	5,21E+00
0,00E+00	3,00E-02	5,025E-02	1,68E+02	1,09E-04	2,00E-03	6,53E-06	8,18E-05	5,16E+00
-3,98E-05	3,00E-02	5,027E-02	1,68E+02	1,09E-04	2,00E-03	4,46E-06	7,17E-05	5,47E+00
-7,95E-05	3,00E-02	5,029E-02	1,68E+02	1,09E-04	2,00E-03	3,82E-06	5,43E-05	5,72E+00
-1,19E-04	3,00E-02	5,031E-02	1,68E+02	1,09E-04	2,00E-03	4,42E-06	3,99E-05	6,04E+00
-1,59E-04	3,00E-02	5,033E-02	1,68E+02	1,09E-04	2,00E-03	1,90E-06	2,51E-05	6,34E+00
-1,99E-04	3,00E-02	5,035E-02	1,68E+02	1,09E-04	2,00E-03	2,63E-06	9,62E-06	6,56E+00
-2,38E-04	3,00E-02	5,037E-02	1,68E+02	1,09E-04	2,00E-03	4,73E-06	1,12E-06	6,86E+00
-2,98E-04	3,00E-02	5,040E-02	1,68E+02	1,09E-04	2,00E-03	2,20E-05	1,84E-06	8,23E+00
-3,96E-04	3,00E-02	5,045E-02	1,68E+02	1,09E-04	2,00E-03	9,61E-05	1,84E-07	9,27E+00
-4,95E-04	3,00E-02	5,050E-02	1,68E+02	1,09E-04	2,00E-03	1,25E-04	1,84E-07	9,65E+00

Säure+ Base- mol/l	Oxid g	Volumen l	Spez. Oberflä. m ² /g	[Me](0) mol/l	KNO ₃ mol/l	[Al](gl) mol/l	[Cu](gl) mol/l	pH(gl)
2,33E-03	1,00E-01	5,145E-02	1,68E+02	1,07E-04	2,00E-03	2,24E-04	1,02E-04	3,93E+00
1,47E-03	1,00E-01	5,100E-02	1,68E+02	1,08E-04	2,00E-03	1,39E-04	1,01E-04	4,07E+00
5,93E-04	1,00E-01	5,085E-02	1,68E+02	1,09E-04	2,00E-03	9,68E-05	9,90E-05	4,38E+00
3,96E-04	1,00E-01	5,045E-02	1,68E+02	1,09E-04	2,00E-03	4,85E-05	9,43E-05	4,54E+00
2,98E-04	1,00E-01	5,040E-02	1,68E+02	1,09E-04	2,00E-03	4,67E-05	8,97E-05	4,66E+00
1,99E-04	1,00E-01	5,035E-02	1,68E+02	1,09E-04	2,00E-03	2,40E-05	8,54E-05	4,77E+00
9,94E-05	1,00E-01	5,030E-02	1,68E+02	1,09E-04	2,00E-03	4,83E-06	7,77E-05	5,06E+00
0,00E+00	1,00E-01	5,025E-02	1,68E+02	1,09E-04	2,00E-03	3,36E-06	5,30E-05	5,30E+00
-3,98E-05	1,00E-01	5,027E-02	1,68E+02	1,09E-04	2,00E-03	2,32E-06	3,90E-05	5,55E+00
-7,95E-05	1,00E-01	5,030E-02	1,68E+02	1,09E-04	2,00E-03	1,73E-06	3,24E-05	6,01E+00
-1,19E-04	1,00E-01	5,032E-02	1,68E+02	1,09E-04	2,00E-03	1,70E-06	2,72E-05	6,20E+00
-1,59E-04	1,00E-01	5,035E-02	1,68E+02	1,09E-04	2,00E-03	1,25E-06	1,65E-05	6,43E+00
-1,99E-04	1,00E-01	5,045E-02	1,68E+02	1,09E-04	2,00E-03	3,55E-06	5,08E-06	6,71E+00
-2,38E-04	1,00E-01	5,037E-02	1,68E+02	1,09E-04	2,00E-03	6,25E-06	2,40E-06	7,00E+00
-2,98E-04	1,00E-01	5,040E-02	1,68E+02	1,09E-04	2,00E-03	2,14E-05	1,48E-06	8,10E+00

Anhang

Säure+ Base- mol/l	Oxid g	Volumen l	Spez. Oberflä. m ² /g	[Me](0) mol/l	KNO ₃ mol/l	[Al](gl) mol/l	[Cu](gl) mol/l	pH(gl)
2,33E-03	2,00E-01	5,145E-02	1,68E+02	1,07E-04	2,00E-03	5,14E-04	9,78E-05	3,95E+00
1,57E-03	2,00E-01	5,105E-02	1,68E+02	1,08E-04	2,00E-03	1,28E-04	9,50E-05	4,11E+00
1,18E-03	2,00E-01	5,085E-02	1,68E+02	1,08E-04	2,00E-03	9,68E-05	9,18E-05	4,21E+00
7,90E-04	2,00E-01	5,065E-02	1,68E+02	1,08E-04	2,00E-03	3,89E-05	8,51E-05	4,43E+00
3,96E-04	2,00E-01	5,045E-02	1,68E+02	1,09E-04	2,00E-03	3,87E-05	7,19E-05	4,67E+00
1,99E-04	2,00E-01	5,035E-02	1,68E+02	1,09E-04	2,00E-03	4,96E-06	5,71E-05	5,03E+00
4,97E-05	2,00E-01	5,027E-02	1,68E+02	1,09E-04	2,00E-03	3,46E-06	3,31E-05	5,33E+00
0,00E+00	2,00E-01	5,025E-02	1,68E+02	1,09E-04	2,00E-03	3,37E-06	3,25E-05	5,55E+00
-4,97E-05	2,00E-01	5,027E-02	1,68E+02	1,09E-04	2,00E-03	1,72E-06	2,19E-05	5,89E+00
-9,94E-05	2,00E-01	5,030E-02	1,68E+02	1,09E-04	2,00E-03	2,41E-06	1,89E-05	6,04E+00
-1,49E-04	2,00E-01	5,032E-02	1,68E+02	1,09E-04	2,00E-03	1,71E-06	7,78E-06	6,36E+00
-1,99E-04	2,00E-01	5,035E-02	1,68E+02	1,09E-04	2,00E-03	2,23E-06	1,57E-06	6,71E+00
-3,96E-04	2,00E-01	5,045E-02	1,68E+02	1,09E-04	2,00E-03	1,46E-05	1,41E-07	8,19E+00

Säure+ Base- mol/l	Oxid g	Volumen l	Spez. Oberflä. m ² /g	[Me](0) mol/l	KNO ₃ mol/l	[Al](gl) mol/l	[Cu](gl) mol/l	pH(gl)
4,56E-03	3,00E-01	5,265E-02	1,68E+02	1,04E-04	2,00E-03	7,94E-04	9,77E-05	3,52E+00
2,90E-03	3,00E-01	5,175E-02	1,68E+02	1,06E-04	2,00E-03	2,44E-04	9,33E-05	3,93E+00
1,95E-03	3,00E-01	5,125E-02	1,68E+02	1,07E-04	2,00E-03	2,19E-04	9,02E-05	4,09E+00
1,47E-03	3,00E-01	5,100E-02	1,68E+02	1,08E-04	2,00E-03	7,32E-05	8,65E-05	4,20E+00
9,85E-04	3,00E-01	5,075E-02	1,68E+02	1,08E-04	2,00E-03	5,29E-05	8,12E-05	4,52E+00
6,93E-04	3,00E-01	5,050E-02	1,68E+02	1,09E-04	2,00E-03	1,70E-05	6,31E-05	4,77E+00
1,99E-04	3,00E-01	5,035E-02	1,68E+02	1,09E-04	2,00E-03	4,55E-06	4,52E-05	5,25E+00
3,98E-05	3,00E-01	5,027E-02	1,68E+02	1,09E-04	2,00E-03	2,41E-06	2,84E-05	5,60E+00
0,00E+00	3,00E-01	5,025E-02	1,68E+02	1,09E-04	2,00E-03	3,25E-06	2,82E-05	5,74E+00
-3,98E-05	3,00E-01	5,027E-02	1,68E+02	1,09E-04	2,00E-03	2,34E-06	2,01E-05	5,93E+00
-7,95E-05	3,00E-01	5,029E-02	1,68E+02	1,09E-04	2,00E-03	1,60E-06	1,16E-05	6,20E+00
-1,59E-04	3,00E-01	5,033E-02	1,68E+02	1,09E-04	2,00E-03	3,01E-06	3,99E-06	6,45E+00
-2,38E-04	3,00E-01	5,037E-02	1,68E+02	1,09E-04	2,00E-03	2,96E-06	1,74E-06	6,91E+00
-4,95E-04	3,00E-01	5,050E-02	1,68E+02	1,09E-04	2,00E-03	4,27E-05	9,92E-07	8,88E+00
4,56E-03	3,00E-01	5,265E-02	1,68E+02	1,04E-04	2,00E-03	7,94E-04	9,77E-05	3,52E+00
2,90E-03	3,00E-01	5,175E-02	1,68E+02	1,06E-04	2,00E-03	2,44E-04	9,33E-05	3,93E+00
1,95E-03	3,00E-01	5,125E-02	1,68E+02	1,07E-04	2,00E-03	2,19E-04	9,02E-05	4,09E+00

Anhang

Säure+ Base- mol/l	Oxid g	Volumen l	Spez. Oberflä. m ² /g	[Me](0) mol/l	KNO ₃ mol/l	[Al](gl) mol/l	[Cu](gl) mol/l	pH(gl)
1,47E-03	0	5,265E-02	0	1,08E-04	2,00E-03	0	1,07E-04	2,81
1,18E-03	0	5,175E-02	0	1,08E-04	2,00E-03	0	1,08E-04	2,91
9,85E-04	0	5,145E-02	0	1,08E-04	2,00E-03	0	1,08E-04	2,97
7,90E-04	0	5,105E-02	0	1,08E-04	2,00E-03	0	1,08E-04	3,06
5,93E-04	0	5,100E-02	0	1,09E-04	2,00E-03	0	1,08E-04	3,17
4,95E-04	0	5,085E-02	0	1,09E-04	2,00E-03	0	1,08E-04	3,30
3,96E-04	0	5,075E-02	0	1,09E-04	2,00E-03	0	1,08E-04	3,39
2,98E-04	0	5,065E-02	0	1,09E-04	2,00E-03	0	1,08E-04	3,58
1,99E-04	0	5,055E-02	0	1,09E-04	2,00E-03	0	1,06E-04	3,67
9,94E-05	0	5,050E-02	0	1,09E-04	2,00E-03	0	1,06E-04	3,93
4,97E-05	0	5,045E-02	0	1,09E-04	2,00E-03	0	1,06E-04	4,19
3,98E-05	0	5,040E-02	0	1,09E-04	2,00E-03	0	1,08E-04	4,43
0,00E+00	0	5,035E-02	0	1,09E-04	2,00E-03	0	1,07E-04	5,00
-3,98E-05	0	5,030E-02	0	1,09E-04	2,00E-03	0	1,03E-04	5,98
-4,97E-05	0	5,027E-02	0	1,09E-04	2,00E-03	0	1,00E-04	6,13
-7,95E-05	0	5,027E-02	0	1,09E-04	2,00E-03	0	9,38E-05	6,41
-9,94E-05	0	5,025E-02	0	1,09E-04	2,00E-03	0	8,15E-05	6,64
-1,19E-04	0	5,027E-02	0	1,09E-04	2,00E-03	0	7,15E-05	6,62
-1,49E-04	0	5,027E-02	0	1,09E-04	2,00E-03	0	5,80E-05	6,71
-1,59E-04	0	5,029E-02	0	1,09E-04	2,00E-03	0	4,87E-05	6,76
-1,99E-04	0	5,030E-02	0	1,09E-04	2,00E-03	0	2,19E-05	6,83
-2,38E-04	0	5,031E-02	0	1,09E-04	2,00E-03	0	1,56E-06	7,15
-2,78E-04	0	5,032E-02	0	1,09E-04	2,00E-03	0	1,89E-07	8,88
-2,98E-04	0	5,033E-02	0	1,09E-04	2,00E-03	0	8,32E-06	9,22
-3,96E-04	0	5,035E-02	0	1,09E-04	2,00E-03	0	1,57E-05	9,92
-4,95E-04	0	5,037E-02	0	1,09E-04	2,00E-03	0	4,53E-06	10,17

Anhang

b) Metallion: Nickel

Säure+ Base- mol/l	Oxid g	Volumen l	Spez. Oberflä. m ² /g	[Me](0) mol/l	KNO ₃ mol/l	[Al](gl) mol/l	[Ni](gl) mol/l	pH(gl)
9,85E-04	0	5,075E-02	0	1,14E-04	2,00E-03	0	1,11E-04	2,98
9,94E-05	0	5,030E-02	0	1,15E-04	2,00E-03	0	1,12E-04	3,89
0,00E+00	0	5,025E-02	0	1,15E-04	2,00E-03	0	1,12E-04	4,78
-3,98E-05	0	5,027E-02	0	1,15E-04	2,00E-03	0	1,08E-04	6,31
-7,95E-05	0	5,029E-02	0	1,15E-04	2,00E-03	0	9,20E-05	6,59
-1,19E-04	0	5,031E-02	0	1,15E-04	2,00E-03	0	6,97E-05	7,03
-1,59E-04	0	5,033E-02	0	1,14E-04	2,00E-03	0	5,01E-05	7,00
-1,99E-04	0	5,035E-02	0	1,14E-04	2,00E-03	0	2,73E-05	7,20
-2,18E-04	0	5,036E-02	0	1,14E-04	2,00E-03	0	1,66E-05	7,40
-2,38E-04	0	5,037E-02	0	1,14E-04	2,00E-03	0	1,08E-05	7,93
-2,58E-04	0	5,038E-02	0	1,14E-04	2,00E-03	0	3,86E-06	8,53
-2,78E-04	0	5,039E-02	0	1,14E-04	2,00E-03	0	1,47E-06	8,89
-2,98E-04	0	5,040E-02	0	1,14E-04	2,00E-03	0	1,10E-06	9,30
-3,17E-04	0	5,041E-02	0	1,14E-04	2,00E-03	0	1,00E-06	9,52
-3,37E-04	0	5,042E-01	0	1,14E-04	2,00E-03	0	1,00E-06	9,62
-3,57E-04	0	5,043E-02	0	1,14E-04	2,00E-03	0	8,13E-07	9,75
-3,96E-04	0	5,045E-02	0	1,14E-04	2,00E-03	0	8,13E-07	9,94

Säure+ Base- mol/l	Oxid g	Volumen l	Spez. Oberflä. m ² /g	[Me](0) mol/l	KNO ₃ mol/l	[Al](gl) mol/l	[Ni](gl) mol/l	pH(gl)
1,99E-04	3,00E-02	5,035E-02	1,68E+02	1,14E-04	2,00E-03	3,40E-05	1,14E-04	4,58E+00
9,94E-05	3,00E-02	5,030E-02	1,68E+02	1,15E-04	2,00E-03	2,14E-05	1,13E-04	4,78E+00
4,97E-05	3,00E-02	5,027E-02	1,68E+02	1,15E-04	2,00E-03	5,38E-06	1,12E-04	5,27E+00
3,98E-05	3,00E-02	5,027E-02	1,68E+02	1,15E-04	2,00E-03	3,61E-06	1,11E-04	5,38E+00
0,00E+00	3,00E-02	5,025E-02	1,68E+02	1,15E-04	2,00E-03	3,83E-06	1,05E-04	5,73E+00
-3,98E-05	3,00E-02	5,027E-02	1,68E+02	1,15E-04	2,00E-03	1,99E-06	9,25E-05	6,15E+00
-7,95E-05	3,00E-02	5,029E-02	1,68E+02	1,15E-04	2,00E-03	1,26E-06	7,48E-05	6,33E+00
-1,19E-04	3,00E-02	5,031E-02	1,68E+02	1,15E-04	2,00E-03	1,20E-06	5,97E-05	6,47E+00
-1,59E-04	3,00E-02	5,033E-02	1,68E+02	1,14E-04	2,00E-03	3,18E-06	3,81E-05	6,71E+00
-1,99E-04	3,00E-02	5,035E-02	1,68E+02	1,14E-04	2,00E-03	3,16E-06	2,36E-05	6,71E+00
-2,38E-04	3,00E-02	5,037E-02	1,68E+02	1,14E-04	2,00E-03	4,30E-06	3,48E-06	6,88E+00
-2,78E-04	3,00E-02	5,039E-02	1,68E+02	1,14E-04	2,00E-03	1,60E-05	7,06E-07	8,12E+00
-3,96E-04	3,00E-02	5,045E-02	1,68E+02	1,14E-04	2,00E-03	1,39E-04	6,26E-07	9,47E+00

Anhang

Säure+ Base- mol/l	Oxid g	Volumen l	Spez. Oberflä. m ² /g	[Me](0) mol/l	KNO ₃ mol/l	[Al](gl) mol/l	[Ni](gl) mol/l	pH(gl)
9,85E-04	6,00E-02	5,075E-02	1,68E+02	1,14E-04	2,00E-03	2,26E-04	1,11E-04	3,96E+00
3,96E-04	6,00E-02	5,045E-02	1,68E+02	1,14E-04	2,00E-03	1,19E-04	1,11E-04	4,26E+00
1,99E-04	6,00E-02	5,035E-02	1,68E+02	1,14E-04	2,00E-03	4,04E-05	1,09E-04	4,62E+00
9,94E-05	6,00E-02	5,030E-02	1,68E+02	1,15E-04	2,00E-03	4,29E-06	1,08E-04	5,20E+00
3,98E-05	6,00E-02	5,027E-02	1,68E+02	1,15E-04	2,00E-03	2,77E-06	1,00E-04	5,57E+00
0,00E+00	6,00E-02	5,025E-02	1,68E+02	1,15E-04	2,00E-03	2,09E-06	9,02E-05	5,84E+00
-3,98E-05	6,00E-02	5,027E-02	1,68E+02	1,15E-04	2,00E-03	2,39E-06	7,86E-05	6,22E+00
-7,95E-05	6,00E-02	5,029E-02	1,68E+02	1,15E-04	2,00E-03	1,69E-06	6,45E-05	6,35E+00
-1,19E-04	6,00E-02	5,031E-02	1,68E+02	1,15E-04	2,00E-03	1,74E-06	4,55E-05	6,39E+00
-1,59E-04	6,00E-02	5,033E-02	1,68E+02	1,14E-04	2,00E-03	3,48E-06	3,10E-05	6,57E+00
-1,99E-04	6,00E-02	5,035E-02	1,68E+02	1,14E-04	2,00E-03	2,52E-06	1,01E-05	6,75E+00
-2,38E-04	6,00E-02	5,037E-02	1,68E+02	1,14E-04	2,00E-03	4,13E-06	2,34E-06	6,95E+00
-2,98E-04	6,00E-02	5,040E-02	1,68E+02	1,14E-04	2,00E-03	2,67E-05	8,84E-07	8,14E+00
-4,95E-04	6,00E-02	5,050E-02	1,68E+02	1,14E-04	2,00E-03	9,94E-05	8,84E-07	9,51E+00

Säure+ Base- mol/l	Oxid g	Volumen l	Spez. Oberflä. m ² /g	[Me](0) mol/l	KNO ₃ mol/l	[Al](gl) mol/l	[Ni](gl) mol/l	pH(gl)
-4,95E-04	1,00E-01	5,050E-02	1,68E+02	1,14E-04	2,00E-03	6,76E-05	6,06E-07	9,28E+00
-2,98E-04	1,00E-01	5,040E-02	1,68E+02	1,14E-04	2,00E-03	1,46E-05	7,64E-07	7,80E+00
-2,38E-04	1,00E-01	5,037E-02	1,68E+02	1,14E-04	2,00E-03	3,99E-06	1,87E-06	6,97E+00
-1,99E-04	1,00E-01	5,035E-02	1,68E+02	1,14E-04	2,00E-03	3,32E-06	7,18E-06	6,74E+00
-1,59E-04	1,00E-01	5,033E-02	1,68E+02	1,14E-04	2,00E-03	1,97E-06	1,83E-05	6,48E+00
-1,19E-04	1,00E-01	5,031E-02	1,68E+02	1,15E-04	2,00E-03	2,04E-06	3,29E-05	6,37E+00
-7,95E-05	1,00E-01	5,029E-02	1,68E+02	1,15E-04	2,00E-03	2,09E-06	4,98E-05	6,34E+00
-3,98E-05	1,00E-01	5,027E-02	1,68E+02	1,15E-04	2,00E-03	1,98E-06	7,42E-05	6,14E+00
0,00E+00	1,00E-01	5,025E-02	1,68E+02	1,15E-04	2,00E-03	2,41E-06	8,35E-05	5,86E+00
3,98E-05	1,00E-01	5,027E-02	1,68E+02	1,15E-04	2,00E-03	7,04E-06	8,72E-05	5,67E+00
9,94E-05	1,00E-01	5,030E-02	1,68E+02	1,15E-04	2,00E-03	3,50E-06	9,51E-05	5,39E+00
1,99E-04	1,00E-01	5,035E-02	1,68E+02	1,14E-04	2,00E-03	9,27E-06	1,05E-04	4,99E+00
3,96E-04	1,00E-01	5,045E-02	1,68E+02	1,14E-04	2,00E-03	3,54E-05	1,10E-04	4,57E+00
5,93E-04	1,00E-01	5,055E-02	1,68E+02	1,14E-04	2,00E-03	9,51E-05	1,10E-04	4,36E+00
1,95E-03	1,00E-01	5,125E-02	1,68E+02	1,12E-04	2,00E-03	3,05E-04	1,10E-04	3,90E+00
9,85E-04	1,00E-01	5,075E-02	1,68E+02	1,14E-04	2,00E-03	1,70E-04	1,10E-04	4,15E+00

Anhang

Säure+ Base- mol/l	Oxid g	Volumen l	Spez. Oberflä. m ² /g	[Me](0) mol/l	KNO ₃ mol/l	[Al](gl) mol/l	[Ni](gl) mol/l	pH(gl)
-4,95E-04	2,00E-01	5,050E-02	1,68E+02	1,14E-04	2,00E-03	4,41E-05	7,19E-07	8,94E+00
-2,98E-04	2,00E-01	5,040E-02	1,68E+02	1,14E-04	2,00E-03	1,08E-05	1,92E-06	7,65E+00
-2,38E-04	2,00E-01	5,037E-02	1,68E+02	1,14E-04	2,00E-03	4,55E-06	2,32E-06	6,92E+00
-1,59E-04	2,00E-01	5,033E-02	1,68E+02	1,14E-04	2,00E-03	1,50E-06	1,87E-05	6,48E+00
-1,19E-04	2,00E-01	5,031E-02	1,68E+02	1,15E-04	2,00E-03	2,78E-06	2,15E-05	6,25E+00
-7,95E-05	2,00E-01	5,029E-02	1,68E+02	1,15E-04	2,00E-03	1,83E-06	3,12E-05	6,20E+00
-3,98E-05	2,00E-01	5,027E-02	1,68E+02	1,15E-04	2,00E-03	3,47E-06	4,61E-05	6,07E+00
0,00E+00	2,00E-01	5,025E-02	1,68E+02	1,15E-04	2,00E-03	2,05E-06	5,22E-05	5,88E+00
3,98E-05	2,00E-01	5,027E-02	1,68E+02	1,15E-04	2,00E-03	2,27E-06	5,70E-05	5,76E+00
9,94E-05	2,00E-01	5,030E-02	1,68E+02	1,15E-04	2,00E-03	3,23E-06	7,10E-05	5,44E+00
1,99E-04	2,00E-01	5,031E-02	1,68E+02	1,15E-04	2,00E-03	4,49E-06	8,64E-05	5,23E+00
4,95E-04	2,00E-01	5,050E-02	1,68E+02	1,14E-04	2,00E-03	2,63E-05	1,05E-04	4,79E+00
9,85E-04	2,00E-01	5,075E-02	1,68E+02	1,14E-04	2,00E-03	8,88E-05	1,07E-04	4,26E+00
1,47E-03	2,00E-01	5,100E-02	1,68E+02	1,13E-04	2,00E-03	1,27E-04	1,08E-04	4,17E+00
1,95E-03	2,00E-01	5,125E-02	1,68E+02	1,12E-04	2,00E-03	1,14E-04	1,10E-04	4,06E+00
3,83E-03	2,00E-01	5,225E-02	1,68E+02	1,10E-04	2,00E-03	3,13E-04	1,08E-04	3,85E+00
7,37E-03	2,00E-01	5,425E-02	1,68E+02	1,06E-04	2,00E-03	7,30E-04	1,04E-04	3,44E+00

Säure+ Base- mol/l	Oxid g	Volumen l	Spez. Oberflä. m ² /g	[Me](0) mol/l	KNO ₃ mol/l	[Al](gl) mol/l	[Ni](gl) mol/l	pH(gl)
7,37E-03	3,00E-01	5,425E-02	1,68E+02	1,06E-04	2,00E-03	6,25E-04	1,04E-04	3,68E+00
3,83E-03	3,00E-01	5,225E-02	1,68E+02	1,10E-04	2,00E-03	1,86E-04	1,08E-04	4,02E+00
1,47E-03	3,00E-01	5,100E-02	1,68E+02	1,13E-04	2,00E-03	8,04E-05	1,04E-04	4,27E+00
9,85E-04	3,00E-01	5,075E-02	1,68E+02	1,14E-04	2,00E-03	4,80E-05	1,00E-04	4,46E+00
4,95E-04	3,00E-01	5,050E-02	1,68E+02	1,14E-04	2,00E-03	1,25E-05	8,85E-05	4,93E+00
1,99E-04	3,00E-01	5,035E-02	1,68E+02	1,14E-04	2,00E-03	3,77E-06	6,76E-05	5,41E+00
9,94E-05	3,00E-01	5,030E-02	1,68E+02	1,15E-04	2,00E-03	2,54E-06	5,12E-05	5,76E+00
3,98E-05	3,00E-01	5,027E-02	1,68E+02	1,15E-04	2,00E-03	2,33E-06	4,09E-05	5,81E+00
0,00E+00	3,00E-01	5,025E-02	1,68E+02	1,15E-04	2,00E-03	1,95E-06	3,58E-05	5,90E+00
-3,98E-05	3,00E-01	5,027E-02	1,68E+02	1,15E-04	2,00E-03	1,69E-06	2,91E-05	6,02E+00
-7,95E-05	3,00E-01	5,029E-02	1,68E+02	1,15E-04	2,00E-03	1,30E-06	2,28E-05	6,35E+00
-1,19E-04	3,00E-01	5,031E-02	1,68E+02	1,15E-04	2,00E-03	1,72E-06	1,39E-05	6,53E+00
-1,59E-04	3,00E-01	5,033E-02	1,68E+02	1,14E-04	2,00E-03	2,48E-06	7,43E-06	6,58E+00
-2,38E-04	3,00E-01	5,037E-02	1,68E+02	1,14E-04	2,00E-03	7,81E-06	1,02E-06	7,24E+00
-2,98E-04	3,00E-01	5,040E-02	1,68E+02	1,14E-04	2,00E-03	1,28E-05	3,99E-07	7,76E+00
-4,95E-04	3,00E-01	5,050E-02	1,68E+02	1,14E-04	2,00E-03	5,18E-05	3,99E-07	8,94E+00

H) Einfluß der Calciniertemperatur

1) gleiche Aluminiumoxideinwaage im System

a) Metallion: Kupfer

Aluminiumoxid 823

Säure+ Base- mol/l	Oxid g	Volumen l	Spez. Oberflä. m ² /g	[Me](0) mol/l	KNO ₃ mol/l	[Al](gl) mol/l	[Cu](gl) mol/l	pH(gl)
1,95E-03	1,00E-01	5,125E-02	2,19E+02	9,93E-05	2,00E-03	3,95E-04	9,57E-05	3,60E+00
7,90E-04	1,00E-01	5,065E-02	2,19E+02	1,01E-04	2,00E-03	1,03E-04	9,01E-05	4,09E+00
3,96E-04	1,00E-01	5,045E-02	2,19E+02	1,01E-04	2,00E-03	1,36E-04	8,25E-05	4,43E+00
2,98E-04	1,00E-01	5,040E-02	2,19E+02	1,01E-04	2,00E-03	4,70E-06	7,69E-05	4,59E+00
1,99E-04	1,00E-01	5,035E-02	2,19E+02	1,01E-04	2,00E-03	1,64E-06	6,69E-05	4,83E+00
9,94E-05	1,00E-01	5,030E-02	2,19E+02	1,01E-04	2,00E-03	1,10E-06	5,38E-05	5,01E+00
3,98E-05	1,00E-01	5,027E-02	2,19E+02	1,01E-04	2,00E-03	8,71E-07	3,66E-05	5,25E+00
0,00E+00	1,00E-01	5,025E-02	2,19E+02	1,01E-04	2,00E-03	6,25E-07	2,77E-05	5,38E+00
-3,98E-05	1,00E-01	5,027E-02	2,19E+02	1,01E-04	2,00E-03	2,36E-07	1,87E-05	5,43E+00
-7,95E-05	1,00E-01	5,029E-02	2,19E+02	1,01E-04	2,00E-03	2,33E-07	8,82E-06	5,71E+00
-1,19E-04	1,00E-01	5,031E-02	2,19E+02	1,01E-04	2,00E-03	6,85E-07	4,70E-06	5,98E+00
-1,59E-04	1,00E-01	5,033E-02	2,19E+02	1,01E-04	2,00E-03	1,15E-06	2,30E-06	6,23E+00
-1,99E-04	1,00E-01	5,035E-02	2,19E+02	1,01E-04	2,00E-03	1,28E-06	8,93E-07	6,53E+00
-2,98E-04	1,00E-01	5,040E-02	2,19E+02	1,01E-04	2,00E-03	2,29E-06	1,15E-07	7,54E+00
-4,95E-04	1,00E-01	5,050E-02	2,19E+02	1,01E-04	2,00E-03	2,11E-05	1,15E-07	9,44E+00

Aluminiumoxid 923

Säure+ Base- mol/l	Oxid g	Volumen l	Spez. Oberflä. m ² /g	[Me](0) mol/l	KNO ₃ mol/l	[Al](gl) mol/l	[Cu](gl) mol/l	pH(gl)
1,95E-03	1,00E-01	5,125E-02	1,94E+02	9,93E-05	2,00E-03	4,31E-04	9,69E-05	3,43E+00
7,90E-04	1,00E-01	5,065E-02	1,94E+02	1,01E-04	2,00E-03	8,74E-05	9,40E-05	3,88E+00
3,96E-04	1,00E-01	5,045E-02	1,94E+02	1,01E-04	2,00E-03	2,09E-05	8,63E-05	4,20E+00
2,98E-04	1,00E-01	5,040E-02	1,94E+02	1,01E-04	2,00E-03	8,72E-06	8,18E-05	4,38E+00
1,99E-04	1,00E-01	5,035E-02	1,94E+02	1,01E-04	2,00E-03	4,76E-06	7,83E-05	4,54E+00
9,94E-05	1,00E-01	5,030E-02	1,94E+02	1,01E-04	2,00E-03	3,35E-07	6,02E-05	4,95E+00
3,98E-05	1,00E-01	5,027E-02	1,94E+02	1,01E-04	2,00E-03	3,21E-07	4,74E-05	5,17E+00
0,00E+00	1,00E-01	5,025E-02	1,94E+02	1,01E-04	2,00E-03	9,65E-07	3,95E-05	5,21E+00
-3,98E-05	1,00E-01	5,027E-02	1,94E+02	1,01E-04	2,00E-03	2,31E-07	3,02E-05	5,38E+00
-7,95E-05	1,00E-01	5,029E-02	1,94E+02	1,01E-04	2,00E-03	3,66E-07	1,25E-05	5,56E+00
-1,19E-04	1,00E-01	5,031E-02	1,94E+02	1,01E-04	2,00E-03	2,68E-07	1,04E-05	5,75E+00
-1,59E-04	1,00E-01	5,033E-02	1,94E+02	1,01E-04	2,00E-03	6,60E-07	4,07E-06	6,14E+00
-1,99E-04	1,00E-01	5,035E-02	1,94E+02	1,01E-04	2,00E-03	5,64E-07	1,20E-06	6,49E+00
-3,97E-04	1,00E-01	5,040E-02	1,94E+02	1,01E-04	2,00E-03	2,56E-06	2,19E-07	7,92E+00
-5,94E-04	1,00E-01	5,050E-02	1,94E+02	1,01E-04	2,00E-03	1,74E-05	2,19E-07	9,58E+00

Anhang

Aluminiumoxid 1023

Säure+ Base- mol/l	Oxid g	Volumen l	Spez. Oberflä. m ² /g	[Me](0) mol/l	KNO ₃ mol/l	[Al](gl) mol/l	[Cu](gl) mol/l	pH(gl)
1,95E-03	1,00E-01	5,125E-02	1,79E+02	9,93E-05	2,00E-03	3,78E-04	9,74E-05	3,36E+00
7,90E-04	1,00E-01	5,065E-02	1,79E+02	1,01E-04	2,00E-03	8,66E-05	9,41E-05	3,86E+00
3,96E-04	1,00E-01	5,045E-02	1,79E+02	1,01E-04	2,00E-03	2,68E-05	8,84E-05	4,24E+00
2,98E-04	1,00E-01	5,040E-02	1,79E+02	1,01E-04	2,00E-03	8,04E-06	8,37E-05	4,41E+00
1,99E-04	1,00E-01	5,035E-02	1,79E+02	1,01E-04	2,00E-03	2,68E-06	7,70E-05	4,61E+00
9,94E-05	1,00E-01	5,030E-02	1,79E+02	1,01E-04	2,00E-03	4,78E-07	6,36E-05	4,97E+00
3,98E-05	1,00E-01	5,027E-02	1,79E+02	1,01E-04	2,00E-03	9,51E-07	4,12E-05	5,27E+00
0,00E+00	1,00E-01	5,025E-02	1,79E+02	1,01E-04	2,00E-03	6,24E-07	3,30E-05	5,43E+00
-3,98E-05	1,00E-01	5,027E-02	1,79E+02	1,01E-04	2,00E-03	8,32E-07	2,30E-05	5,51E+00
-7,95E-05	1,00E-01	5,029E-02	1,79E+02	1,01E-04	2,00E-03	2,33E-06	1,39E-05	5,67E+00
-1,19E-04	1,00E-01	5,031E-02	1,79E+02	1,01E-04	2,00E-03	1,78E-06	9,78E-06	5,90E+00
-1,59E-04	1,00E-01	5,033E-02	1,79E+02	1,01E-04	2,00E-03	2,70E-06	4,87E-06	6,17E+00
-1,99E-04	1,00E-01	5,035E-02	1,79E+02	1,01E-04	2,00E-03	1,78E-06	1,60E-06	6,55E+00
-3,97E-04	1,00E-01	5,040E-02	1,79E+02	1,01E-04	2,00E-03	3,35E-06	7,56E-07	7,72E+00
-5,94E-04	1,00E-01	5,050E-02	1,79E+02	1,01E-04	2,00E-03	2,48E-05	2,61E-07	9,74E+00

Aluminiumoxid 1123

Säure+ Base- mol/l	Oxid g	Volumen l	Spez. Oberflä. m ² /g	[Me](0) mol/l	KNO ₃ mol/l	[Al](gl) mol/l	[Cu](gl) mol/l	pH(gl)
1,95E-03	1,00E-01	5,125E-02	1,44E+02	9,93E-05	2,00E-03	3,57E-04	9,69E-05	3,30E+00
7,90E-04	1,00E-01	5,065E-02	1,44E+02	1,01E-04	2,00E-03	9,85E-05	9,49E-05	3,98E+00
3,96E-04	1,00E-01	5,045E-02	1,44E+02	1,01E-04	2,00E-03	2,11E-05	9,16E-05	4,36E+00
1,99E-04	1,00E-01	5,035E-02	1,44E+02	1,01E-04	2,00E-03	8,70E-06	8,79E-05	4,47E+00
9,94E-05	1,00E-01	5,030E-02	1,44E+02	1,01E-04	2,00E-03	1,22E-06	6,50E-05	5,01E+00
3,98E-05	1,00E-01	5,027E-02	1,44E+02	1,01E-04	2,00E-03	9,82E-07	5,00E-05	5,18E+00
0,00E+00	1,00E-01	5,025E-02	1,44E+02	1,01E-04	2,00E-03	1,73E-07	4,26E-05	5,40E+00
-3,98E-05	1,00E-01	5,027E-02	1,44E+02	1,01E-04	2,00E-03	3,51E-07	3,26E-05	5,46E+00
-7,95E-05	1,00E-01	5,029E-02	1,44E+02	1,01E-04	2,00E-03	5,95E-07	1,91E-05	5,66E+00
-1,19E-04	1,00E-01	5,031E-02	1,44E+02	1,01E-04	2,00E-03	9,64E-07	1,16E-05	5,89E+00
-1,59E-04	1,00E-01	5,033E-02	1,44E+02	1,01E-04	2,00E-03	3,21E-07	4,38E-06	6,18E+00
-1,99E-04	1,00E-01	5,035E-02	1,44E+02	1,01E-04	2,00E-03	1,16E-07	3,18E-06	6,43E+00
-3,97E-04	1,00E-01	5,040E-02	1,44E+02	1,01E-04	2,00E-03	2,22E-06	8,16E-08	7,65E+00
-5,94E-04	1,00E-01	5,050E-02	1,44E+02	1,01E-04	2,00E-03	8,63E-06	8,16E-08	9,67E+00

Anhang

Aluminiumoxid 1223

Säure+ Base- mol/l	Oxid g	Volumen l	Spez. Oberflä. m ² /g	[Me](0) mol/l	KNO ₃ mol/l	[Al](gl) mol/l	[Cu](gl) mol/l	pH(gl)
1,95E-03	1,00E-01	5,125E-02	1,34E+02	9,93E-05	2,00E-03	2,98E-04	9,52E-05	3,57E+00
7,90E-04	1,00E-01	5,065E-02	1,34E+02	1,01E-04	2,00E-03	1,22E-04	9,42E-05	3,94E+00
3,96E-04	1,00E-01	5,045E-02	1,34E+02	1,01E-04	2,00E-03	2,95E-05	8,90E-05	4,35E+00
2,98E-04	1,00E-01	5,040E-02	1,34E+02	1,01E-04	2,00E-03	9,90E-06	8,63E-05	4,40E+00
1,99E-04	1,00E-01	5,035E-02	1,34E+02	1,01E-04	2,00E-03	4,02E-06	8,22E-05	4,58E+00
9,94E-05	1,00E-01	5,030E-02	1,34E+02	1,01E-04	2,00E-03	1,88E-06	6,19E-05	4,96E+00
3,98E-05	1,00E-01	5,027E-02	1,34E+02	1,01E-04	2,00E-03	8,15E-07	5,32E-05	5,18E+00
0,00E+00	1,00E-01	5,025E-02	1,34E+02	1,01E-04	2,00E-03	9,26E-07	4,38E-05	5,33E+00
-3,98E-05	1,00E-01	5,027E-02	1,34E+02	1,01E-04	2,00E-03	5,36E-07	3,27E-05	5,55E+00
-7,95E-05	1,00E-01	5,029E-02	1,34E+02	1,01E-04	2,00E-03	3,21E-07	2,39E-05	5,66E+00
-1,19E-04	1,00E-01	5,031E-02	1,34E+02	1,01E-04	2,00E-03	6,46E-07	1,27E-05	5,84E+00
-1,59E-04	1,00E-01	5,033E-02	1,34E+02	1,01E-04	2,00E-03	2,31E-07	4,24E-06	6,14E+00
-1,99E-04	1,00E-01	5,035E-02	1,34E+02	1,01E-04	2,00E-03	1,36E-07	9,79E-07	6,58E+00
-2,98E-04	1,00E-01	5,040E-02	1,34E+02	1,01E-04	2,00E-03	2,95E-06	7,76E-07	8,17E+00
-4,95E-04	1,00E-01	5,050E-02	1,34E+02	1,01E-04	2,00E-03	1,16E-05	1,69E-08	9,80E+00

Aluminiumoxid 1323(2)

Säure+ Base- mol/l	Oxid g	Volumen l	Spez. Oberflä. m ² /g	[Me](0) mol/l	KNO ₃ mol/l	[Al](gl) mol/l	[Cu](gl) mol/l	pH(gl)
1,95E-03	1,00E-01	5,125E-02	9,99E+01	9,93E-05	2,00E-03	5,37E-04	9,68E-05	3,67E+00
7,90E-04	1,00E-01	5,065E-02	9,99E+01	1,01E-04	2,00E-03	1,51E-04	9,60E-05	4,03E+00
3,96E-04	1,00E-01	5,045E-02	9,99E+01	1,01E-04	2,00E-03	5,73E-05	9,37E-05	4,32E+00
2,98E-04	1,00E-01	5,040E-02	9,99E+01	1,01E-04	2,00E-03	3,72E-05	9,22E-05	4,42E+00
1,99E-04	1,00E-01	5,035E-02	9,99E+01	1,01E-04	2,00E-03	1,28E-05	8,79E-05	4,58E+00
9,94E-05	1,00E-01	5,030E-02	9,99E+01	1,01E-04	2,00E-03	4,18E-06	7,77E-05	4,93E+00
3,98E-05	1,00E-01	5,027E-02	9,99E+01	1,01E-04	2,00E-03	3,41E-06	6,56E-05	5,16E+00
0,00E+00	1,00E-01	5,025E-02	9,99E+01	1,01E-04	2,00E-03	1,21E-06	5,85E-05	5,39E+00
-3,98E-05	1,00E-01	5,027E-02	9,99E+01	1,01E-04	2,00E-03	4,37E-08	4,55E-05	5,57E+00
-7,95E-05	1,00E-01	5,029E-02	9,99E+01	1,01E-04	2,00E-03	6,65E-08	3,20E-05	5,74E+00
-1,19E-04	1,00E-01	5,031E-02	9,99E+01	1,01E-04	2,00E-03	2,44E-07	2,23E-05	5,95E+00
-1,59E-04	1,00E-01	5,033E-02	9,99E+01	1,01E-04	2,00E-03	1,74E-07	8,61E-06	6,16E+00
-1,99E-04	1,00E-01	5,035E-02	9,99E+01	1,01E-04	2,00E-03	1,66E-07	2,62E-06	6,59E+00
-2,98E-04	1,00E-01	5,040E-02	9,99E+01	1,01E-04	2,00E-03	1,17E-05	6,95E-07	8,24E+00
-4,95E-04	1,00E-01	5,050E-02	9,99E+01	1,01E-04	2,00E-03	4,70E-05	6,95E-07	9,10E+00

Anhang

b) Metallion: Nickel

Aluminiumoxid 823

Säure+ Base- mol/l	Oxid g	Volumen l	Spez. Oberflä. m²/g	[Me](0) mol/l	KNO₃ mol/l	[Al](gl) mol/l	[Ni](gl) mol/l	pH(gl)
1,18E-03	1,00E-01	5,085E-02	2,19E+02	1,13E-04	2,00E-03	1,97E-04	1,11E-04	3,92E+00
5,93E-04	1,00E-01	5,055E-02	2,19E+02	1,14E-04	2,00E-03	4,47E-05	1,10E-04	4,33E+00
3,96E-04	1,00E-01	5,045E-02	2,19E+02	1,14E-04	2,00E-03	1,67E-05	1,08E-04	4,52E+00
1,99E-04	1,00E-01	5,035E-02	2,19E+02	1,14E-04	2,00E-03	6,24E-07	1,05E-04	5,03E+00
9,94E-05	1,00E-01	5,030E-02	2,19E+02	1,15E-04	2,00E-03	3,65E-07	9,64E-05	5,50E+00
3,98E-05	1,00E-01	5,027E-02	2,19E+02	1,15E-04	2,00E-03	5,61E-07	8,63E-05	5,84E+00
0,00E+00	1,00E-01	5,025E-02	2,19E+02	1,15E-04	2,00E-03	6,98E-07	7,75E-05	6,01E+00
-3,98E-05	1,00E-01	5,027E-02	2,19E+02	1,15E-04	2,00E-03	4,57E-07	6,85E-05	6,14E+00
-7,95E-05	1,00E-01	5,029E-02	2,19E+02	1,15E-04	2,00E-03	5,32E-07	5,84E-05	6,31E+00
-1,19E-04	1,00E-01	5,031E-02	2,19E+02	1,15E-04	2,00E-03	9,64E-07	4,24E-05	6,40E+00
-1,59E-04	1,00E-01	5,033E-02	2,19E+02	1,14E-04	2,00E-03	2,12E-07	2,79E-05	6,50E+00
-1,99E-04	1,00E-01	5,035E-02	2,19E+02	1,14E-04	2,00E-03	2,02E-07	1,29E-05	6,65E+00
-2,38E-04	1,00E-01	5,037E-02	2,19E+02	1,14E-04	2,00E-03	1,67E-07	4,73E-06	6,87E+00
-2,98E-04	1,00E-01	5,040E-02	2,19E+02	1,14E-04	2,00E-03	7,99E-07	3,96E-07	7,56E+00
-4,95E-04	1,00E-01	5,050E-02	2,19E+02	1,14E-04	2,00E-03	2,09E-05	3,96E-07	9,22E+00

Aluminiumoxid 923

Säure+ Base- mol/l	Oxid g	Volumen l	Spez. Oberflä. m²/g	[Me](0) mol/l	KNO₃ mol/l	[Al](gl) mol/l	[Ni](gl) mol/l	pH(gl)
1,18E-03	1,00E-01	5,085E-02	1,94E+02	1,13E-04	2,00E-03	2,36E-04	1,10E-04	4,04E+00
5,93E-04	1,00E-01	5,055E-02	1,94E+02	1,14E-04	2,00E-03	5,01E-05	1,10E-04	4,26E+00
3,96E-04	1,00E-01	5,045E-02	1,94E+02	1,14E-04	2,00E-03	2,06E-05	1,09E-04	4,44E+00
1,99E-04	1,00E-01	5,035E-02	1,94E+02	1,14E-04	2,00E-03	1,23E-06	1,05E-04	5,00E+00
9,94E-05	1,00E-01	5,030E-02	1,94E+02	1,15E-04	2,00E-03	1,02E-06	9,63E-05	5,40E+00
3,98E-05	1,00E-01	5,027E-02	1,94E+02	1,15E-04	2,00E-03	8,48E-07	8,60E-05	5,75E+00
0,00E+00	1,00E-01	5,025E-02	1,94E+02	1,15E-04	2,00E-03	8,74E-07	8,09E-05	5,91E+00
-3,98E-05	1,00E-01	5,027E-02	1,94E+02	1,15E-04	2,00E-03	8,96E-07	6,95E-05	6,05E+00
-7,95E-05	1,00E-01	5,029E-02	1,94E+02	1,15E-04	2,00E-03	8,24E-07	5,37E-05	6,35E+00
-1,19E-04	1,00E-01	5,031E-02	1,94E+02	1,15E-04	2,00E-03	8,96E-07	4,03E-05	6,38E+00
-1,59E-04	1,00E-01	5,033E-02	1,94E+02	1,14E-04	2,00E-03	9,20E-07	2,55E-05	6,48E+00
-1,99E-04	1,00E-01	5,035E-02	1,94E+02	1,14E-04	2,00E-03	1,11E-06	1,23E-05	6,62E+00
-2,38E-04	1,00E-01	5,037E-02	1,94E+02	1,14E-04	2,00E-03	9,43E-07	4,49E-06	6,75E+00
-2,98E-04	1,00E-01	5,040E-02	1,94E+02	1,14E-04	2,00E-03	1,51E-06	8,40E-07	7,54E+00
-4,95E-04	1,00E-01	5,050E-02	1,94E+02	1,14E-04	2,00E-03	2,65E-05	7,94E-09	9,35E+00

Anhang

Aluminiumoxid 1023

Säure+ Base- mol/l	Oxid g	Volumen l	Spez. Oberflä. m ² /g	[Me](0) mol/l	KNO ₃ mol/l	[Al](gl) mol/l	[Ni](gl) mol/l	pH(gl)
1,18E-03	1,00E-01	5,085E-02	1,79E+02	1,13E-04	2,00E-03	1,99E-04	1,07E-04	3,96E+00
5,93E-04	1,00E-01	5,055E-02	1,79E+02	1,14E-04	2,00E-03	1,17E-04	1,11E-04	4,17E+00
3,96E-04	1,00E-01	5,045E-02	1,79E+02	1,14E-04	2,00E-03	3,82E-05	1,09E-04	4,43E+00
1,99E-04	1,00E-01	5,035E-02	1,79E+02	1,14E-04	2,00E-03	9,68E-06	1,07E-04	4,86E+00
9,94E-05	1,00E-01	5,030E-02	1,79E+02	1,15E-04	2,00E-03	4,65E-06	9,91E-05	5,36E+00
3,98E-05	1,00E-01	5,027E-02	1,79E+02	1,15E-04	2,00E-03	9,86E-07	8,83E-05	5,62E+00
0,00E+00	1,00E-01	5,025E-02	1,79E+02	1,15E-04	2,00E-03	5,61E-07	7,92E-05	5,80E+00
-3,98E-05	1,00E-01	5,027E-02	1,79E+02	1,15E-04	2,00E-03	3,62E-07	7,10E-05	6,02E+00
-7,95E-05	1,00E-01	5,029E-02	1,79E+02	1,15E-04	2,00E-03	3,12E-07	5,86E-05	6,22E+00
-1,19E-04	1,00E-01	5,031E-02	1,79E+02	1,15E-04	2,00E-03	5,33E-07	4,38E-05	6,32E+00
-1,59E-04	1,00E-01	5,033E-02	1,79E+02	1,14E-04	2,00E-03	6,99E-07	2,57E-05	6,48E+00
-1,99E-04	1,00E-01	5,035E-02	1,79E+02	1,14E-04	2,00E-03	7,23E-07	1,10E-05	6,61E+00
-2,38E-04	1,00E-01	5,037E-02	1,79E+02	1,14E-04	2,00E-03	7,52E-07	2,60E-06	6,77E+00
-2,98E-04	1,00E-01	5,040E-02	1,79E+02	1,14E-04	2,00E-03	1,40E-06	5,35E-06	7,44E+00
-4,95E-04	1,00E-01	5,050E-02	1,79E+02	1,14E-04	2,00E-03	1,94E-05	8,51E-06	9,57E+00

Aluminiumoxid 1123

Säure+ Base- mol/l	Oxid g	Volumen l	Spez. Oberflä. m ² /g	[Me](0) mol/l	KNO ₃ mol/l	[Al](gl) mol/l	[Ni](gl) mol/l	pH(gl)
1,18E-03	1,00E-01	5,085E-02	1,44E+02	1,13E-04	2,00E-03	1,67E-04	1,09E-04	3,58E+00
5,93E-04	1,00E-01	5,055E-02	1,44E+02	1,14E-04	2,00E-03	6,60E-05	1,10E-04	3,97E+00
3,96E-04	1,00E-01	5,045E-02	1,44E+02	1,14E-04	2,00E-03	3,33E-05	1,10E-04	4,30E+00
1,99E-04	1,00E-01	5,035E-02	1,44E+02	1,14E-04	2,00E-03	2,40E-06	1,08E-04	4,79E+00
9,94E-05	1,00E-01	5,030E-02	1,44E+02	1,15E-04	2,00E-03	5,30E-08	1,02E-04	5,20E+00
3,98E-05	1,00E-01	5,027E-02	1,44E+02	1,15E-04	2,00E-03	5,32E-07	9,13E-05	5,68E+00
0,00E+00	1,00E-01	5,025E-02	1,44E+02	1,15E-04	2,00E-03	3,65E-07	8,20E-05	5,97E+00
-3,98E-05	1,00E-01	5,027E-02	1,44E+02	1,15E-04	2,00E-03	8,96E-07	7,20E-05	6,12E+00
-7,95E-05	1,00E-01	5,029E-02	1,44E+02	1,15E-04	2,00E-03	7,63E-07	6,12E-05	6,32E+00
-1,19E-04	1,00E-01	5,031E-02	1,44E+02	1,15E-04	2,00E-03	3,62E-07	4,91E-05	6,39E+00
-1,59E-04	1,00E-01	5,033E-02	1,44E+02	1,14E-04	2,00E-03	2,69E-07	2,99E-05	6,46E+00
-1,99E-04	1,00E-01	5,035E-02	1,44E+02	1,14E-04	2,00E-03	6,54E-07	1,24E-05	6,60E+00
-2,38E-04	1,00E-01	5,037E-02	1,44E+02	1,14E-04	2,00E-03	4,46E-08	3,71E-06	6,92E+00
-2,98E-04	1,00E-01	5,040E-02	1,44E+02	1,14E-04	2,00E-03	1,34E-06	4,39E-07	7,76E+00
-4,95E-04	1,00E-01	5,050E-02	1,44E+02	1,14E-04	2,00E-03	2,32E-05	2,43E-07	9,42E+00

Anhang

Aluminiumoxid 1223

Säure+ Base- mol/l	Oxid g	Volumen l	Spez. Oberflä. m ² /g	[Me](0) mol/l	KNO ₃ mol/l	[Al](gl) mol/l	[Ni](gl) mol/l	pH(gl)
1,18E-03	1,00E-01	5,085E-02	1,34E+02	1,13E-04	2,00E-03	2,12E-04	1,10E-04	3,82E+00
5,93E-04	1,00E-01	5,055E-02	1,34E+02	1,14E-04	2,00E-03	6,56E-05	1,10E-04	4,09E+00
3,96E-04	1,00E-01	5,045E-02	1,34E+02	1,14E-04	2,00E-03	2,65E-05	1,11E-04	4,30E+00
1,99E-04	1,00E-01	5,035E-02	1,34E+02	1,14E-04	2,00E-03	7,65E-07	1,09E-04	4,90E+00
9,94E-05	1,00E-01	5,030E-02	1,34E+02	1,15E-04	2,00E-03	2,61E-07	1,04E-04	5,32E+00
3,98E-05	1,00E-01	5,027E-02	1,34E+02	1,15E-04	2,00E-03	3,56E-07	9,57E-05	5,67E+00
0,00E+00	1,00E-01	5,025E-02	1,34E+02	1,15E-04	2,00E-03	5,69E-07	8,69E-05	5,92E+00
-3,98E-05	1,00E-01	5,027E-02	1,34E+02	1,15E-04	2,00E-03	6,33E-07	7,70E-05	6,10E+00
-7,95E-05	1,00E-01	5,029E-02	1,34E+02	1,15E-04	2,00E-03	6,96E-07	6,74E-05	6,32E+00
-1,19E-04	1,00E-01	5,031E-02	1,34E+02	1,15E-04	2,00E-03	3,62E-07	4,54E-05	6,45E+00
-1,59E-04	1,00E-01	5,033E-02	1,34E+02	1,14E-04	2,00E-03	2,31E-07	3,11E-05	6,51E+00
-1,99E-04	1,00E-01	5,035E-02	1,34E+02	1,14E-04	2,00E-03	3,67E-07	1,11E-05	6,56E+00
-2,38E-04	1,00E-01	5,037E-02	1,34E+02	1,14E-04	2,00E-03	3,49E-07	3,71E-06	6,83E+00
-2,98E-04	1,00E-01	5,040E-02	1,34E+02	1,14E-04	2,00E-03	7,57E-07	3,71E-07	7,54E+00
-4,95E-04	1,00E-01	5,050E-02	1,34E+02	1,14E-04	2,00E-03	3,31E-05	2,74E-07	9,66E+00

Aluminiumoxid 1323(2)

Säure+ Base- mol/l	Oxid g	Volumen l	Spez. Oberflä. m ² /g	[Me](0) mol/l	KNO ₃ mol/l	[Al](gl) mol/l	[Ni](gl) mol/l	pH(gl)
1,18E-03	1,00E-01	5,085E-02	9,99E+01	1,13E-04	2,00E-03	1,69E-04	1,10E-04	4,02E+00
5,93E-04	1,00E-01	5,055E-02	9,99E+01	1,14E-04	2,00E-03	1,20E-04	1,11E-04	4,21E+00
3,96E-04	1,00E-01	5,045E-02	9,99E+01	1,14E-04	2,00E-03	5,99E-05	1,11E-04	4,37E+00
1,99E-04	1,00E-01	5,035E-02	9,99E+01	1,14E-04	2,00E-03	1,47E-05	1,12E-04	4,69E+00
9,94E-05	1,00E-01	5,030E-02	9,99E+01	1,15E-04	2,00E-03	8,14E-07	1,10E-04	5,22E+00
3,98E-05	1,00E-01	5,027E-02	9,99E+01	1,15E-04	2,00E-03	5,64E-07	1,04E-04	5,42E+00
0,00E+00	1,00E-01	5,025E-02	9,99E+01	1,15E-04	2,00E-03	5,31E-07	9,77E-05	5,93E+00
-3,98E-05	1,00E-01	5,027E-02	9,99E+01	1,15E-04	2,00E-03	9,57E-07	8,54E-05	6,33E+00
-7,95E-05	1,00E-01	5,029E-02	9,99E+01	1,15E-04	2,00E-03	3,21E-07	7,12E-05	6,47E+00
-1,19E-04	1,00E-01	5,031E-02	9,99E+01	1,15E-04	2,00E-03	6,33E-07	4,91E-05	6,51E+00
-1,59E-04	1,00E-01	5,033E-02	9,99E+01	1,14E-04	2,00E-03	2,32E-07	3,31E-05	6,56E+00
-1,99E-04	1,00E-01	5,035E-02	9,99E+01	1,14E-04	2,00E-03	3,43E-07	1,14E-05	6,72E+00
-2,38E-04	1,00E-01	5,037E-02	9,99E+01	1,14E-04	2,00E-03	2,33E-07	2,69E-06	6,92E+00
-2,98E-04	1,00E-01	5,040E-02	9,99E+01	1,14E-04	2,00E-03	1,14E-05	9,99E-07	8,16E+00
-4,95E-04	1,00E-01	5,050E-02	9,99E+01	1,14E-04	2,00E-03	8,98E-05	9,99E-07	9,41E+00

Anhang

Aluminiumoxid 1323(3)

Säure+ Base- mol/l	Oxid g	Volumen l	Spez. Oberflä. m ² /g	[Me](0) mol/l	KNO ₃ mol/l	[Al](gl) mol/l	[Ni](gl) mol/l	pH(gl)
1,18E-03	1,00E-01	5,085E-02	8,88E+01	1,13E-04	2,00E-03	2,60E-04	1,09E-04	3,95E+00
5,93E-04	1,00E-01	5,055E-02	8,88E+01	1,14E-04	2,00E-03	1,00E-04	1,11E-04	4,36E+00
3,96E-04	1,00E-01	5,045E-02	8,88E+01	1,14E-04	2,00E-03	7,00E-05	1,12E-04	4,46E+00
1,99E-04	1,00E-01	5,035E-02	8,88E+01	1,14E-04	2,00E-03	2,00E-05	1,12E-04	4,72E+00
9,94E-05	1,00E-01	5,030E-02	8,88E+01	1,15E-04	2,00E-03	2,35E-06	1,10E-04	5,17E+00
3,98E-05	1,00E-01	5,027E-02	8,88E+01	1,15E-04	2,00E-03	1,00E-06	1,07E-04	5,54E+00
0,00E+00	1,00E-01	5,025E-02	8,88E+01	1,15E-04	2,00E-03	9,44E-07	1,01E-04	6,04E+00
-3,98E-05	1,00E-01	5,027E-02	8,88E+01	1,15E-04	2,00E-03	9,94E-07	9,11E-05	6,37E+00
-7,95E-05	1,00E-01	5,029E-02	8,88E+01	1,15E-04	2,00E-03	8,14E-07	7,34E-05	6,44E+00
-1,19E-04	1,00E-01	5,031E-02	8,88E+01	1,15E-04	2,00E-03	5,21E-07	5,85E-05	6,55E+00
-1,59E-04	1,00E-01	5,033E-02	8,88E+01	1,14E-04	2,00E-03	2,35E-07	3,74E-05	6,76E+00
-1,99E-04	1,00E-01	5,035E-02	8,88E+01	1,14E-04	2,00E-03	5,62E-07	1,84E-05	6,73E+00
-2,38E-04	1,00E-01	5,037E-02	8,88E+01	1,14E-04	2,00E-03	9,81E-07	5,74E-06	6,87E+00
-2,98E-04	1,00E-01	5,040E-02	8,88E+01	1,14E-04	2,00E-03	5,31E-06	2,88E-07	7,90E+00
-4,95E-04	1,00E-01	5,050E-02	8,88E+01	1,14E-04	2,00E-03	7,00E-05	3,75E-07	9,59E+00

2) gleiche BET-Oberfläche im System

a) Metallion: Kupfer

Aluminiumoxid 823

Säure+ Base- mol/l	Oxid g	Volumen l	Spez. Oberflä. m ² /g	[Me](0) mol/l	KNO ₃ mol/l	[Al](gl) mol/l	[Cu](gl) mol/l	pH(gl)
1,95E-03	4,56E-02	5,125E-02	2,19E+02	9,93E-05	2,00E-03	3,14E-04	9,88E-05	3,41E+00
7,90E-04	4,56E-02	5,065E-02	2,19E+02	1,01E-04	2,00E-03	5,11E-05	9,78E-05	4,02E+00
3,96E-04	4,56E-02	5,045E-02	2,19E+02	1,01E-04	2,00E-03	3,61E-05	9,53E-05	4,32E+00
2,98E-04	4,56E-02	5,040E-02	2,19E+02	1,01E-04	2,00E-03	8,13E-06	9,49E-05	4,46E+00
1,99E-04	4,56E-02	5,035E-02	2,19E+02	1,01E-04	2,00E-03	9,50E-06	9,12E-05	4,63E+00
9,94E-05	4,56E-02	5,030E-02	2,19E+02	1,01E-04	2,00E-03	5,66E-06	8,14E-05	4,91E+00
3,98E-05	4,56E-02	5,027E-02	2,19E+02	1,01E-04	2,00E-03	4,32E-06	6,93E-05	5,13E+00
0,00E+00	4,56E-02	5,025E-02	2,19E+02	1,01E-04	2,00E-03	1,11E-06	6,09E-05	5,38E+00
-3,98E-05	4,56E-02	5,027E-02	2,19E+02	1,01E-04	2,00E-03	9,10E-07	4,65E-05	5,53E+00
-7,95E-05	4,56E-02	5,029E-02	2,19E+02	1,01E-04	2,00E-03	5,65E-07	3,52E-05	5,71E+00
-1,19E-04	4,56E-02	5,031E-02	2,19E+02	1,01E-04	2,00E-03	8,66E-07	2,82E-05	5,89E+00
-1,59E-04	4,56E-02	5,033E-02	2,19E+02	1,01E-04	2,00E-03	2,21E-07	1,31E-05	6,09E+00
-1,99E-04	4,56E-02	5,035E-02	2,19E+02	1,01E-04	2,00E-03	3,42E-07	3,71E-06	6,52E+00
-2,98E-04	4,56E-02	5,040E-02	2,19E+02	1,01E-04	2,00E-03	2,54E-06	3,27E-07	7,82E+00
-4,95E-04	4,56E-02	5,050E-02	2,19E+02	1,01E-04	2,00E-03	1,46E-05	1,74E-07	9,42E+00

Anhang

Aluminiumoxid 923

Säure+ Base- mol/l	Oxid g	Volumen l	Spez. Oberflä. m²/g	[Me](0) mol/l	KNO₃ mol/l	[Al](gl) mol/l	[Cu](gl) mol/l	pH(gl)
1,95E-03	5,14E-02	5,125E-02	1,94E+02	9,93E-05	2,00E-03	3,15E-04	9,82E-05	3,40E+00
7,90E-04	5,14E-02	5,065E-02	1,94E+02	1,01E-04	2,00E-03	8,11E-05	9,84E-05	3,93E+00
3,96E-04	5,14E-02	5,045E-02	1,94E+02	1,01E-04	2,00E-03	3,15E-05	9,57E-05	4,32E+00
2,98E-04	5,14E-02	5,040E-02	1,94E+02	1,01E-04	2,00E-03	1,97E-05	9,57E-05	4,41E+00
1,99E-04	5,14E-02	5,035E-02	1,94E+02	1,01E-04	2,00E-03	7,36E-06	9,26E-05	4,71E+00
9,94E-05	5,14E-02	5,030E-02	1,94E+02	1,01E-04	2,00E-03	6,48E-06	8,40E-05	4,95E+00
3,98E-05	5,14E-02	5,027E-02	1,94E+02	1,01E-04	2,00E-03	4,31E-06	7,11E-05	5,18E+00
0,00E+00	5,14E-02	5,025E-02	1,94E+02	1,01E-04	2,00E-03	2,01E-06	5,92E-05	5,34E+00
-3,98E-05	5,14E-02	5,027E-02	1,94E+02	1,01E-04	2,00E-03	9,91E-07	4,52E-05	5,51E+00
-7,95E-05	5,14E-02	5,029E-02	1,94E+02	1,01E-04	2,00E-03	5,71E-07	3,41E-05	5,76E+00
-1,19E-04	5,14E-02	5,031E-02	1,94E+02	1,01E-04	2,00E-03	3,52E-07	2,53E-05	6,08E+00
-1,59E-04	5,14E-02	5,033E-02	1,94E+02	1,01E-04	2,00E-03	5,60E-07	1,12E-05	6,14E+00
-1,99E-04	5,14E-02	5,035E-02	1,94E+02	1,01E-04	2,00E-03	7,51E-07	3,16E-06	6,56E+00
-2,98E-04	5,14E-02	5,040E-02	1,94E+02	1,01E-04	2,00E-03	1,48E-06	4,65E-07	7,89E+00
-4,95E-04	5,14E-02	5,050E-02	1,94E+02	1,01E-04	2,00E-03	1,91E-05	7,68E-07	9,47E+00

Aluminiumoxid 1023

Säure+ Base- mol/l	Oxid g	Volumen l	Spez. Oberflä. m²/g	[Me](0) mol/l	KNO₃ mol/l	[Al](gl) mol/l	[Cu](gl) mol/l	pH(gl)
1,95E-03	5,57E-02	5,125E-02	1,79E+02	9,93E-05	2,00E-03	2,82E-04	9,87E-05	3,44E+00
7,90E-04	5,57E-02	5,065E-02	1,79E+02	1,01E-04	2,00E-03	7,35E-05	9,82E-05	4,01E+00
3,96E-04	5,57E-02	5,045E-02	1,79E+02	1,01E-04	2,00E-03	2,94E-05	9,65E-05	4,37E+00
2,98E-04	5,57E-02	5,040E-02	1,79E+02	1,01E-04	2,00E-03	1,24E-05	9,39E-05	4,49E+00
1,99E-04	5,57E-02	5,035E-02	1,79E+02	1,01E-04	2,00E-03	1,19E-05	9,15E-05	4,64E+00
9,94E-05	5,57E-02	5,030E-02	1,79E+02	1,01E-04	2,00E-03	5,81E-06	8,20E-05	4,98E+00
3,98E-05	5,57E-02	5,027E-02	1,79E+02	1,01E-04	2,00E-03	4,50E-06	7,17E-05	5,23E+00
0,00E+00	5,57E-02	5,025E-02	1,79E+02	1,01E-04	2,00E-03	4,01E-06	6,02E-05	5,28E+00
-3,98E-05	5,57E-02	5,027E-02	1,79E+02	1,01E-04	2,00E-03	9,64E-07	4,87E-05	5,57E+00
-7,95E-05	5,57E-02	5,029E-02	1,79E+02	1,01E-04	2,00E-03	7,39E-07	3,53E-05	5,69E+00
-1,19E-04	5,57E-02	5,031E-02	1,79E+02	1,01E-04	2,00E-03	3,64E-07	2,14E-05	5,89E+00
-1,59E-04	5,57E-02	5,033E-02	1,79E+02	1,01E-04	2,00E-03	6,01E-07	1,23E-05	6,16E+00
-1,99E-04	5,57E-02	5,035E-02	1,79E+02	1,01E-04	2,00E-03	9,13E-07	4,54E-06	6,48E+00
-2,98E-04	5,57E-02	5,040E-02	1,79E+02	1,01E-04	2,00E-03	1,53E-06	5,54E-07	7,88E+00
-4,95E-04	5,57E-02	5,050E-02	1,79E+02	1,01E-04	2,00E-03	2,21E-05	2,51E-07	9,52E+00

Anhang

Aluminiumoxid 1123

Säure+ Base- mol/l	Oxid g	Volumen l	Spez. Oberflä. m²/g	[Me](0) mol/l	KNO₃ mol/l	[Al](gl) mol/l	[Cu](gl) mol/l	pH(gl)
1,95E-03	6,96E-02	5,125E-02	1,44E+02	9,93E-05	2,00E-03	4,01E-04	9,87E-05	3,21E+00
7,90E-04	6,96E-02	5,065E-02	1,44E+02	1,01E-04	2,00E-03	1,34E-04	9,88E-05	3,82E+00
3,96E-04	6,96E-02	5,045E-02	1,44E+02	1,01E-04	2,00E-03	8,12E-05	9,76E-05	4,17E+00
2,98E-04	6,96E-02	5,040E-02	1,44E+02	1,01E-04	2,00E-03	3,57E-05	9,59E-05	4,43E+00
1,99E-04	6,96E-02	5,035E-02	1,44E+02	1,01E-04	2,00E-03	1,84E-05	9,38E-05	4,61E+00
9,94E-05	6,96E-02	5,030E-02	1,44E+02	1,01E-04	2,00E-03	7,64E-06	8,34E-05	4,97E+00
3,98E-05	6,96E-02	5,027E-02	1,44E+02	1,01E-04	2,00E-03	8,92E-07	7,16E-05	5,19E+00
0,00E+00	6,96E-02	5,025E-02	1,44E+02	1,01E-04	2,00E-03	7,69E-07	6,20E-05	5,43E+00
-3,98E-05	6,96E-02	5,027E-02	1,44E+02	1,01E-04	2,00E-03	5,31E-07	5,09E-05	5,58E+00
-7,95E-05	6,96E-02	5,029E-02	1,44E+02	1,01E-04	2,00E-03	4,21E-07	4,07E-05	5,73E+00
-1,19E-04	6,96E-02	5,031E-02	1,44E+02	1,01E-04	2,00E-03	1,26E-07	2,30E-05	5,91E+00
-1,59E-04	6,96E-02	5,033E-02	1,44E+02	1,01E-04	2,00E-03	7,10E-07	1,13E-05	6,15E+00
-1,99E-04	6,96E-02	5,035E-02	1,44E+02	1,01E-04	2,00E-03	6,59E-07	3,63E-06	6,53E+00
-2,98E-04	6,96E-02	5,040E-02	1,44E+02	1,01E-04	2,00E-03	5,01E-06	4,85E-07	8,03E+00
-4,95E-04	6,96E-02	5,050E-02	1,44E+02	1,01E-04	2,00E-03	5,78E-05	4,35E-07	9,73E+00

Aluminiumoxid 1223

Säure+ Base- mol/l	Oxid g	Volumen l	Spez. Oberflä. m²/g	[Me](0) mol/l	KNO₃ mol/l	[Al](gl) mol/l	[Cu](gl) mol/l	pH(gl)
1,95E-03	7,47E-02	5,125E-02	1,34E+02	9,93E-05	2,00E-03	4,45E-04	9,93E-05	3,44E+00
7,90E-04	7,47E-02	5,065E-02	1,34E+02	1,01E-04	2,00E-03	4,22E-05	9,78E-05	4,08E+00
3,96E-04	7,47E-02	5,045E-02	1,34E+02	1,01E-04	2,00E-03	6,59E-05	9,53E-05	4,35E+00
2,98E-04	7,47E-02	5,040E-02	1,34E+02	1,01E-04	2,00E-03	3,33E-05	9,51E-05	4,48E+00
1,99E-04	7,47E-02	5,035E-02	1,34E+02	1,01E-04	2,00E-03	3,56E-05	9,07E-05	4,64E+00
9,94E-05	7,47E-02	5,030E-02	1,34E+02	1,01E-04	2,00E-03	1,52E-05	8,06E-05	4,88E+00
3,98E-05	7,47E-02	5,027E-02	1,34E+02	1,01E-04	2,00E-03	7,40E-07	6,46E-05	5,16E+00
0,00E+00	7,47E-02	5,025E-02	1,34E+02	1,01E-04	2,00E-03	4,21E-07	5,95E-05	5,36E+00
-3,98E-05	7,47E-02	5,027E-02	1,34E+02	1,01E-04	2,00E-03	3,21E-07	4,33E-05	5,55E+00
-7,95E-05	7,47E-02	5,029E-02	1,34E+02	1,01E-04	2,00E-03	1,02E-07	3,40E-05	5,74E+00
-1,19E-04	7,47E-02	5,031E-02	1,34E+02	1,01E-04	2,00E-03	9,51E-07	1,73E-05	5,81E+00
-1,59E-04	7,47E-02	5,033E-02	1,34E+02	1,01E-04	2,00E-03	5,61E-07	1,07E-05	6,12E+00
-1,99E-04	7,47E-02	5,035E-02	1,34E+02	1,01E-04	2,00E-03	3,21E-07	3,80E-06	6,45E+00
-2,98E-04	7,47E-02	5,040E-02	1,34E+02	1,01E-04	2,00E-03	5,71E-06	2,57E-07	8,01E+00
-4,95E-04	7,47E-02	5,050E-02	1,34E+02	1,01E-04	2,00E-03	4,11E-05	1,56E-07	9,50E+00

Anhang

Aluminiumoxid 1323(2)

Säure+ Base- mol/l	Oxid g	Volumen l	Spez. Oberflä. m ² /g	[Me](0) mol/l	KNO ₃ mol/l	[Al](gl) mol/l	[Cu](gl) mol/l	pH(gl)
1,95E-03	1,00E-01	5,125E-02	9,99E+01	9,93E-05	2,00E-03	4,05E-04	9,84E-05	3,80E+00
7,90E-04	1,00E-01	5,065E-02	9,99E+01	1,01E-04	2,00E-03	2,75E-04	9,73E-05	4,02E+00
3,96E-04	1,00E-01	5,045E-02	9,99E+01	1,01E-04	2,00E-03	3,96E-05	9,45E-05	4,42E+00
2,98E-04	1,00E-01	5,040E-02	9,99E+01	1,01E-04	2,00E-03	2,65E-05	9,35E-05	4,59E+00
1,99E-04	1,00E-01	5,035E-02	9,99E+01	1,01E-04	2,00E-03	6,13E-06	9,00E-05	4,72E+00
9,94E-05	1,00E-01	5,030E-02	9,99E+01	1,01E-04	2,00E-03	3,95E-06	7,71E-05	5,02E+00
3,98E-05	1,00E-01	5,027E-02	9,99E+01	1,01E-04	2,00E-03	2,15E-06	6,64E-05	5,25E+00
0,00E+00	1,00E-01	5,025E-02	9,99E+01	1,01E-04	2,00E-03	1,21E-06	5,22E-05	5,38E+00
-3,98E-05	1,00E-01	5,027E-02	9,99E+01	1,01E-04	2,00E-03	1,12E-06	4,31E-05	5,60E+00
-7,95E-05	1,00E-01	5,029E-02	9,99E+01	1,01E-04	2,00E-03	9,47E-07	3,02E-05	5,75E+00
-1,19E-04	1,00E-01	5,031E-02	9,99E+01	1,01E-04	2,00E-03	5,22E-07	2,36E-05	5,94E+00
-1,59E-04	1,00E-01	5,033E-02	9,99E+01	1,01E-04	2,00E-03	6,51E-07	6,22E-06	6,21E+00
-1,99E-04	1,00E-01	5,035E-02	9,99E+01	1,01E-04	2,00E-03	2,37E-07	3,12E-06	6,58E+00
-2,98E-04	1,00E-01	5,040E-02	9,99E+01	1,01E-04	2,00E-03	1,95E-05	3,25E-07	8,24E+00
-4,95E-04	1,00E-01	5,050E-02	9,99E+01	1,01E-04	2,00E-03	5,22E-05	1,76E-07	9,31E+00

Aluminiumoxid 1323(3)

Säure+ Base- mol/l	Oxid g	Volumen l	Spez. Oberflä. m ² /g	[Me](0) mol/l	KNO ₃ mol/l	[Al](gl) mol/l	[Cu](gl) mol/l	pH(gl)
1,95E-03	1,13E-01	5,125E-02	8,88E+01	9,93E-05	2,00E-03	7,44E-04	9,87E-05	3,61E+00
7,90E-04	1,13E-01	5,065E-02	8,88E+01	1,01E-04	2,00E-03	2,61E-04	9,79E-05	3,97E+00
3,96E-04	1,13E-01	5,045E-02	8,88E+01	1,01E-04	2,00E-03	1,17E-04	9,53E-05	4,33E+00
2,98E-04	1,13E-01	5,040E-02	8,88E+01	1,01E-04	2,00E-03	3,51E-05	9,50E-05	4,61E+00
1,99E-04	1,13E-01	5,035E-02	8,88E+01	1,01E-04	2,00E-03	2,87E-05	9,40E-05	4,70E+00
9,94E-05	1,13E-01	5,030E-02	8,88E+01	1,01E-04	2,00E-03	2,42E-06	8,82E-05	4,94E+00
3,98E-05	1,13E-01	5,027E-02	8,88E+01	1,01E-04	2,00E-03	1,24E-06	7,19E-05	5,14E+00
0,00E+00	1,13E-01	5,025E-02	8,88E+01	1,01E-04	2,00E-03	1,03E-06	6,32E-05	5,34E+00
-3,98E-05	1,13E-01	5,027E-02	8,88E+01	1,01E-04	2,00E-03	8,95E-07	4,85E-05	5,50E+00
-7,95E-05	1,13E-01	5,029E-02	8,88E+01	1,01E-04	2,00E-03	5,36E-07	3,82E-05	5,80E+00
-1,19E-04	1,13E-01	5,031E-02	8,88E+01	1,01E-04	2,00E-03	5,36E-07	2,86E-05	5,99E+00
-1,59E-04	1,13E-01	5,033E-02	8,88E+01	1,01E-04	2,00E-03	3,21E-07	1,71E-05	6,19E+00
-1,99E-04	1,13E-01	5,035E-02	8,88E+01	1,01E-04	2,00E-03	9,62E-07	3,71E-06	6,48E+00
-2,98E-04	1,13E-01	5,040E-02	8,88E+01	1,01E-04	2,00E-03	1,00E-05	2,00E-07	7,78E+00
-4,95E-04	1,13E-01	5,050E-02	8,88E+01	1,01E-04	2,00E-03	5,61E-05	3,46E-07	9,36E+00

Anhang

b) Metallion: Nickel

Aluminiumoxid 823

Säure+ Base- mol/l	Oxid g	Volumen l	Spez. Oberflä. m²/g	[Me](0) mol/l	KNO₃ mol/l	[Al](gl) mol/l	[Ni](gl) mol/l	pH(gl)
1,18E-03	4,56E-02	5,085E-02	2,19E+02	1,13E-04	2,00E-03	2,06E-04	1,11E-04	3,81E+00
5,93E-04	4,56E-02	5,055E-02	2,19E+02	1,14E-04	2,00E-03	4,30E-05	1,12E-04	4,14E+00
3,96E-04	4,56E-02	5,045E-02	2,19E+02	1,14E-04	2,00E-03	3,02E-05	1,12E-04	4,36E+00
1,99E-04	4,56E-02	5,035E-02	2,19E+02	1,14E-04	2,00E-03	7,71E-06	1,11E-04	4,69E+00
9,94E-05	4,56E-02	5,030E-02	2,19E+02	1,15E-04	2,00E-03	3,97E-06	1,10E-04	5,12E+00
3,98E-05	4,56E-02	5,027E-02	2,19E+02	1,15E-04	2,00E-03	9,23E-07	1,06E-04	5,58E+00
0,00E+00	4,56E-02	5,025E-02	2,19E+02	1,15E-04	2,00E-03	6,18E-07	9,81E-05	5,91E+00
-3,98E-05	4,56E-02	5,027E-02	2,19E+02	1,15E-04	2,00E-03	3,94E-07	8,81E-05	6,26E+00
-7,95E-05	4,56E-02	5,029E-02	2,19E+02	1,15E-04	2,00E-03	2,10E-07	7,42E-05	6,40E+00
-1,19E-04	4,56E-02	5,031E-02	2,19E+02	1,15E-04	2,00E-03	9,21E-07	6,60E-05	6,49E+00
-1,59E-04	4,56E-02	5,033E-02	2,19E+02	1,14E-04	2,00E-03	4,40E-07	4,25E-05	6,46E+00
-1,99E-04	4,56E-02	5,035E-02	2,19E+02	1,14E-04	2,00E-03	7,79E-07	1,83E-05	6,65E+00
-2,38E-04	4,56E-02	5,037E-02	2,19E+02	1,14E-04	2,00E-03	6,81E-07	5,60E-06	6,86E+00
-2,98E-04	4,56E-02	5,040E-02	2,19E+02	1,14E-04	2,00E-03	1,04E-06	9,99E-07	7,82E+00
-4,95E-04	4,56E-02	5,050E-02	2,19E+02	1,14E-04	2,00E-03	2,39E-05	9,28E-08	9,60E+00

Aluminiumoxid 923

Säure+ Base- mol/l	Oxid g	Volumen l	Spez. Oberflä. m²/g	[Me](0) mol/l	KNO₃ mol/l	[Al](gl) mol/l	[Ni](gl) mol/l	pH(gl)
1,18E-03	5,14E-02	5,085E-02	1,94E+02	1,13E-04	2,00E-03	1,89E-04	1,13E-04	3,73E+00
5,93E-04	5,14E-02	5,055E-02	1,94E+02	1,14E-04	2,00E-03	5,30E-05	1,10E-04	4,06E+00
3,96E-04	5,14E-02	5,045E-02	1,94E+02	1,14E-04	2,00E-03	2,91E-05	1,10E-04	4,30E+00
1,99E-04	5,14E-02	5,035E-02	1,94E+02	1,14E-04	2,00E-03	8,69E-06	1,10E-04	4,63E+00
9,94E-05	5,14E-02	5,030E-02	1,94E+02	1,15E-04	2,00E-03	3,57E-06	1,11E-04	5,18E+00
3,98E-05	5,14E-02	5,027E-02	1,94E+02	1,15E-04	2,00E-03	2,95E-06	1,04E-04	5,57E+00
0,00E+00	5,14E-02	5,025E-02	1,94E+02	1,15E-04	2,00E-03	9,13E-07	9,70E-05	5,96E+00
-3,98E-05	5,14E-02	5,027E-02	1,94E+02	1,15E-04	2,00E-03	6,70E-07	8,90E-05	6,21E+00
-7,95E-05	5,14E-02	5,029E-02	1,94E+02	1,15E-04	2,00E-03	3,58E-07	7,04E-05	6,30E+00
-1,19E-04	5,14E-02	5,031E-02	1,94E+02	1,15E-04	2,00E-03	8,64E-07	5,52E-05	6,44E+00
-1,59E-04	5,14E-02	5,033E-02	1,94E+02	1,14E-04	2,00E-03	7,02E-07	3,49E-05	6,49E+00
-1,99E-04	5,14E-02	5,035E-02	1,94E+02	1,14E-04	2,00E-03	5,03E-07	3,33E-05	6,53E+00
-2,38E-04	5,14E-02	5,037E-02	1,94E+02	1,14E-04	2,00E-03	3,89E-07	2,29E-05	6,55E+00
-2,98E-04	5,14E-02	5,040E-02	1,94E+02	1,14E-04	2,00E-03	4,20E-07	8,34E-07	7,12E+00
-4,95E-04	5,14E-02	5,050E-02	1,94E+02	1,14E-04	2,00E-03	3,65E-05	8,34E-07	9,43E+00

Anhang

Aluminiumoxid 1023

Säure+ Base- mol/l	Oxid g	Volumen l	Spez. Oberflä. m²/g	[Me](0) mol/l	KNO₃ mol/l	[Al](gl) mol/l	[Ni](gl) mol/l	pH(gl)
1,18E-03	5,57E-02	5,085E-02	1,79E+02	1,13E-04	2,00E-03	1,66E-04	1,10E-04	3,83E+00
5,93E-04	5,57E-02	5,055E-02	1,79E+02	1,14E-04	2,00E-03	5,61E-05	1,10E-04	4,13E+00
3,96E-04	5,57E-02	5,045E-02	1,79E+02	1,14E-04	2,00E-03	2,65E-05	1,11E-04	4,29E+00
1,99E-04	5,57E-02	5,035E-02	1,79E+02	1,14E-04	2,00E-03	9,65E-06	1,11E-04	4,56E+00
9,94E-05	5,57E-02	5,030E-02	1,79E+02	1,15E-04	2,00E-03	3,45E-06	1,09E-04	5,09E+00
3,98E-05	5,57E-02	5,027E-02	1,79E+02	1,15E-04	2,00E-03	1,14E-06	1,04E-04	5,58E+00
0,00E+00	5,57E-02	5,025E-02	1,79E+02	1,15E-04	2,00E-03	6,43E-07	9,67E-05	5,88E+00
-3,98E-05	5,57E-02	5,027E-02	1,79E+02	1,15E-04	2,00E-03	5,40E-07	8,70E-05	6,22E+00
-7,95E-05	5,57E-02	5,029E-02	1,79E+02	1,15E-04	2,00E-03	9,20E-07	6,76E-05	6,30E+00
-1,19E-04	5,57E-02	5,031E-02	1,79E+02	1,15E-04	2,00E-03	1,16E-06	5,26E-05	6,39E+00
-1,59E-04	5,57E-02	5,033E-02	1,79E+02	1,14E-04	2,00E-03	5,56E-07	3,48E-05	6,50E+00
-1,99E-04	5,57E-02	5,035E-02	1,79E+02	1,14E-04	2,00E-03	2,35E-07	1,57E-05	6,55E+00
-2,38E-04	5,57E-02	5,037E-02	1,79E+02	1,14E-04	2,00E-03	1,66E-07	5,28E-06	6,86E+00
-2,98E-04	5,57E-02	5,040E-02	1,79E+02	1,14E-04	2,00E-03	8,67E-07	1,06E-06	7,66E+00
-4,95E-04	5,57E-02	5,050E-02	1,79E+02	1,14E-04	2,00E-03	2,65E-05	7,74E-07	9,59E+00

Aluminiumoxid 1123

Säure+ Base- mol/l	Oxid g	Volumen l	Spez. Oberflä. m²/g	[Me](0) mol/l	KNO₃ mol/l	[Al](gl) mol/l	[Ni](gl) mol/l	pH(gl)
1,18E-03	6,96E-02	5,085E-02	1,44E+02	1,13E-04	2,00E-03	9,24E-05	1,12E-04	3,87E+00
5,93E-04	6,96E-02	5,055E-02	1,44E+02	1,14E-04	2,00E-03	3,57E-05	1,12E-04	4,18E+00
3,96E-04	6,96E-02	5,045E-02	1,44E+02	1,14E-04	2,00E-03	1,23E-05	1,12E-04	4,40E+00
1,99E-04	6,96E-02	5,035E-02	1,44E+02	1,14E-04	2,00E-03	8,61E-06	1,13E-04	4,69E+00
9,94E-05	6,96E-02	5,030E-02	1,44E+02	1,15E-04	2,00E-03	3,84E-06	1,10E-04	5,20E+00
3,98E-05	6,96E-02	5,027E-02	1,44E+02	1,15E-04	2,00E-03	9,56E-07	1,03E-04	5,64E+00
0,00E+00	6,96E-02	5,025E-02	1,44E+02	1,15E-04	2,00E-03	5,66E-07	9,41E-05	5,92E+00
-3,98E-05	6,96E-02	5,027E-02	1,44E+02	1,15E-04	2,00E-03	2,69E-07	8,29E-05	6,21E+00
-7,95E-05	6,96E-02	5,029E-02	1,44E+02	1,15E-04	2,00E-03	2,37E-07	6,57E-05	6,32E+00
-1,19E-04	6,96E-02	5,031E-02	1,44E+02	1,15E-04	2,00E-03	6,87E-07	5,05E-05	6,45E+00
-1,59E-04	6,96E-02	5,033E-02	1,44E+02	1,14E-04	2,00E-03	1,03E-06	3,18E-05	6,48E+00
-1,99E-04	6,96E-02	5,035E-02	1,44E+02	1,14E-04	2,00E-03	5,47E-07	1,63E-05	6,66E+00
-2,38E-04	6,96E-02	5,037E-02	1,44E+02	1,14E-04	2,00E-03	9,87E-07	2,94E-06	6,88E+00
-2,98E-04	6,96E-02	5,040E-02	1,44E+02	1,14E-04	2,00E-03	1,02E-06	4,61E-07	7,94E+00
-4,95E-04	6,96E-02	5,050E-02	1,44E+02	1,14E-04	2,00E-03	3,64E-05	3,67E-07	9,68E+00

Anhang

Aluminiumoxid 1223

Säure+ Base- mol/l	Oxid g	Volumen l	Spez. Oberflä. m²/g	[Me](0) mol/l	KNO₃ mol/l	[Al](gl) mol/l	[Ni](gl) mol/l	pH(gl)
1,18E-03	7,47E-02	5,085E-02	1,34E+02	1,13E-04	2,00E-03	1,06E-04	1,09E-04	3,94E+00
5,93E-04	7,47E-02	5,055E-02	1,34E+02	1,14E-04	2,00E-03	5,27E-05	1,11E-04	4,30E+00
3,96E-04	7,47E-02	5,045E-02	1,34E+02	1,14E-04	2,00E-03	3,06E-05	1,10E-04	4,44E+00
1,99E-04	7,47E-02	5,035E-02	1,34E+02	1,14E-04	2,00E-03	1,00E-05	1,11E-04	4,79E+00
9,94E-05	7,47E-02	5,030E-02	1,34E+02	1,15E-04	2,00E-03	8,56E-07	1,08E-04	5,25E+00
3,98E-05	7,47E-02	5,027E-02	1,34E+02	1,15E-04	2,00E-03	7,60E-07	1,03E-04	5,68E+00
0,00E+00	7,47E-02	5,025E-02	1,34E+02	1,15E-04	2,00E-03	3,20E-07	9,53E-05	5,94E+00
-3,98E-05	7,47E-02	5,027E-02	1,34E+02	1,15E-04	2,00E-03	1,33E-06	8,56E-05	6,25E+00
-7,95E-05	7,47E-02	5,029E-02	1,34E+02	1,15E-04	2,00E-03	8,56E-07	6,78E-05	6,41E+00
-1,19E-04	7,47E-02	5,031E-02	1,34E+02	1,15E-04	2,00E-03	7,55E-07	4,97E-05	6,44E+00
-1,59E-04	7,47E-02	5,033E-02	1,34E+02	1,14E-04	2,00E-03	9,26E-07	3,21E-05	6,53E+00
-1,99E-04	7,47E-02	5,035E-02	1,34E+02	1,14E-04	2,00E-03	9,80E-07	1,60E-05	6,65E+00
-2,38E-04	7,47E-02	5,037E-02	1,34E+02	1,14E-04	2,00E-03	1,00E-06	4,16E-06	6,95E+00
-2,98E-04	7,47E-02	5,040E-02	1,34E+02	1,14E-04	2,00E-03	3,40E-06	1,09E-06	8,11E+00
-4,95E-04	7,47E-02	5,050E-02	1,34E+02	1,14E-04	2,00E-03	5,96E-05	3,28E-07	9,75E+00

Aluminiumoxid 1323(2)

Säure+ Base- mol/l	Oxid g	Volumen l	Spez. Oberflä. m²/g	[Me](0) mol/l	KNO₃ mol/l	[Al](gl) mol/l	[Ni](gl) mol/l	pH(gl)
1,18E-03	1,00E-01	5,085E-02	9,99E+01	1,13E-04	2,00E-03	4,39E-04	1,10E-04	3,67E+00
5,93E-04	1,00E-01	5,055E-02	9,99E+01	1,14E-04	2,00E-03	1,89E-04	1,11E-04	4,19E+00
3,96E-04	1,00E-01	5,045E-02	9,99E+01	1,14E-04	2,00E-03	8,01E-05	1,11E-04	4,32E+00
1,99E-04	1,00E-01	5,035E-02	9,99E+01	1,14E-04	2,00E-03	1,85E-05	1,11E-04	4,68E+00
9,94E-05	1,00E-01	5,030E-02	9,99E+01	1,15E-04	2,00E-03	3,50E-06	1,09E-04	5,10E+00
3,98E-05	1,00E-01	5,027E-02	9,99E+01	1,15E-04	2,00E-03	1,06E-06	1,05E-04	5,53E+00
0,00E+00	1,00E-01	5,025E-02	9,99E+01	1,15E-04	2,00E-03	9,01E-07	9,73E-05	5,87E+00
-3,98E-05	1,00E-01	5,027E-02	9,99E+01	1,15E-04	2,00E-03	6,67E-07	8,73E-05	6,18E+00
-7,95E-05	1,00E-01	5,029E-02	9,99E+01	1,15E-04	2,00E-03	5,51E-07	7,26E-05	6,40E+00
-1,19E-04	1,00E-01	5,031E-02	9,99E+01	1,15E-04	2,00E-03	1,03E-06	5,53E-05	6,48E+00
-1,59E-04	1,00E-01	5,033E-02	9,99E+01	1,14E-04	2,00E-03	6,18E-07	3,67E-05	6,51E+00
-1,99E-04	1,00E-01	5,035E-02	9,99E+01	1,14E-04	2,00E-03	5,69E-07	2,02E-05	6,56E+00
-2,38E-04	1,00E-01	5,037E-02	9,99E+01	1,14E-04	2,00E-03	9,97E-07	3,80E-06	6,91E+00
-2,98E-04	1,00E-01	5,040E-02	9,99E+01	1,14E-04	2,00E-03	5,01E-06	4,64E-07	7,74E+00
-4,95E-04	1,00E-01	5,050E-02	9,99E+01	1,14E-04	2,00E-03	6,23E-05	1,74E-07	9,34E+00

Anhang

Aluminiumoxid 1323(3)

Säure+ Base- mol/l	Oxid g	Volumen l	Spez. Oberflä. m²/g	[Me](0) mol/l	KNO₃ mol/l	[Al](gl) mol/l	[Ni](gl) mol/l	pH(gl)
1,18E-03	1,13E-01	5,085E-02	8,88E+01	1,13E-04	2,00E-03	2,54E-04	1,08E-04	3,98E+00
5,93E-04	1,13E-01	5,055E-02	8,88E+01	1,14E-04	2,00E-03	1,06E-04	1,10E-04	4,31E+00
3,96E-04	1,13E-01	5,045E-02	8,88E+01	1,14E-04	2,00E-03	8,42E-05	1,09E-04	4,46E+00
1,99E-04	1,13E-01	5,035E-02	8,88E+01	1,14E-04	2,00E-03	1,68E-05	1,10E-04	4,79E+00
9,94E-05	1,13E-01	5,030E-02	8,88E+01	1,15E-04	2,00E-03	9,95E-07	1,09E-04	5,29E+00
3,98E-05	1,13E-01	5,027E-02	8,88E+01	1,15E-04	2,00E-03	8,56E-07	1,04E-04	5,74E+00
0,00E+00	1,13E-01	5,025E-02	8,88E+01	1,15E-04	2,00E-03	7,50E-07	9,68E-05	6,02E+00
-3,98E-05	1,13E-01	5,027E-02	8,88E+01	1,15E-04	2,00E-03	9,00E-07	8,81E-05	6,31E+00
-7,95E-05	1,13E-01	5,029E-02	8,88E+01	1,15E-04	2,00E-03	5,68E-07	7,19E-05	6,44E+00
-1,19E-04	1,13E-01	5,031E-02	8,88E+01	1,15E-04	2,00E-03	6,20E-07	5,41E-05	6,58E+00
-1,59E-04	1,13E-01	5,033E-02	8,88E+01	1,14E-04	2,00E-03	4,38E-07	3,23E-05	6,60E+00
-1,99E-04	1,13E-01	5,035E-02	8,88E+01	1,14E-04	2,00E-03	7,26E-07	1,37E-05	6,64E+00
-2,38E-04	1,13E-01	5,037E-02	8,88E+01	1,14E-04	2,00E-03	8,99E-07	3,00E-06	6,86E+00
-2,98E-04	1,13E-01	5,040E-02	8,88E+01	1,14E-04	2,00E-03	4,62E-06	1,00E-06	7,88E+00
-4,95E-04	1,13E-01	5,050E-02	8,88E+01	1,14E-04	2,00E-03	5,67E-05	1,00E-06	9,42E+00