

**Herstellung und Anwendung von Aggregaten
aus oberflächenaktiven Nanopartikeln und Magnetit
für den Einsatz in der Magnetseparation**

zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

von der Fakultät für
Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften
der Universität Fridericiana zu Karlsruhe (TH)

genehmigte
DISSERTATION

von
Diplom-Mineralogin
Christina K. Vogt
aus Tett nang

Tag der mündlichen Prüfung: 03.05.2006
Hauptreferent: Prof. Dr. Rolf Nüesch
Korreferent: Prof. Dr. Hans Christian Bruun Hansen

Karlsruhe 2006

Danksagung

Ich möchte mich bei allen Kollegen des ITC-WGT's bedanken, die mich bei dem Erstellen dieser Arbeit unterstützt haben.

Mein Dank gilt besonders Herrn Professor Dr. Rolf Nüesch, der diese Arbeit betreut und mich durch ein Doktorandenstipendium gefördert hat. Ich danke weiterhin Dr. Peter G. Weidler, der mich mit vielen Diskussionen durch meine Arbeit begleitet hat und der mir den Freiraum zur Verwirklichung meiner eigenen Ideen gegeben hat.

Ebenfalls möchte ich mich bei Professor Dr. Hans Christian Bruun Hansen für die Übernahme des Korreferats und für die Ermöglichung des Aufenthalts in Kopenhagen bedanken. Diese Zeit war entscheidend für das Entstehen dieser Arbeit.

Bei Herrn Dr. Krassimir Garbev bedanke ich mich für die Unterstützung mit der Rietveldanalyse und Verfeinerung der Struktur von Akaganéit. Herrn Professor Dr. Horst Joseph Pentinghaus danke ich für die bereichernden Gespräche.

Bei Herrn Dr. Ernst Gilbert und Dr. Davor Ljuabas bedanke ich mich für die Zusammenarbeit im Bereich der Photokatalyse.

Ich möchte mich auch bei Herrn Neubert von der Firma Deutsche Metrohm GmbH & Co. KG für all die Unterstützung mit dem Aufbau der Anlage bedanken.

Außerdem gilt mein Dank Herrn Dr. habil. Matthias Franzreb und Roland Melerski von der Gruppe „Magnettechnologie in der Verfahrenstechnik“.

Darüber hinaus bedanke ich mich bei Natalie Naguib für die freundschaftliche Zusammenarbeit und die Ermutigung.

Ich danke auch Herrn Mohammad Fotouhi vom Laboratorium für Elektronenmikroskopie der Universität Karlsruhe für die Unterstützung bei den TEM-Bildern und Herrn Dr. Günther Beuchle vom Forschungszentrum Karlsruhe für die Unterstützung am ESEM.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern und meinem Bruder, die während meiner gesamten Ausbildung immer für mich da waren.

Nicht zuletzt bedanke ich mich bei meinem Mann Matthias für all die Unterstützung, Liebe und Geduld. Du forderst mich heraus, mein Bestes zu geben. Danke dass du immer für mich da bist.

Zusammenfassung

In dieser Zusammenfassung werde ich zunächst das Umfeld und Hauptziel meiner Arbeit vorstellen. Anschließend werde ich die wichtigsten Ergebnisse bezüglich Herstellung und Anwendung von magnetisierten Nanopartikeln darstellen.

Nanopartikel werden in Anbetracht ihrer großen reaktiven Oberfläche unter anderem als Sorptionsmittel oder Katalysatoren eingesetzt. Aufgrund ihrer geringen Partikelgröße ist die Abtrennung dispergierter Nanopartikel aus dem meist wässrigen Medium durch herkömmliche Filtrationstechniken nicht effektiv. Auch andere bereits angewandte Methoden zu deren Handhabung, wie beispielsweise die Aufbringung auf Trägermaterialien, sind nicht besonders geeignet. Die Magnetfiltration hat gegenüber herkömmlichen Filtrationstechniken den Vorteil, dass zur Abtrennung von Nanopartikeln nicht mit Druck gearbeitet werden muss. Da diese Nanopartikel aber vorwiegend dia- bzw. paramagnetische Eigenschaften besitzen, können sie nicht direkt bzw. aufgrund der schwachen magnetischen Anziehung nur mit sehr hohen Magnetfeldstärken über die Magnetfiltration abgetrennt werden.

Hauptziel dieser Arbeit war es daher, eine Methode zu entwickeln, mit der solche Nanopartikel durch die Herstellung von Aggregaten zusätzlich mit magnetischen Eigenschaften ausgestattet werden, wobei unter Aggregaten im Folgenden der poröse Verbund von Nanopartikeln mit magnetischen Partikeln verstanden wird. In dieser Arbeit fanden als Nanopartikel synthetischer Akaganéit (β -FeOOH) und kommerzielles Titandioxid Anwendung. Synthetischer Magnetit (Fe_3O_4) wurde als magnetische Komponente eingesetzt. Anforderungen an die magnetischen Aggregate waren einerseits, dass diese mechanisch stabil sind und durch die Magnetseparationstechnik nicht zerkleinert werden und andererseits, dass sich deren Oberflächeneigenschaften nicht negativ verändern. Eine weitere Anforderung an die Methode war es, dass mit dieser die Partikelgröße der magnetischen Komponente beeinflusst werden kann. Dies hat einerseits den Vorteil, dass die Partikelgröße an die Größe der Nanopartikel angepasst werden kann und somit durch ein homogenes Gefüge ein guter Zusammenhalt der Partikel erhalten wird. Andererseits ist dies vorteilhaft, da die Größe der magnetischen Partikel auch die magnetischen Eigenschaften wie Remanenz und Koerzitivkräfte beeinflusst. Somit können durch Veränderung der Partikelgröße gezielt Partikel mit den gewünschten magnetischen Eigenschaften hergestellt werden.

Synthese von Magnetit und magnetischen Aggregaten

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zunächst eine geeignete Methode zur Herstellung magnetischer Partikel bzw. magnetischer Aggregate gesucht und eine Technik entwickelt, mit der Syntheseparameter wie der pH-Wert und die Luftdosierung geregelt werden konnten.

In zwei Phasen wurde die Herstellung der magnetischen Partikel durch Oxidation einer Fe^{2+} -Lösung mit Luft durchgeführt. Zunächst wurde in der ersten Phase bei pH 7 als Vorläufersubstanz Grüner Rost (GR) hergestellt. Für die Experimente wurde ausschließlich Grüner Rost Sulfat mit der Formel $(\text{Fe}^{2+})_4(\text{Fe}^{3+})_2(\text{OH})_{12}\text{SO}_4$ verwendet, da dieser gegenüber chloridhalti-

gem Grünem Rost mit deutlich geringerem Aufwand herstellbar ist. Der Grüne Rost wurde in der zweiten Phase mit Luft zu Magnetit oxidiert. Als Oxidationsmittel wurde zunächst auch Nitrat eingesetzt. Allerdings stellte sich am Beispiel von Akaganéit heraus, dass dieser sich bei der Oxidation mit Nitrat auflöste. Ein weiterer Nachteil bei der Oxidation durch Nitrat ist, dass sich am Ende der Reaktion als zusätzlich abzutrennende Komponente Ammoniak im System befindet. Aus diesen Gründen hatte sich Luft als besonders geeignetes Oxidationsmittel erwiesen. Die Oxidation mit Luft hatte neben der unkomplizierten Handhabung den weiteren Vorteil, dass über die Zugaberate der Luft die Reaktionsdauer und die Partikelgröße der Magnetite beeinflusst werden konnte. Zur Herstellung der magnetischen Aggregate wurden die zu magnetisierenden Partikel in unterschiedlichen Konzentrationen sowohl vor als auch nach der Synthese von Grünem Rost zugegeben.

Der Weg über die Vorläufersubstanz Grüner Rost war sinnvoll, da über die verschiedenen Syntheseparameter variable Partikelgrößen von Magnetit hergestellt werden konnten. Je nach Art der Nanopartikel kann mit dieser Methode auch der pH-Wert für die Umwandlung von Grünem Rost zu Magnetit an die Eigenschaften der Nanopartikel entsprechend angepasst werden.

Die Herstellung von Magnetit durch Oxidation des Vorläufers Grüner Rost kann unter verschiedenen Bedingungen stattfinden und bietet somit ein breites Spektrum von Anpassungsmöglichkeiten an die gegebenen Nanopartikel. Daher wurden Untersuchungen speziell über Synthesedauer, Partikelgröße von Magnetit und pH-Wert durchgeführt. Anhand verschiedener Experimente hat sich bezüglich der Partikelgrößen gezeigt, dass die mit der Scherrer-Gleichung bestimmten Domänengrößen in guter Übereinstimmung mit den im TEM beobachteten Kristallitgrößen sind.

Einfluss des pH-Wertes

Für die Oxidation bei unterschiedlichen pH-Werten zeigte sich, dass die Bildungskinetik mit steigendem pH-Wert zunahm. Die Kristallitgrößen für Magnetit hatten bei pH 8 ein Minimum von 80 ± 7 nm und nahmen mit steigendem pH-Wert (Endwert pH 10) auf 188 ± 5 nm zu. Die Bildung des Nebenprodukts Goethit (α -FeOOH) war bei pH 7 am stärksten ausgeprägt.

Einfluss von Ferrihydrit

Wie auch bei den Experimenten ohne Ferrihydritzugabe nahm die Magnetitbildungskinetik bei Ferrihydritzugabe mit steigendem pH-Wert zu. Zusätzlich konnte durch Zugabe von Ferrihydrit ($5 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) die Gesamtreaktion für alle pH-Werte gegenüber den Experimenten ohne Ferrihydrit beschleunigt werden und es konnten deutlich kleinere Kristallitgrößen hergestellt werden. Die Magnetite waren bei Zugabe von 1,0g Ferrihydrit durchschnittlich nur noch 40nm groß. Eine pH-Abhängigkeit wurde bezüglich der Partikelgröße nicht beobachtet.

Über die Zugabemenge von Ferrihydrit konnte ebenfalls die Partikelgröße der Magnetite beeinflusst werden. Es zeigte sich, dass je weniger Ferrihydrit zugegeben wurde, desto kleinere Kristalle wurden gebildet. Beispielsweise lag bei einer Ferrihydritzugabe von 3,5g die Kristallitgröße von Magnetit bei $116 \pm 8\text{nm}$, während bei einer Zugabe von 0,8g Ferrihydrit die Magnetite nur noch eine Größe von $33 \pm 1\text{nm}$ hatten.

Einfluss der Luftdosierung

Die Luftdosierung stellte eine weitere Möglichkeit dar, die Größe der Magnetitkristalle zu verändern. Je höher die Luftdosierungsrate war, desto kleiner wurden die gebildeten Kristalle und um so schneller war die Synthese beendet. Bei hoher Luftdosierung ($6,0\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) wurden beispielsweise Kristalle mit einer Größe von $41 \pm 6\text{nm}$ gebildet und bei geringer Luftdosierung ($0,1\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) Kristalle mit $188 \pm 5\text{nm}$.

Einfluss der Kristallitgröße von Grünem Rost

Weiterhin konnte auch über die Kristallitgröße des eingesetzten Grünen Rosts die Partikelgröße verändert werden. Aus größeren GR-Kristallen bildeten sich auch große Magnetitkristalle. Dies ging allerdings mit einer Verlangsamung der Bildungskinetik einher.

Einfluss der Rührgeschwindigkeit

Für die Herstellung monodisperser Magnetite war auf ausreichende Durchmischung der Reaktionslösung zu achten. Insgesamt konnte bei einer hohen Rührgeschwindigkeit eine bessere Dispergierung des Sauerstoffs erreicht werden und somit wiederum die Größe der magnetischen Partikel beeinflusst werden. Mit steigender Rührgeschwindigkeit nahm die Partikelgröße ab und die Größenverteilung wurde einheitlicher.

Mechanische Stabilität der magnetischen Aggregate

Die mechanische Stabilität der Aggregate wurde in Rührversuchen mit einem 0,6T Permanentmagnetblock (Handmagnet) und besonders auch durch Anwendung der Hochgradientenmagnetseparationstechnik getestet und nachgewiesen. Zum Einsatz kamen dabei sowohl magnetische Aggregate mit Titandioxid als auch mit Akaganéit.

Anwendung der magnetischen Aggregate

In weiteren Experimenten wurden die Katalyse- bzw. Sorptionseigenschaften der Aggregate untersucht und mit den ursprünglichen Eigenschaften der Nanopartikel verglichen. Als nichtmagnetische Komponente wurde aus dem Bereich der Katalyse Titandioxid gewählt, welches zum fotokatalytischen Abbau von organischen Substanzen aus Wässern eingesetzt wird. Eine weitere nichtmagnetische Komponente war synthetischer Akaganéit, dessen Sorptionseigenschaften für Arsenat schon mehrfach in anderen Arbeiten wie beispielsweise bei Deliyanni et al. (2001) untersucht wurden.

Die Adsorption von Arsenat an Akaganéit und an Magnetit-Akaganéit-Aggregaten konnte mathematisch mit Langmuir beschrieben werden. Unter Berücksichtigung aller Einflussfaktoren kann davon ausgegangen werden, dass die Bildung der Aggregate keinen nennenswerten Einfluss auf die Sorptionseigenschaften des Akaganéits ausübt.

Für die Magnetit-Titandioxid-Aggregate wurde gezeigt, dass die katalytische Wirkung der Titandioxidpartikel beim Abbau verschiedener Modellsubstanzen beibehalten wurde. Bei der hier entwickelten Methode hatte selbst der eingesetzte Anteil von Magnetit keinen Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften von Titandioxid. Nach Einsatz der Aggregate in der Magnetseparation zeigten diese unveränderte Katalyseeigenschaften. Selbst nach der Durchführung mehrerer Katalysezyklen war der Abbau an organischen Modellsubstanzen gleich bleibend effizient.

Versuche anderer Autoren (Chen und Zhao, 1999; Chen et al., 2001), magnetische Partikel direkt mit Titandioxid zu verknüpfen, waren hingegen nicht erfolgreich. Der Abbau von Fluorescein wurde dabei um den Faktor neun verlangsamt. Um die fotokatalytischen Eigenschaften von Titandioxid, welches bei Chen und Zhao (1999) um Maghemitpartikel (γ -Fe₂O₃) gecoatet wurde, zu verbessern, musste eigens eine Zwischenschicht aus SiO₂ aufgebracht werden. Doch selbst diese Partikel konnten nicht die Abbauraten wie reines Titandioxid erzielen, was mit den in dieser Arbeit hergestellten magnetischen Aggregaten gelungen war.

Fazit

Die gewählte Methode zur Herstellung von magnetischen Aggregaten war erfolgreich. Durch den Einsatz der Aggregate in der Magnetseparation wurde deren mechanische Stabilität nachgewiesen. Die Funktionalität der Nanopartikel wurde auch nach der Magnetisierung beibehalten.

Abstract

In this abstract I will first show the field and the main aim of my work. Afterwards I will summarize the most important results for the synthesis and application of magnetized nanoparticles.

Due to their high reactive surface area, nanoparticles are applied for example as catalysts or in sorption processes. Because of their small particle size dispersed nanoparticles are not easy to separate from aqueous media with common filtration techniques. Other methods to handle them as e.g. the use of carriers are also not very suitable. Magnetic filtration has the advantage, that dispersed nanoparticles can be handled and separated easily, if they are magnetic. But most nanoparticles own only dia- or paramagnetic features and out of this reason it is not possible, or respectively only with very high magnetic fields, to separate them directly with magnetic filtration.

Therefore the main goal of this work was to develop a method to magnetize nanoparticles through formation of aggregates. In the following text the porous compound between nanoparticles and magnetic particles is called aggregates. In this work as nanoparticles synthetic akaganéite (β -FeOOH) and commercial titanium dioxide were used and as magnetic component synthetic magnetite (Fe_3O_4) was used. One requirement was that the produced aggregates are mechanically stable, so that the use of magnetic separation techniques will not crush them. Another demand was that the surface features of the nanoparticles are not changed negatively. Furthermore it was required that the particle sizes of the magnetic component could be adapted to the size of the nanoparticles. This is necessary to produce a homogenous structure in the magnetic aggregates and therefore to gain a good linkage between the particles. Besides of this the particle size of the magnetite is of interest, because it will influence the magnetic features such as remanence and coercive force.

Synthesis of magnetite and magnetic aggregates

In the scope of this work first a suitable method for the production of magnetic particles or magnetic aggregates respectively was needed and a technique should be developed with the possibility to adjust synthesis parameters such as pH and air introduction.

The production of magnetic particles was realized in two phases by oxidation of an iron(II) sulphate solution with air. In the first phase at pH 7 green rust (GR) as a precursor was synthesized. Exclusively green rust sulphate with the formula $(\text{Fe}^{2+})_4(\text{Fe}^{3+})_2(\text{OH})_{12}\text{SO}_4$ was used, because it can be produced considerably easier than the chloride form of green rust. In the second phase the green rust was oxidized with air to magnetite. Another tested oxidizing agent was nitrate. But in the example of akaganéite it got clear, that during the oxidation process with nitrate akaganéite will dissolve. Another disadvantage of nitrate is, that ammonia will be produced and therefore needs to be separated from the system. Out of this reason air was the better choice. Besides of an uncomplicated handling, air oxidation had the other advantage that the

particle size of magnetite and the reaction time could be influenced through air rate. For the synthesis of magnetic aggregates the nanoparticles could be added before and after synthesis of green rust.

The chosen way via green rust as a precursor substance was useful, because it allowed to produce different particle sizes by variation of the synthesis parameters. The synthesis pH for the transformation of green rust to magnetite could be adapted appropriate to the features of the nanoparticles with this method.

The production of magnetite by oxidation of the precursor green rust can take place under different conditions and thus offers a broad spectrum of adaptation possibilities to the given nanoparticles. Out of this reason investigations especially about the synthesis time, particle size of magnetite and pH were held. Different experiments showed that the domain sizes, which were calculated with the Scherrer equation, were in good agreement with the crystal sizes observed with TEM.

Influence of pH

The oxidation experiments at different pH made clear that kinetics of magnetite formation increases with higher pH. The sizes of magnetite crystals had a minimum of $80 \pm 7\text{nm}$ at pH 8 and they increased with higher pH (final value pH 10) to a value of $188 \pm 5\text{nm}$. Formation of the by-product goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) was the strongest at pH 7.

Influence of ferrihydrite

In the experiments with ferrihydrite addition kinetics of magnetite formation increased as well with higher pH. Compared to the experiments without ferrihydrite ($5\text{-Fe}_2\text{O}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$) the experiments with ferrihydrite addition were faster and it was possible to produce smaller particle sizes. If 1.0g ferrihydrite was added, the average magnetite crystal size was only 40nm. A dependency of the particle sizes from pH could not be observed.

Due to the amount of added ferrihydrite it was possible to influence the particle size of magnetite. With lower ferrihydrite addition smaller particles were formed. For instance with addition of 3.5g ferrihydrite the crystal size of magnetite was $116 \pm 8\text{nm}$ and with 0.8g it was $33 \pm 1\text{nm}$.

Influence of air flow

Another possibility to change the crystal size of magnetite was the air flow. With a higher air flow smaller crystals were formed and synthesis time got shorter. For example with an air flow of $6.0\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ a crystal size of $41 \pm 6\text{nm}$ was gained. If air addition was only $0.1\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ the crystals had a size of $188 \pm 5\text{nm}$.

Influence of crystal size from green rust

It was possible to influence the crystal size of magnetite by changing the crystal size of green rust. From bigger GR crystals bigger magnetite crystals were formed and besides of this, the kinetics for magnetite formation slowed down.

Influence of stirring speed

For the synthesis of monodisperse magnetite the reaction solution needed to be mixed sufficiently. Altogether it was possible to reach a better dispersion of oxygen with a higher stirring speed and consequently this influenced the particle size of magnetite. With higher stirring intensity the particle size got smaller.

Mechanical stability of magnetic aggregates

The mechanical stability of the aggregates was tested and proved in stirring experiments with a 0.6T permanent magnet (hand magnet) or a magnetic plate and especially with application of high magnetic separation technique. For the magnetic aggregates, which were tested with magnetic separation technique, titanium dioxide and akaganéite were used as nanoparticles.

Application of magnetic aggregates

In further experiments catalysis and sorption features of the aggregates were examined and compared with the original features of the nanoparticles. As nonmagnetic component industrial titanium dioxide, which is used for the photo catalytic degradation of organic substances in water, was chosen from the field of catalysis. Another nonmagnetic component was synthetic akaganéit, which can be used for sorption of arsenate. For instance Deliyanni et al. (2001) examined the sorption features of akaganéite.

Adsorption of arsenate on akaganéite and magnetite-akaganéite-aggregates can be described mathematically with Langmuir. Considering all influencing factors, it can be concluded that the formation of aggregates has no real influence to the sorption behaviour of akaganéite.

For the aggregates with titanium dioxide it could be shown, that the catalytic efficiency of the titanium dioxide particles was constant for the degradation of different modelling substances. Even the amount of magnetite in the aggregates had no influence on the catalytic behaviour if the developed method was used. After testing the aggregates with magnetic separation techniques, still the catalytic efficiency did not change. It was possible to achieve the same photo catalytic degradation rate after the realization of several catalytic cycles.

Attempts of other authors (Chen und Zhao, 1999; Chen et al., 2001) to connect titanium dioxide particles directly with magnetic particles were not successful. The degradation of fluorescein was slowed down about the factor of nine. To gain the photo catalytic degradation rates of pure titanium dioxide, which was coated by Chen und Zhao (1999) around maghemite (γ -

Fe₂O₃) particles, an extra layer of SiO₂ needed to be introduced. But even those particles could not achieve the degradation rates of pure titanium dioxide, which was possible with the aggregates synthesized in this work.

Conclusion

The chosen method for the synthesis of magnetic aggregates was successful. A mechanical stability of the aggregates was proved by using magnetic separation techniques. Furthermore the functionality of the nanoparticles was maintained after magnetization.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	i
Abstract	v
1 Einleitung	1
2 Grundlagen und Methoden	3
2.1 Magnetseparation	3
2.1.1 Physikalische Grundlagen	5
2.1.2 Grundprinzip der Hochgradientenmagnetseparation	6
2.2 Kinetik chemischer Reaktionen	7
2.2.1 Homogene Reaktionen	7
2.2.2 Heterogene Reaktionen	8
2.3 Ostwaldsche Reifung	9
2.4 Heterogene Fotokatalyse	9
2.4.1 Mechanismus der Fotokatalyse mit Titandioxid	10
2.5 Adsorption	11
2.6 Einleitung zu den Eisen(hydr)oxiden	14
2.6.1 Auflösung	16
2.6.2 Synthese und Umwandlung	16
2.6.3 Adsorption	17
2.7 Grüner Rost	19
2.7.1 Struktur	19
2.7.2 Synthese	21
2.7.3 Handhabung	23
2.8 Magnetit	23
2.8.1 Struktur	23
2.8.2 Synthese	24
2.9 Akaganéit	26
2.9.1 Struktur	26
2.9.2 Synthese	27
2.10 Ferrihydrit	27
2.10.1 Struktur	28
2.10.2 Synthese	29
2.11 Goethit und Lepidokrokit	30
2.12 Methoden	30
2.12.1 Röntgendiffraktometrie (XRD)	30
2.12.2 Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM)	32
2.12.3 Bestimmung des gelösten Sauerstoffs	33
2.12.4 Bestimmung der Sättigungsmagnetisierung	33

2.12.5	Bestimmung der spezifischen Oberfläche	33
2.12.6	Isotachophorese (ITP)	36
2.12.7	Fotometrische Eisenbestimmung	37
2.12.8	Infrarot-Spektroskopie	37
3	Versuchsdurchführung und Anlagenaufbau	39
3.1	Synthese von magnetischen Partikeln und Aggregaten	39
3.1.1	Phase 1: Herstellung von Grünem Rost	39
3.1.2	Phase 2: Herstellung von Magnetit mit Nitrat	39
3.1.3	Phase 2: Herstellung von Magnetit mit Luftsauerstoff	40
3.2	Aufbau der Anlage	42
4	Kinetik Phase 1: Die Bildung von Grünem Rost	49
4.1	Experimente und Ergebnisse für Phase 1	49
4.1.1	Bestimmung des gelösten Sauerstoffs	49
4.1.2	Experimente bei unterschiedlichen Eisen(II)-Konzentrationen	51
4.1.3	Experimente bei unterschiedlichen Rührgeschwindigkeiten	53
4.2	Diskussion und Zusammenfassung	63
4.2.1	Sauerstoffaufnahme	63
4.2.2	Einfluss der Eisen(II)-Konzentration	63
4.2.3	Einfluss der Rührgeschwindigkeit	64
4.2.4	Zusammenfassung	65
5	Kinetik Phase 2: Die Bildung von Magnetit	67
5.1	Experimente zur Phase 2	67
5.2	Ergebnisse für Phase 2	69
5.2.1	Experimente bei unterschiedlichen pH-Werten	69
5.2.2	Experimente bei unterschiedlichen pH-Werten mit Ferrihydrit	84
5.2.3	Experimente bei pH 10 mit unterschiedlichen Mengen Ferrihydrit	95
5.2.4	Experimente bei unterschiedlichen Rührgeschwindigkeiten	106
5.2.5	Experimente bei unterschiedlicher Luftdosierung	110
5.2.6	Experimente mit und ohne Alterung	118
5.2.7	Bestimmung der Sättigungsmagnetisierung	124
5.2.8	Reproduzierbarkeit der Experimente	125
5.3	Diskussion und Zusammenfassung	129
5.3.1	Einfluss des pH-Wertes	129
5.3.2	Einfluss von Ferrihydrit bei unterschiedlichen pH-Werten	133
5.3.3	Einfluss der Zugabemenge von Ferrihydrit	134
5.3.4	Einfluss der Rührgeschwindigkeit	135
5.3.5	Einfluss der Luftdosierung	136
5.3.6	Alterungseinfluss	136
5.3.7	Sättigungsmagnetisierung	137
5.3.8	Zusammenfassung	137

6	Synthese und Anwendung magnetischer Aggregate	139
6.1	Titandioxid	139
6.1.1	Synthese und Charakterisierung von Magnetit-Titandioxid-Aggregaten	141
6.1.2	Fotokatalyse	148
6.2	Akaganéit	154
6.2.1	Synthese und Charakterisierung von Akaganéit	154
6.2.2	Strukturverfeinerung von Akaganéit	157
6.2.3	Synthese und Charakterisierung von Magnetit-Akaganéit-Aggregaten	159
6.2.4	Adsorptionsexperimente	163
6.3	Magnetseparation	168
6.3.1	HGMS-Anlage	168
6.3.2	Resultate für Magnetseparation mit Magnetit-Titandioxid-Aggregaten	170
6.3.3	Resultate für Magnetseparation mit Magnetit-Akaganéit-Aggregaten	171
6.4	Diskussion und Zusammenfassung	172
6.4.1	Magnetit-Titandioxid-Aggregate	172
6.4.2	Magnetit-Akaganéit-Aggregate	174
6.4.3	Zusammenfassung	177
7	Ausblick	179
8	Literatur	181
9	Anhang	193
9.1	Anhang A	193
9.2	Anhang B	194
9.3	Anhang C	201

1 Einleitung

Nanopartikel können aufgrund ihrer geringen Größe interessante Oberflächeneigenschaften besitzen und finden beispielsweise als Sorptionsmittel oder Katalysatoren Anwendung. Für die Reaktionen stehen große spezifische Oberflächen zur Verfügung. Als Nanopartikel kommen unter anderem Eisen(hydr)oxide oder Titandioxid zum Einsatz. Eisen(hydr)oxide eignen sich als Adsorptionsmittel für Schadstoffe wie z.B. Arsenat, Chromat und Quecksilber. Gelöste organische Substanzen werden mit Titandioxid und Ozon über die Fotokatalyse beschleunigt abgebaut.

Da diese Nanopartikel sehr klein sind, werden neue angepasste Methoden zu deren Handhabung benötigt. Eine bisher angewandte Methode ist die Anbringung der Partikel auf Trägermaterialien. Allerdings kommt es demzufolge zu einer Abnahme der Effizienz, da die Partikel durch Haftung auf dem Trägermaterial sowohl einen Teil ihrer reaktiven Oberfläche verlieren als auch immobil in der Reaktionslösung vorliegen. Aus diesem Grund hat sich gezeigt, dass es interessant ist, solche Nanopartikel direkt in wässrigen Medien zu dispergieren. Eine Dispergierung der Nanopartikel hat den klaren Vorteil, dass die reaktiven Flächen der Nanopartikel in der Suspension verteilt sind und somit die Effizienz gesteigert wird. Nachteilig ist dabei, dass die Partikel anschließend wieder abgetrennt werden müssen und die Filtration von Nanopartikeln mit herkömmlichen Methoden nur mit Druckaufwand betrieben werden kann.

Die Hochgradientenmagnetseparation (HGMS) ist eine Technologie, mit der magnetische bzw. leicht magnetische Nanopartikel sehr effektiv filtriert werden können. Sie hat gegenüber herkömmlichen Filtrationstechniken eine um das hundert- bis tausendfache gesteigerte Effizienz und wird bisher hauptsächlich zur Entfernung von eisenhaltigen Korrosionsprodukten aus wässrigen Medien eingesetzt (Okada et al., 2002).

Eine Möglichkeit, um die Magnetfiltration auch bei nichtmagnetischen Nanopartikeln nutzen zu können, ist es, diese mit magnetischen Eigenschaften zu versehen. Nun können über die magnetischen Eigenschaften die dispergierten Partikel in Magnetfeldern gezielt beeinflusst werden und die Abtrennung der Partikel aus dem wässrigen Medium kann über die HGMS erfolgen. Das Anwendungsgebiet der Magnetseparation wird so auch auf Substanzen erweitert, die nicht magnetisch sind.

Es sind bereits einige Verfahren bekannt, bei denen Nanopartikel zum Einsatz in der Magnetseparation mit magnetischen Partikeln beschichtet werden (Anastassakis, 2002). Dies verändert allerdings die Oberflächeneigenschaften der Nanopartikel, da die magnetischen Minerale andere Eigenschaften besitzen und die eigentliche Oberfläche der Nanopartikel aufgrund der Ummantelung nicht mehr für die Reaktion zugänglich ist. Andere Verfahren beschichten magnetische Partikel mit Nanopartikeln, was ebenfalls Nachteile mit sich bringen kann. Dies wird am Beispiel von mit Titandioxid gecoatetem Magnetit deutlich (Chen und Zhao, 1999).

Nachdem das TiO_2 , welches weltweit als Fotokatalysator eingesetzt wird, auf die Magnetitkristalle aufgebracht wurde, war der fotokatalytische Abbau von organischen Substanzen um ungefähr das Neunfache vermindert.

Ziel dieser Arbeit war es daher, eine neue Methode zu entwickeln, bei denen Nanopartikel für den Einsatz in der HGMS magnetisiert werden, ohne dabei deren interessante geometrische und chemische Eigenschaften negativ zu beeinflussen. Realisiert wurde dies über die Herstellung von Aggregaten, welche einen porösen Verbund aus Partikeln darstellen, durch kontrollierte Anbringung von Magnetitpartikeln an Nanopartikel.

Ein wesentlicher Vorteil der entwickelten Methode gegenüber bisherigen Verfahren liegt darin, dass die Nanopartikel weder beschichtet noch auf eine Trägermatrix aufgebracht werden müssen. Somit bleibt die spezifische Oberfläche der Partikel erhalten. Je nach Art der eingesetzten Nanopartikel kann bei der Herstellung von magnetischen Aggregaten beispielsweise der pH-Wert an die Eigenschaften der Nanopartikel entsprechend angepasst werden. Zusätzlich kann die magnetische Phase mit dieser Methode bezüglich ihrer Größe und ihrer magnetischen Eigenschaften an die Nanopartikel angepasst werden. Eine Vielzahl von Nanopartikeln mit interessanten Oberflächeneigenschaften kann über die Herstellung von magnetischen Aggregaten für die HGMS zur Verfügung gestellt werden.

2 Grundlagen und Methoden

2.1 Magnetseparation

Die Magnetseparation und insbesondere die Hochgradientenmagnetseparation (HGMS) stellt ein Verfahren zur Fest-Flüssig-Trennung dar. Sie findet in der Erzaufbereitung und in der Mineralindustrie eine breite Anwendung. Neben eisenhaltigen Korrosionsprodukten können mit der HGMS selbst Partikel, die nur wenige μm groß und schwach magnetisch sind, aus wässrigen Medien entfernt werden. In der Wasseraufbereitung und in der Abwasserindustrie wird die HGMS selten eingesetzt, da die partikulären Wasserinhaltsstoffe oft diamagnetische oder paramagnetische Eigenschaften aufweisen. Während diamagnetische Partikel sogar von magnetischen Feldern abgestoßen werden, erfahren paramagnetische Partikel eine geringe Anziehung. Der Betrag der Anziehung ist aber so gering, dass effektive Magnetseparation nur bei hohen Magnetfeldstärken und bei geringen Filtergeschwindigkeiten betrieben werden kann. Durch die Verwendung von magnetischen Zusatzstoffen wie Magnetit kann das Einsatzgebiet der HGMS auf paramagnetische Partikel und auch auf Schwermetallkationen, auf die nur eine geringe magnetische Wirkung besteht, erweitert werden. Dazu werden die Schwermetallkationen durch Zugabe von Fällungssubstanzen wie Natronlauge, Kalk oder Natriumsulfid zunächst in eine feste Form überführt. Anschließend werden mit Hilfe von magnetischen Partikeln und Flockungsmitteln aus Mikroflocken Makroflocken gebildet und diese können nun mit der HGMS abgetrennt werden.

Grundsätzlich lassen sich ohne den Einsatz von geeigneten Fällungssubstanzen und magnetischen Partikeln mit der Magnetseparation nur magnetische Partikel aus dem wässrigen Medium entfernen. Fällungsverfahren können nicht auf alle Partikel angewandt werden und erfordern zum Beispiel eine starke Aufsalzung, Erwärmung, Neutralisation, große Mengen an Fällungssubstanz oder haben eine langsame Kinetik. Zusätzlich werden teilweise Flockungsmittel benötigt.

Die HGMS kann über eine gezielte Herstellung von magnetischen Aggregaten, welche aus magnetischen Partikeln und aus nichtmagnetischen Nanopartikeln bestehen, auf einen größeren Anwendungsbereich erweitert werden. Zur Handhabung solcher Nanopartikel müssen diese entweder auf Filterträgermaterialien aufgebracht werden, wodurch sie einen Teil ihrer reaktiven Oberfläche verlieren, oder es kommen Filter zum Einsatz, die aufgrund der kleinen Partikelgröße aber nur einen geringen Durchsatz haben. Werden diese Nanopartikel mit magnetischen Partikeln verknüpft, können diese mit Hilfe der HGMS aus dispersen Systemen wieder ausgeschleust werden.

Polarisation und Suszeptibilität

Wird eine Substanz in ein magnetisches Feld gebracht, so ändert sich die magnetische Flussdichte innerhalb der Materie von dem Anfangswert B_{Vakuum} auf den neuen Wert B_{Materie} . Je nachdem, ob die magnetische Flussdichte innerhalb des Stoffes erhöht oder erniedrigt wird, bezeichnet man den Stoff als paramagnetisch oder als diamagnetisch. Die Änderung der magnetischen Induktion ΔB wird magnetische Polarisation J genannt. Dabei ist H die magnetische Feldstärke und μ_0 die magnetische Feldkonstante (auch Vakuumpermeabilität genannt) mit einem Wert von $4\pi \cdot 10^{-7} \text{VsA}^{-1}\text{m}^{-1}$. Es gilt:

$$J = B_{\text{Materie}} - \mu_0 \cdot H \quad \text{Gleichung 2.1}$$

Mit Ausnahme von ferro- bzw. ferrimagnetischen Substanzen ist die Polarisation bei allen Stoffen zu der Feldstärke, die sie hervorruft, proportional:

$$J = \kappa \cdot \mu_0 \cdot H \quad \text{Gleichung 2.2}$$

Der Proportionalitätsfaktor heißt magnetische Suszeptibilität κ :

$$\kappa = \mu_r - 1 \quad \text{Gleichung 2.3}$$

Abhängig vom Wert der Permeabilitätszahl μ_r werden Stoffe mit konstanter Suszeptibilität in zwei Gruppen eingeteilt:

- Stoffe mit $\mu_r > 1$ bzw. $\kappa > 0$ heißen paramagnetisch und verstärken das Magnetfeld
- Stoffe mit $\mu_r < 1$ bzw. $\kappa < 0$ heißen diamagnetisch und schwächen das Magnetfeld

Die magnetische Polarisation J ist bei den ferro- bzw. ferrimagnetischen Stoffen nicht proportional zur Feldstärke H , sondern strebt bei großen Feldstärken einem Maximalwert zu. Damit ist die Permeabilitätszahl μ_r eine Funktion der Feldstärke H .

Magnetisierung und Magnetisierungskurve

In der Technik wird statt der Polarisation J der Einfluss eines Magnetfeldes auf ferro- bzw. ferrimagnetische Substanzen meist mit der scheinbaren Erhöhung der Feldstärke, der Magnetisierung M , beschrieben.

$$M = \Delta H = H_{\text{Materie}} - H_{\text{Vakuum}} \quad \text{Gleichung 2.4}$$

Die Einheit der Magnetisierung ist $\text{A} \cdot \text{m}^{-1}$. Bei ferro- bzw. ferrimagnetischen Stoffen bezeichnet man den Maximalwert der Polarisation als Sättigungspolarisation J_s und den Maximalwert der Magnetisierung als Sättigungsmagnetisierung M_s . Er kommt durch eine vollständige Aus-

richtung der atomaren magnetischen Dipole unter der magnetischen Kraftwirkung des Magnetfeldes zustande. Mit zunehmender Feldstärke wächst die Magnetisierung so lange, bis eine vollständige Ausrichtung der Dipole vorliegt.

Die magnetischen Eigenschaften von Substanzen lassen sich neben Angaben zur Suszeptibilität wesentlich detaillierter aus den Magnetisierungskurven dieser Stoffe ablesen. Eine solche Magnetisierungskurve zeigt Abbildung 2.1. Wird die Feldstärke ausgehend von einem zur magnetischen Sättigung ausreichenden Wert bis auf einen Wert von Null verringert, verbleibt in der Regel eine Remanenz J_R , d.h. die Polarisation verschwindet auch ohne äußeres Feld nicht vollständig. Um die Polarisation bzw. die Magnetisierung auf Null abzusenken bedarf es eines, dem ursprünglichen Feld entgegengesetzten, Feldes der Stärke H_c , die als Koerzitivfeldstärke bezeichnet wird. Die Form der Magnetisierungskurven ist normalerweise neben den Materialeigenschaften auch stark von der eingesetzten Probenform und deren Ausrichtung zum Magnetfeld abhängig. Von der Form unabhängige Magnetisierungskurven lassen sich durch die Verwendung ringförmig geformter Materialproben gewinnen.

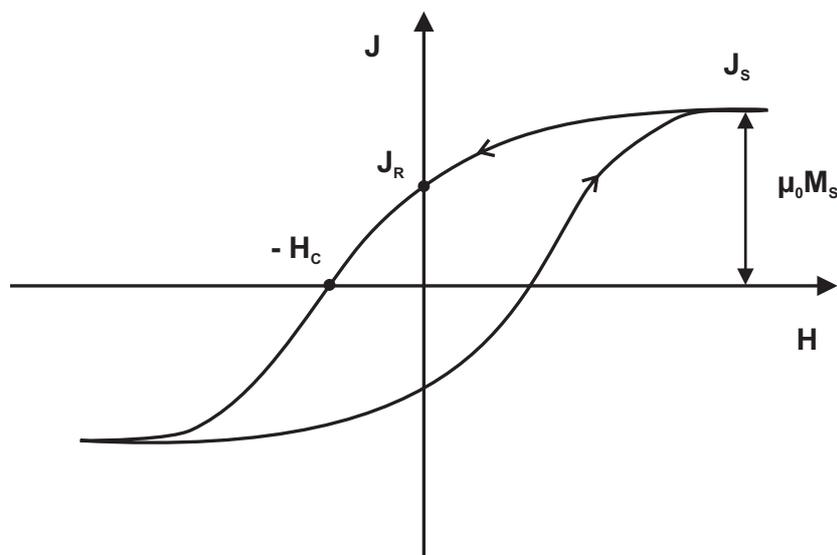


Abbildung 2.1 Magnetisierungskurve einer ferromagnetischen Substanz ausgehend vom Zustand der magnetischen Sättigung

2.1.1 Physikalische Grundlagen

Die Eigenschaft magnetischer Felder auf Materie eine Kraft auszuüben ist die Grundlage für alle Typen von Magnetseparatoren. Der allgemeine Zusammenhang für diese Magnetkraft F_m lautet:

$$F_m = \mu_0 \cdot V_p \cdot M_p \cdot \nabla H \quad \text{Gleichung 2.5}$$

Dabei ist μ_0 die Permeabilitätskonstante des Vakuums, V_p das Partikelvolumen, M_p die Partikelmagnetisierung und ∇H der Gradient der magnetischen Feldstärke am Ort des Partikels. Über die magnetische Volumenssuszeptibilität κ und die magnetische Feldstärke H lässt sich die Partikelmagnetisierung ausdrücken:

$$M_p = \kappa \cdot H \quad \text{Gleichung 2.6}$$

Für dia- und paramagnetische Substanzen stellt die Volumenssuszeptibilität κ im interessierenden Feldbereich eine Konstante dar, während sie für ferri- und ferromagnetische Substanzen unter anderem eine Funktion der Partikelform und -größe, sowie der Feldstärke ist. Für unterschiedliche Substanzen variieren die Volumenssuszeptibilitäten über mehrere Größenordnungen. Da die Art der abzutrennenden Partikel in der Regel vorgegeben ist, bilden die Einflussgrößen auf die innerhalb eines Separators erzielbare Magnetkraft die vorherrschende Feldstärke und insbesondere deren Gradient.

2.1.2 Grundprinzip der Hochgradientenmagnetseparation

Die ersten Hochgradientenmagnetseparatoren, dessen Prinzip Kolm (1971) Anfang der 70-er Jahre vorschlug, wurden zur Kaolin-Reinigung, zur Wasseraufbereitung in Stahlwerken, zum Kondensatpolishing in Kraftwerken und zur Anreicherung schwach magnetischer Erze eingesetzt. Die Grundlagen der HGMS und ihre Anwendungen sind bei Pfister (1979), Gerber (1983) und Svoboda (1987) erklärt.

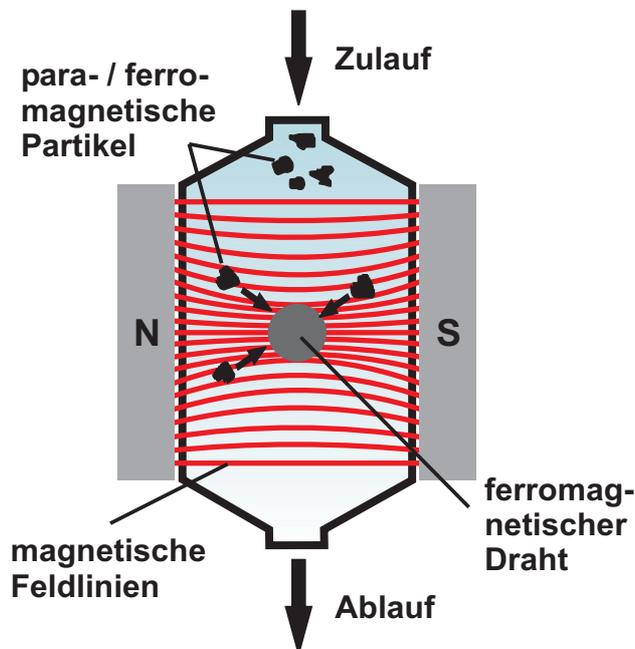


Abbildung 2.2 Grundprinzip der Hochgradienten-Magnetseparation (aus Franzreb, 2003)

In Abbildung 2.2 ist das Grundprinzip der HGMS dargestellt. In den Bereich eines äußeren Magnetfelds wird eine mit einer magnetisierbaren Abscheidematrix gefüllte Filterkammer eingebracht. Diese Abscheidematrix, in der Abbildung durch einen einzelnen Drahtquerschnitt symbolisiert, besteht zum Beispiel aus einer lockeren Packung grober Stahlwolle oder einem Stapel Drahtnetze. In ihrer Umgebung bündeln die Matrixdrähte das äußere Magnetfeld und schaffen so auf ihrer Oberfläche Bereiche, die auf para- sowie ferro- und ferrimagnetische Partikel stark anziehend wirken. Die Partikel werden an die Oberfläche der Matrix angelagert und die gereinigte Suspension bzw. Lösung verlässt das System.

Dabei übersteigt die Menge des angelagerten Materials den Drahtquerschnitt um ein Vielfaches (Svoboda, 1987). Ist die Aufnahmekapazität der gesamten Filtermatrix erschöpft, wird die Zufuhr der Suspension gestoppt, der Magnet ausgeschaltet und die abgeschiedenen Partikel werden meistens im Gegenstrom ausgespült. Anschließend kann ein neuer Abscheidezyklus beginnen.

2.2 Kinetik chemischer Reaktionen

2.2.1 Homogene Reaktionen

Als homogene Reaktionen werden chemische Umsetzungen bezeichnet, bei denen Edukte bzw. Reaktanden in derselben Phase, beispielsweise gelöst in einer Flüssigkeit, vorliegen. Dabei können die Reaktionsprodukte auch aus der Phase ausfallen. Redoxreaktionen von in Wasser gelösten Ionen sind Beispiele für solche homogenen Reaktionen. Voraussetzung für eine Reaktion ist das Zusammentreffen der Reaktanden. Reicht das Zusammentreffen der Edukte bereits aus, um eine Reaktion zu ermöglichen, so wird diese als Elementarreaktion bezeichnet. Sie ist gekennzeichnet durch eine sehr hohe Reaktionsgeschwindigkeit. Für die Reaktion



gilt der Ansatz

$$\frac{d[C]}{dt} \rightarrow k[A][B] \quad \text{Gleichung 2.8}$$

mit $[A]$, $[B]$ und $[C]$ als Konzentrationen der einzelnen Substanzen und k als Geschwindigkeitskonstante. Bei konstanter Temperatur ist die Reaktionsgeschwindigkeit eine Funktion der Konzentrationen einiger oder aller Komponenten des Systems. Die meisten Reaktionen bestehen nicht aus einer Elementarreaktion, sondern aus mehreren hintereinander ablaufenden Schritten, die zu einer Gesamtreaktion führen. Dabei sind die einzelnen Schritte wiederum Elementarreaktionen. Jede einzelne Reaktion besitzt individuelle Reaktionsbedingungen. Insge-

samt resultiert die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion aus den Geschwindigkeiten der Einzelreaktionen. Ist eine Einzelreaktion im Vergleich zu den anderen Reaktionen sehr langsam, so ist diese für die gesamte Reaktion geschwindigkeitsbestimmend (Atkins, 2001; Frost und Pearson, 1964).

2.2.2 Heterogene Reaktionen

Heterogene Reaktionen finden an Phasengrenzflächen statt, wie beispielsweise an einer Grenze zwischen Gas und Flüssigkeit, zwischen einem Feststoff und Fluid oder aber auch zwischen zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten. Da diese Reaktionen an einer definierten Fläche stattfinden, ergeben sich andere kinetische Ansätze als bei homogenen Reaktionen. Die Reaktion wird sowohl durch die Diffusion zur Phasengrenze (Diffusionskontrolle) als auch durch die Reaktion an der Phasengrenze (Reaktionskontrolle) beeinflusst.

Gekoppelter Reaktions- und Diffusionseinfluss

Grundvoraussetzung für die Reaktion ist auch hier das Zusammentreffen der Reaktanden. Damit die einzelnen Reaktanden zur Phasengrenze gelangen ist ein Stofftransport erforderlich. Allgemein kann für diesen Stofftransport die Nernst-Planck-Gleichung eingesetzt werden.

$$J_i = -D_i \cdot \left(\frac{\partial C_i}{\partial \zeta} + z_i \frac{FC_i}{RT} \frac{\partial \phi}{\partial \zeta} \right) \quad \text{Gleichung 2.9}$$

J_i gibt den Fluss der Substanz i zur Phasengrenzfläche an und D_i ist der Diffusionskoeffizient. Die Konzentration in der Lösung ist durch C_i gegeben. Für ungeladene Substanzen hat der Teil in den die Wertigkeit z_i eingeht mit F als Faradaykonstante, R als ideale Gaskonstante, T als absolute Temperatur, ϕ als elektrisches Potenzial und ζ als Raumkoordinate den Wert null. Bei dieser Vereinfachung geht die Nernst-Planck-Gleichung in das 1. Ficksche Gesetz über.

$$J_i = -D_i \cdot \frac{\partial C_i}{\partial \zeta} \quad \text{Gleichung 2.10}$$

Für die Diffusion durch die Nernst'sche Diffusionsschicht der Dicke δ_i ergibt sich bei einer Konzentration C_i in der Lösung und C_i^s an der Oberfläche die folgende Gleichung:

$$J_i = D_i \cdot \frac{C_i - C_i^s}{\delta_i} \quad \text{Gleichung 2.11}$$

Reaktionskontrolle

Bei reiner Reaktionskontrolle ist die Reaktion an der Phasengrenzfläche sehr langsam und ist damit der kinetisch bestimmende Schritt. Die Konzentration an der Phasengrenzfläche entspricht der Konzentration in der Lösung. Es gilt die Gleichung

$$J_i = k_s \cdot C_i \quad \text{Gleichung 2.12}$$

mit k_s als Geschwindigkeitskonstante.

Diffusionskontrolle

Wird die Reaktion im wesentlichen von der Diffusion kontrolliert, muss die Reaktion der Substanz an der Grenzfläche sehr schnell sein, so dass der Transport der Spezies zur Phasengrenzfläche der limitierende Faktor wird. Es gilt die Gleichung

$$J_i = k_d \cdot C_i \quad \text{Gleichung 2.13}$$

mit k_d als Geschwindigkeitskonstante.

2.3 Ostwaldsche Reifung

Unter Ostwaldscher Reifung (Ostwald, 1900) wird das Wachstum größerer Kristalle auf Kosten der kleineren Kristalle verstanden. Aufgrund ihrer größeren Oberfläche lösen sich die kleineren Kristalle schneller auf. Als treibende Kraft hinter diesem Reifungsprozess steht das Bestreben des Systems, die freie Energie zwischen den beiden Phasen zu verringern. In den 60ziger Jahren wurde es möglich, solche Prozesse von Keimbildung, Wachstum und Reifung durch Untersuchungen am Transmissions-Elektronen-Mikroskop zu beobachten.

2.4 Heterogene Fotokatalyse

Eine weitere Methode zum Abbau verschiedenster organischer Schadstoffe aus dem Wasser stellt der fotokatalytische Abbau von organischen Komponenten an Halbleiteroberflächen dar (Serpone and Pelizzetti, 1989). So können mit Hilfe der heterogenen Fotokatalyse toxische und bioresistente organische und anorganische Komponenten in harmlosere Spezies überführt werden. Fotochemische Prozesse beruhen darauf, dass bei Bestrahlung einer chemischen Verbindung mit elektromagnetischer Strahlung einer geeigneten Wellenlänge (im Bereich von 180nm bis 1200nm) diese absorbiert wird und dadurch eine Anregung der Elektronen aus dem Valenzband ins Leitungsband stattfindet. Einige Ladungspaare rekombinieren sofort wieder, andere Elektronen und Defektelektronen wandern an die Oberfläche des Fotokatalysators, wo es daraufhin zu Redoxreaktionen kommen kann. Diese Redoxvorgänge können zur Stromerzeugung, zur Synthese chemischer Verbindungen und zur Katalyse von chemischen Reaktionen genutzt werden (Amberg, 1985). Katalysator und Reaktanden liegen in unterschiedlichen Phasen vor. Während der Katalysator meistens ein anorganischer Feststoff ist, sind die Reaktanden Gase,

organische Flüssigkeiten oder gelöste organische Moleküle. Der Katalysator kann suspendiert in der Flüssigkeit vorliegen oder die Flüssigkeit bzw. das Gas strömt am immobilisierten Feststoff entlang.

Titandioxid ist ein Beispiel für einen solchen Fotohalbleiter und wird neben zahlreichen anderen industriellen Anwendungen auch zur Fotokatalyse von chemischen Reaktionen im Suspensionsreaktor eingesetzt. Wird Titandioxid Strahlung ausgesetzt, zeigt es ein enormes Potential, um organische Schadstoffe abzubauen. Gegenüber anderen Fotohalbleitern wie z.B. Zinksulfid, Zinkoxid oder Cadmiumsulfid hat es eine große chemische und fotochemische Beständigkeit und wird deshalb trotz seiner großen Bandlücke bevorzugt eingesetzt. Die Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband liegt für Anatas bei 3,2eV und für Rutil bei 3,0eV. Dies entspricht Wellenlängen <388nm für Anatas und <413nm für Rutil. Erstmals wurde Titandioxid im Jahre 1983 von Pruden und Ollis als Fotokatalysator zur Oxidation und Mineralisierung organischer Schadstoffe in wässrigen Lösungen verwendet. Am häufigsten wird das Titandioxid P25 der Firma Degussa-Hüls AG eingesetzt. Es handelt sich dabei um ein Gemisch von Rutil und Anatas, mit einem Anteil von 20-30% Rutil und von 70-80% Anatas. Die Größe der Partikel liegt im Durchschnitt bei nur 50nm. Die BET-Oberfläche nimmt einen Wert von ca. $50\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ an.

2.4.1 Mechanismus der Fotokatalyse mit Titandioxid

Im folgenden sollen die wichtigsten Aspekte zum Mechanismus der Fotokatalyse mit Titandioxid in wässrigen Suspensionen beschrieben werden. In Abbildung 2.3 sind die Teilreaktionen am Titandioxid-Partikel bei der Fotokatalytischen Oxidation organischer Substanzen mit Sauerstoff dargestellt. Fällt Licht geeigneter Wellenlänge auf das Titandioxid, so findet eine Anregung der Elektronen (e^-) ins Leitungsband statt, in dem die Elektronen wie in einem Metall frei beweglich sind. Dadurch entstehen im Valenzband sogenannte Löcher oder Defektelektronen (h^+), die durch die Bewegung von Elektronen ebenfalls wandern können. Teilweise rekombinieren die Elektronen und Defektelektronen sofort wieder und teilweise bewegen sich auch einige der Ladungen an die Oberfläche der Titandioxidpartikel. Adsorbiertes Wasser oder Hydroxylionen werden von den Defektelektronen im Valenzband zu Hydroxylradikalen (OH^\bullet) oxidiert. Daneben kann auch eine direkte Oxidation adsorbierter Moleküle stattfinden (Linsebigler et al., 1995). Die Elektronen des Leitungsbandes reduzieren das Oxidationsmittel, in diesem Fall Sauerstoff, zum Sauerstoff-Radikalanion ($\text{O}_2^{\bullet-}$). Erst die Folgereaktionen des Hydroxylradikals wie die Wasserstoff-Abstraktion, eine Addition an Doppelbindungen und die Bildung von organischen Peroxiden aus C-Radikalen und dem gelösten Sauerstoff führen zum Abbau der organischen Stoffe bis hin zur Mineralisierung zu Kohlendioxid und Wasser.

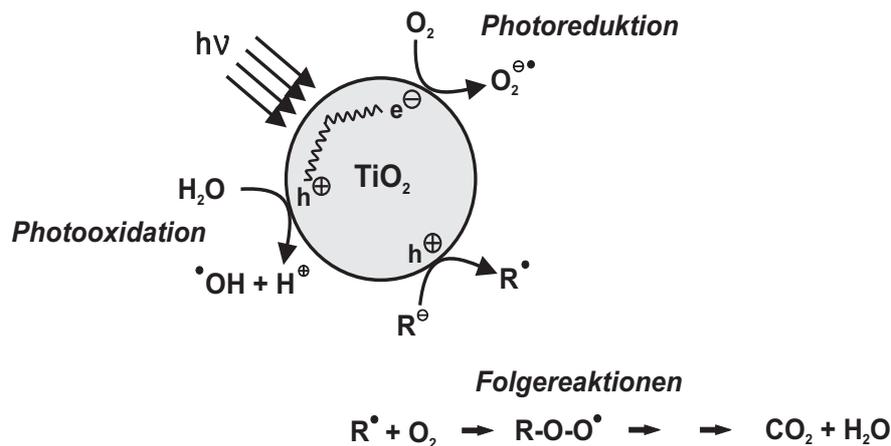


Abbildung 2.3 Schematische Darstellung der Teilreaktionen bei der fotokatalytischen Oxidation organischer Substanzen mit Sauerstoff an einem TiO_2 -Partikel

2.5 Adsorption

Adsorptionsprozesse spielen in verschiedenen industriellen Bereichen, wie z.B. bei Katalysatoren oder Adsorptionsmitteln, eine bedeutende Rolle. Ein bekanntes Beispiel für ein Adsorptionsmittel ist Aktivkohle, welche u.a. zur Entfernung von Farbstoffen und Verunreinigungen aus Lösungen, zur Rückgewinnung von Lösungsmitteln und zur Adsorption von giftigen Gasen in Gasmasken eingesetzt wird. Adsorptionsmittel, wie beispielsweise die Eisen(hydr)oxide, können zur Elimination von unterschiedlichen Schadstoffen im Wasser, in Flotationsprozessen oder bei Müll- und Antikorrosionsbehandlungen eingesetzt werden.

Unter Adsorption versteht man das Haften bleiben von Molekülen an der Oberfläche eines Feststoffes. Dabei werden zwei Arten der Bindung eines Adsorbats an eine Oberfläche unterschieden. Bei der Physisorption (physikalische Adsorption) ist das Adsorbat nur durch elektrostatische Wechselwirkungen an die Oberfläche gebunden. Die Reichweite solcher elektrostatischen Wechselwirkungen ist zwar groß, aber die Bindung an sich ist nur schwach. Die Adsorptionsenthalpie eines Teilchens liegt für die Physisorption in der Größenordnung der Kondensationsenthalpie und beträgt typischerweise um die $20\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Im Gegensatz dazu werden bei der Chemisorption (chemische Adsorption) die Moleküle durch eine wirkliche chemische Bindung an der Oberfläche des Substrats festgehalten. Die Enthalpie ist bei der Chemisorption sehr viel größer als bei der Physisorption. Typische Werte liegen um $200\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Bedeckungsgrad

Als Maß für die Adsorption an einer Oberfläche wird häufig der Bedeckungsgrad θ angegeben:

$$\theta = \frac{\text{Adsorptionsstellen}_{\text{besetzt}}}{\text{Adsorptionsstellen}_{\text{vorhanden}}} \quad \text{Gleichung 2.14}$$

Oft wird der Bedeckungsgrad auch durch das Volumen ausgedrückt und es gilt:

$$\theta = \frac{V_{ads}}{V_{mono}} \quad \text{Gleichung 2.15}$$

Dabei entspricht V_{ads} dem adsorbierten Volumen des Adsorbats und V_{mono} dem Volumen einer Monolage von Atomen auf dem Substrat.

Adsorptionsisothermen

Adsorptionsdaten werden häufig als die Menge von Adsorbat, welches pro Gewicht Adsorbens oder Oberfläche Adsorbens aufgenommen wurde, gegen die Gleichgewichtskonzentration in der Gasphase oder Lösung dargestellt. Dabei werden die Temperatur, die Elektrolytkonzentration und der pH-Wert konstant gehalten. Oft werden die Daten in eine Adsorptionsisothermengleichung eingepasst. Die beiden meist verwendeten Gleichungen sind die Langmuir- und die Freundlich-Gleichung. Solche Gleichungen sind sinnvoll, um die Adsorptionsdaten zusammenzufassen oder um diese mit anderen Daten zu vergleichen. Außerdem ermöglichen sie begrenzte Vorhersagen über das Adsorptionsverhalten bei anderen Bedingungen als die des aktuellen Experiments. Nicht möglich ist es, daraus Informationen über den Adsorptionsmechanismus oder über die Art des gebildeten Oberflächenkomplexes zu entnehmen. Sollen solche Informationen gewonnen werden, müssen die entsprechenden Oberflächenkomplexbildungsmodelle herangezogen werden.

Bei der *Langmuir-Adsorptionsisotherme* wird davon ausgegangen, dass die Adsorptionsplätze an der Oberfläche eines Festkörpers (Adsorbens) durch die zu adsorbierende Spezies (Adsorbat) aus der Lösung mit einer Stöchiometrie von 1:1 besetzt werden (F.M.M. Morel, 1983):



wobei S die Anzahl an Oberflächenplätzen des Adsorbens, A die Konzentration des Adsorbats in der Lösung und SA die Oberflächenkonzentration der mit Adsorbaten besetzten Plätze angibt. Bedingungen sind, dass eine Monolage gebildet wird, es sich um eine glatte Oberfläche handelt, alle Bindungsstellen gleichwertig sind und die Fähigkeit zu binden unabhängig von der Besetzung benachbarter Bindungsstellen ist. Für die Gleichgewichtskonstante K_{ads} gilt:

$$K_{ads} = \frac{[SA]}{[S][A]} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}}{RT}\right) \quad \text{Gleichung 2.17}$$

wobei $-\Delta G_{ads}$ die freie Adsorptionsenergie darstellt. Die Langmuir-Gleichung wird dann ausgedrückt als:

$$Q_A = Q_{max} \left(\frac{K_{ads} \cdot A_{GG}}{1 + K_{ads} \cdot A_{GG}} \right) \quad \text{Gleichung 2.18}$$

mit A_{GG} als Gleichgewichtskonzentration des Adsorbats, Q_{max} entspricht der Menge an Adsorbat, das zur Belegung aller verfügbaren Oberflächenplätze mit einer Monolage benötigt wird und Q_A als dem Quotient aus Masse Adsorbat und Masse Adsorbent. Durch die Auftragung in reziproker Form werden Q_{max} und K_{ads} bestimmt:

$$\frac{1}{Q_A} = \frac{1}{Q_{max}} + \frac{1}{(K_{ads} \cdot Q_{max} \cdot A_{GG})} \quad \text{Gleichung 2.19}$$

Die *Freundlich-Gleichung* wird oft für die Darstellung der Daten bei der Kationenadsorption eingesetzt und ist folgendermaßen definiert:

$$Q_A = K_{ads} A_{GG}^{\frac{1}{n}} \quad \text{Gleichung 2.20}$$

wobei n die Adsorptionsaffinität charakterisiert.

Elektrische-Doppelschicht-Modelle

Mineraloberflächen adsorbieren Ionen sowohl über spezifische als auch über nichtspezifische Komplexierungsmechanismen. Um diese chemischen Reaktionen an der Oberfläche bei Adsorptionsvorgängen zu beschreiben, werden vornehmlich drei unterschiedliche Komplexierungsmodelle herangezogen. Abbildung 2.4 a) zeigt das Gouy-Chapman-Modell bzw. das Modell der diffusen Doppelschicht (DDL). Die Gegenionen, welche die Oberflächenladung kompensieren, bilden die diffuse Doppelschicht. An der Teilchenoberfläche hat das Oberflächenpotential Ψ_0 den Maximalwert und verringert sich exponentiell mit zunehmendem Abstand x zur Oberfläche. Daher nimmt die Konzentration der Gegenionen von einem Maximalwert an der Oberfläche zur Lösung hin exponentiell ab. Die Coionen werden von der Oberfläche abgedrängt, ihre Konzentration steigt also zur Lösung hin. Je höher die Konzentration an Ionen in einer Lösung insgesamt ist, desto stärker nimmt die Dicke der diffusen Ionenschicht ab. Zusätzlich halbiert sich bei zweiwertigen Ionen die Schichtdicke jeweils. Durch die Zugabe eines Elektrolyts kann so gezielt die DDL verringert und somit Einfluss auf Sorptionsprozesse genommen werden. Beispielsweise wurde für die Sorptionsexperimente in dieser Arbeit zur Verringerung der DDL Kaliumnitrat mit Konzentrationen von $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ als Hintergrundelektrolyt zugegeben.

Das Modell der konstanten Kapazität oder der Helmholtz-Doppelschicht (Abbildung 2.4 b) ist ein Spezialfall des DDL-Modells und wurde für Systeme mit großer Ionenstärke entwickelt. Die diffuse Doppelschicht (DDL) wird dabei wie ein paralleler Plattenkondensator behandelt. Alle adsorbierenden Spezies sind starr in einer Ebene lokalisiert, so dass von allen das gleiche Potential erfahren wird. Bei dem Stern-Graham-Modell (Abbildung 2.4 c) besteht die Doppelschicht aus zwei Teilen, was eine Unterscheidung zwischen spezifisch gebundenen (innersphärischen) und unspezifisch gebundenen (außersphärischen) Ionen ermöglicht. Die

potentialbestimmenden Ionen sind spezifisch an der Oxidoberfläche lokalisiert. Details zu diesen unterschiedlichen Modellen finden sich bei Westall und Hohl (1980), Schindler (1981), Schindler und Stumm (1987), Sparks (1986) und Bolt et al. (1991).

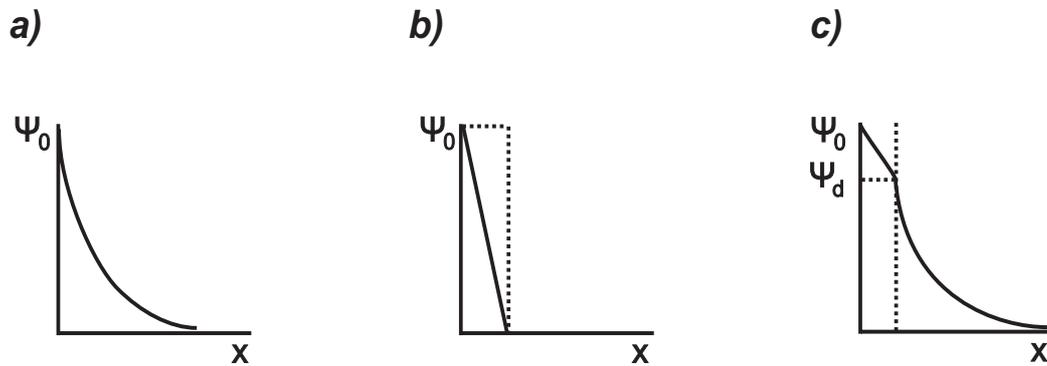


Abbildung 2.4 Idealisierte schematische Zeichnungen der Abnahme des elektrischen Potentials mit Abstand von der Oberfläche; a) Gouy-Chapman-Modell, b) Modell der konstanten Kapazitäten und c) Stern-Graham-Modell

Als weiteres Modell sei noch das CD-MUSIC-Modell (charge distribution multi site complexation) nach Hiemstra und van Riemsdijk (1996) genannt. In diesem Modell werden Ladungen eines Ions nicht als Punktladungen betrachtet, sondern die Ladung des adsorbierten Ions wird als über seine Liganden verteilt betrachtet.

2.6 Einleitung zu den Eisen(hydr)oxiden

Eisen(hydr)oxide kommen als Eisen(hydr)oxide, Eisenhydroxide und als Eisenoxidhydroxide vor (Tabelle 2.1). Der Einfachheit halber werden sie im folgenden als Eisen(hydr)oxide bezeichnet. In der Natur sind sie weit verbreitet und nehmen an den verschiedensten Prozessen im globalen System teil.

Die meisten Eisen(hydr)oxide existieren in kristalliner Form. Ordnungsgrad und Kristallitgröße sind von den Bildungsbedingungen abhängig. Grundbausteine sind Eisen-, Sauerstoff- und Hydroxidionen, wobei die dichteste Packung der wesentlich größeren Anionen deren Kristallstruktur bestimmt.

Tabelle 2.1 Eisen(hydr)oxide

Oxid-Hydroxide und Hydroxide	Oxide
Goethit, α -FeOOH	Haematit, α -Fe ₂ O ₃
Lepidokrokit, γ -FeOOH	Magnetit, Fe ₃ O ₄
Akaganéit, β -FeOOH	Maghemit, γ -Fe ₂ O ₃
Schwertmannite, Fe ₁₆ O ₁₆ (OH) _y (SO ₄) _z nH ₂ O	β -Fe ₂ O ₃
δ -FeOOH	ε -Fe ₂ O ₃
Feroxyhyte, δ' -FeOOH	Wüstit, FeO
Hochdruck-FeOOH	
Ferrihydrit, Fe ₅ HO ₈ ·4H ₂ O	
Grüner Rost, [Fe ²⁺ _(1-x) Fe ³⁺ _x (OH) ₂] ^{x+} [(x/n)A ⁿ⁻ (mx/n)H ₂ O] ^{x-}	
Bernalit, Fe(OH) ₃	
Fe(OH) ₂	

Vorwiegende Struktureinheiten sind das FeO₆- und das Fe(O,OH)₆-Oktaeder, während das Tetraeder nur selten vorkommt. Die Oktaeder sind über die Ecken, Kanten oder Flächen verbunden und auch durch Kombinationen dieser drei (Abbildung 2.5). Eisen(hydr)oxide finden Anwendung als Pigmente, Katalysatoren und werden in der Stahl- und Keramikindustrie benötigt.

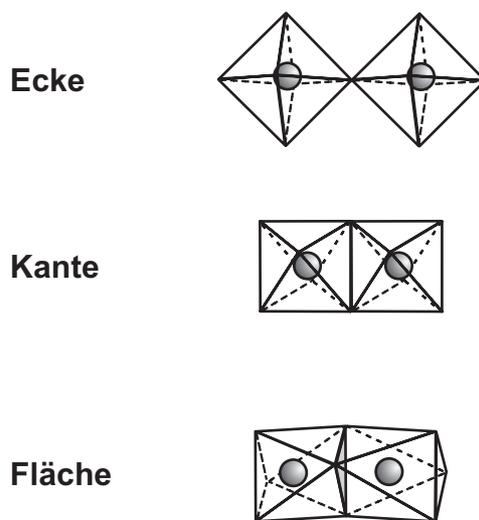


Abbildung 2.5 Verknüpfungsmöglichkeiten der Oktaeder in Eisen(hydr)oxiden

2.6.1 Auflösung

Generell betrachtet sind Eisen(hydr)oxide Komponenten mit sehr geringer Löslichkeit. Die Auflösungsrate ist von dem betrachteten Oxid bzw. Hydroxid und von dessen Konzentration abhängig. Dabei ist die Auflösung nicht einfach nur umgekehrtes Kristallwachstum. Faktoren, die auch einen Einfluss auf die Auflösungsrate haben sind beispielsweise Temperatur und Redoxpotential. Ebenfalls spielt der pH-Wert bei Auflösungsprozessen eine große Rolle. Er beeinflusst die Oberflächenladung und damit auch das elektrochemische Oberflächenpotential. Einen großen Einfluss üben auch der Lösung zugegebene Additive aus. Sie können den Auflösungsprozess beschleunigen oder verlangsamen und in extremen Fällen sogar verhindern. Außerdem ist die Auflösungsrate von den Eigenschaften des aufzulösenden Oxids abhängig. Dazu zählen unter anderem Stöchiometrie, Kristallstruktur, Kristallchemie, Kristallform, Fehlstellen und Fremdionen.

Protonen werden von den Oberflächenhydroxylgruppen adsorbiert und schwächen dadurch die Fe-O-Bindung. Auf diese Art wird das Loslösen des Eisens von der Oberfläche unterstützt. Ein detaillierter Mechanismus wurde dazu von Stumm und Furrer (1987) aufgestellt. Ebenso können Anionen diesen Prozess noch unterstützen.

Ein weiterer wichtiger Mechanismus zur Schwächung der Bindungen des Eisens in Eisen(hydr)oxiden involviert die Reduktion von strukturell gebundenem Fe^{III} zu Fe^{II} . Dieser Mechanismus ist komplexer als die anderen Mechanismen. Ein effektives Reduktionsmittel, welches die Auflösung von Eisen(hydr)oxiden beschleunigt, ist beispielsweise zweiwertiges Eisen. Fischer (1972) untersuchte die Auflösung von Ferrihydrit in Oxalat bei pH 3 in Abhängigkeit von der Fe^{2+} -Konzentration. Mit steigendem Eisen(II)-Gehalt nahm die Auflösungsrate zu. Derselbe Effekt wurde von Suter et al. (1991) für Goethit beobachtet. Die Umwandlung von Ferrihydrit in andere Eisen(hydr)oxide durch reduktive Auflösung mit Eisen(II) wurde von Hansel et al. (2005) untersucht.

2.6.2 Synthese und Umwandlung

Bereits Bernal et al. (1959) stellten fest, dass Umwandlungsprozesse zwischen den unterschiedlichen Eisen(hydr)oxiden über die Zwischenphase Grüner Rost stattfinden können. Umfassende Arbeiten über die Bildung und Umwandlung der Eisen(hydr)oxide wurden von Misawa et al. (1974) und von Taylor und Schwertmann (1974) durchgeführt. Durch schnelle Oxidation einer Eisen(II)-Lösung wurde in leicht sauren Lösungen direkt oder über den Precursor Grüner Rost Lepidokrokit gebildet (Misawa et al., 1974). Goethit bildete sich durch Oxidation einer Fe^{2+} -Lösung, sowohl in alkalischen als auch in sauren Lösungen, durch Zugabe von OH^- -Ionen zu sauren Fe^{3+} -Lösungen und durch Umwandlung von Lepidokrokit, der im Vergleich zu Goethit eine deutlich höhere Löslichkeit hat (Misawa et al., 1974). Taylor und Schwertmann (1974) zeigten, dass sich die verschiedenen Eisen(hydr)oxide von Fe^{2+} - Fe^{3+} -Chlorid-Lösungen, mit Fe^{3+} -Gehalten von 0% bis 80%, bei neutralem pH-Wert bilden können. Ein wesentlicher Einflussfaktor für die Zusammensetzung des Endproduktes war

neben dem Fe(II):Fe(III)-Verhältnis die Luftdosierung. Ferrihydrit wurde bei einem Eisen(II)-Gehalt von 20% bis 40% gebildet. Die Eisen(II)-Konzentration musste dabei so gering sein, dass das Löslichkeitsprodukt von Grünem Rost nicht überschritten wurde. Die meisten Proben mit Ferrihydrit enthielten auch Goethit. Maghemit bildete sich stets über den Precursor Grünen Rost, bei höheren Eisen(II)-Konzentrationen und bei niedrigen Oxidationsraten ($10\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$). Außerdem war eine geringe Menge an zweiwertigem Eisen erforderlich, um Maghemit zu bilden. Bei schneller Oxidation ($40\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$), bzw. wenn kein Fe^{2+} vorhanden war auch bei langsamer Luftdosierung, bildete sich stets Lepidokrokit. Für die Hämatitbildung wurde das Altern von Ferrihydrit vorgeschlagen, was auch zusätzlich zur Goethitbildung führte. Hamada und Kuma (1976) zeigten, dass sich bei der Oxidation einer Eisenchloridlösung mit einer Luftdosierung von $2\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ Lepidokrokit bei pH-Werten unterhalb 8 bildet. Goethit wird bei pH-Werten von ca. 6,8 bis 7,5 und ab pH-Werten von 9,5 gebildet. Ab pH 6,8 bis pH 12 wird Magnetit gebildet. Wie die Experimente bei pH 6,5 zeigen, spielt die Synthesetemperatur auch eine bedeutende Rolle. Dabei bildet sich Lepidokrokit bis zu Temperaturen von 30°C . Ab 30°C bilden sich sowohl Goethit als auch Magnetit. Ab ungefähr 40°C wird nur noch Magnetit gebildet. Die Konzentration von Chloridionen beeinflusst, ob sich Magnetit oder Lepidokrokit bildet (Taylor, 1984). Bei hohen Chloridkonzentrationen bildet sich Magnetit. Srinivasan et al. (1996) haben gezeigt, dass sich bei der Umwandlung von Grünem Rost zu Lepidokrokit Fe_3O_4 -Partikel als Zwischenprodukt bilden, welche am Ende der Reaktion nicht mehr vorhanden sind. Hansel et al. (2005) zeigten, dass durch reduktive Auflösung von Ferrihydrit mit zweiwertigem Eisen sowohl Goethit und Lepidokrokit als auch Magnetit gebildet werden. Die Bildung von Goethit und Lepidokrokit erfolgt über Ostwaldsche Reifung.

2.6.3 Adsorption

Eisen(hydr)oxide sind in der Natur am Transport und somit an der Mobilität unterschiedlicher Spezies beteiligt. Ein Beispiel dazu ist bei Pflanzen die Aufnahme von Nährstoffen aus Böden. Ein weiteres Beispiel ist der Eintrag von Schadstoffen aus Böden in aquatische Systeme. Wie bereits erwähnt, können Eisen(hydr)oxide als Adsorbentien im Bereich der Wasserverschmutzung eingesetzt werden. Unterschiedlichste Anionen, wie z.B. Arsenate, Molybdate, Selenate, Chromate oder Phosphate, und Kationen, wie beispielsweise Kobalt, Cadmium, Quecksilber, Mangan, Molybdän, Blei oder Uran, können dabei adsorbiert werden (Cornell und Schwertmann, 1996).

Die funktionellen Gruppen an den Oberflächen der Eisen(hydr)oxide bestimmen deren Adsorptionseigenschaften. Unter getrockneten Bedingungen sind die Eisenatome an der Oberfläche koordinativ untersättigt (Zhao et al., 1994). Da sie unbesetzte Atomorbitale haben, verhalten sie sich wie Lewis Säuren und reagieren mit Lewis Basen. In wässrigen Systemen umgeben sie sich mit Hydroxidionen oder mit Wassermolekülen, die ihre einsamen Elektronenpaare mit ihnen teilen. Die Hydroxidgruppen an der Oberfläche von Eisen(hydr)oxiden sind deren funktionelle Gruppen und können sowohl von adsorbiertem Wasser als auch von strukturell gebundenem Hydroxid stammen. Sie besitzen zwei Elektronenpaare und ein disso-

zierbares Wasserstoffatom, was ihnen einen amphoteren Charakter verleiht, da sie sowohl mit Basen als auch mit Säuren reagieren können. Das Sauerstoff-Donoratom der Hydroxid-Gruppe kann mit Protonen reagieren, wobei das darunter liegende Eisenatom als Lewisäure reagiert und die OH-Gruppe gegen andere Liganden austauscht. Vier mögliche Koordinationen sind in Abbildung 2.6 dargestellt. Untersuchungen mit Infrarot-Spektroskopie haben ergeben, dass an den Sorptionsprozessen hauptsächlich die einfach koordinierten Gruppen beteiligt sind (Russel et al., 1974; Lewis und Farmer, 1986).

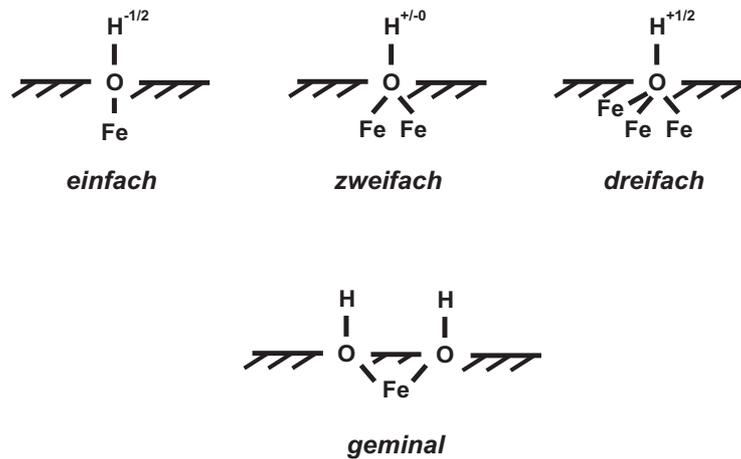


Abbildung 2.6 Koordination der Hydroxidgruppen an der Oberfläche von Eisen(hydr)oxiden

Adsorption von $(\text{AsO}_4)^{3-}$

Das Arsenat und seine konjugierten Säuren haben eine starke Affinität zu den unterschiedlichen Eisenoxiden und -hydroxiden. Nach Sherman und Randall (2003) wird es als innersphärischer Komplex spezifisch durch Ersetzen der Hydroxylgruppen an die Oberfläche gebunden. Energetisch bevorzugt sind dabei zweizahnige Eckverbindungen. Akaganéit adsorbiert wie auch die anderen Eisenhydroxide Arsenat (Abbildung 2.7).

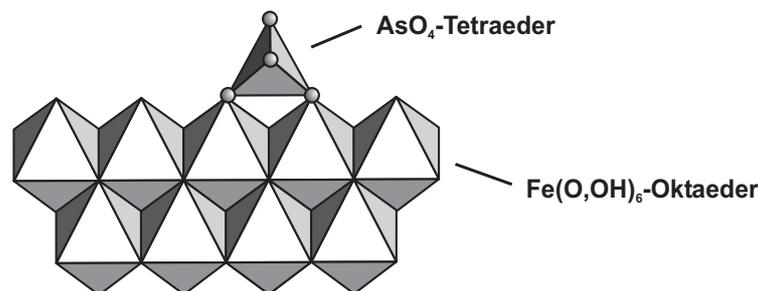


Abbildung 2.7 Arsenatadsorption an Eisen(hydr)oxiden wie z.B. an Akaganéit

2.7 Grüner Rost

Das blaugrüne Mineral Grüner Rost wird als Zwischenphase bei der Bildung von Eisen(hydr)oxiden unter reduzierenden und schwach sauren bis basischen Bedingungen gebildet. Bereits 1900 wurden diese grünen Verbindungen bei der Stahlkorrosion entdeckt und bei den Untersuchungen von Bernal et al. (1959) erstmals als Grüner Rost (GR) bezeichnet.

Natürlicher Grüner Rost wird unter reduzierenden Bedingungen in Böden und Sedimenten (Bender Koch und Mørup, 1991; Trolard et al., 1997; Génin et al., 1998; Bourrié et al., 1999) oder durch Korrosion von Eisen (Stampfl, 1969; Génin et al., 1994) gebildet. Das bisherige Verständnis über natürliches Vorkommen von Grünem Rost ist noch unvollkommen und daher wurde das meiste Wissen aus synthetisch hergestellten Proben gewonnen. Synthetischer Grüner Rost bildet hexagonale Plättchen, die einen Durchmesser von ca. 100nm bis 10µm haben können. Bei der natürlichen Korrosion von Stahl können sich Partikel mit einem Durchmesser von bis zu 1mm bilden (Stampfel, 1969).

Grüner Rost ist ein starkes Reduktionsmittel und reduziert beispielsweise Nitrat zu Ammonium. Als eisenhaltiges Oxidationsprodukt bildet sich Magnetit (Hansen et al., 1996 und 2001; Hansen und Bender Koch, 1999). Eine reine Fe²⁺-Lösung hingegen vermag Nitrat nicht zu reduzieren. Hansen et al. (1994) untersuchten die Reduktion von Nitrit durch Grünem Rost. In Experimenten mit Selen(VI) zeigten Refait et al. (2000), dass dieses durch die Bildung von Grünem Rost teilweise reduziert und teilweise in den Grünem Rost eingebaut wurde. Von carbonathaltigem Grünem Rost wurde Chrom(VI) reduziert (Williams und Scherer, 2001). Erbs et al. (1999) zeigten, dass Tetrachlorkohlenstoff ebenfalls von Grünem Rost reduziert wird.

In Experimenten von Tamaura (1985, 1986) wurden zweiwertige Kationen, wie beispielsweise Nickel oder Zink, durch Coprecipitation in Grünem Rost eingebaut. Dieser GR wurde weiter zu Ferrit umgewandelt. So kann Abwasser, welches Kationen wie Cd, Cu, Pb, Zn, Co und Ni enthält durch Zugabe von FeSO₄ und Base über die Bildung von Grünem Rost gereinigt werden (Tamaura et al., 1991). Nach der Umwandlung zu Ferrit durch Erwärmung, kann dieser mittels Magnetseparationstechniken abgetrennt werden.

2.7.1 Struktur

Grüner Rost ist isostrukturell mit dem Mineral Pyroaurit (Abbildung 2.8) und gehört zur Gruppe der LDH's (layered double hydroxide). Er besteht aus einer Hydroxidschicht mit Fe²⁺(OH)₆-Oktaedern, bei denen das zweiwertige Eisen teilweise durch dreiwertiges ersetzt ist. Die dadurch entstehende positive Schichtladung wird durch Anionen wie Sulfat, Bromid, Fluorid (Bernal et al., 1959), Chlorid (Feitknecht und Keller, 1950), Iodid (Vins et al., 1987), Nitrat (Gancedo et al., 1983) oder Carbonat (Stampfel, 1969) in der Zwischenschicht ausgeglichen. Als Formel für Grünem Rost gilt (Bender Koch und Hansen, 1998)



mit A^{n-} als Anionen in den Zwischenschichten und einer variablen Menge Wasser, welches ebenfalls in die Zwischenschichten eingebaut wird.

Von Bernal et al. (1959) wurde zwischen zwei Typen von Grünem Rost unterschieden. Anionen wie beispielsweise CO_3^{2-} oder die Halide bilden dabei den Grünen Rost I (GRI) mit rhomboedrischer Elementarzelle, während Anionen wie Sulfat oder Nitrat den Grünen Rost II (GRII) mit hexagonaler Elementarzelle bilden. In Tabelle 2.2 sind die unterschiedlichen Zwischenschichtanionen mit dem dazugehörigen Schichtabstand wiedergegeben.

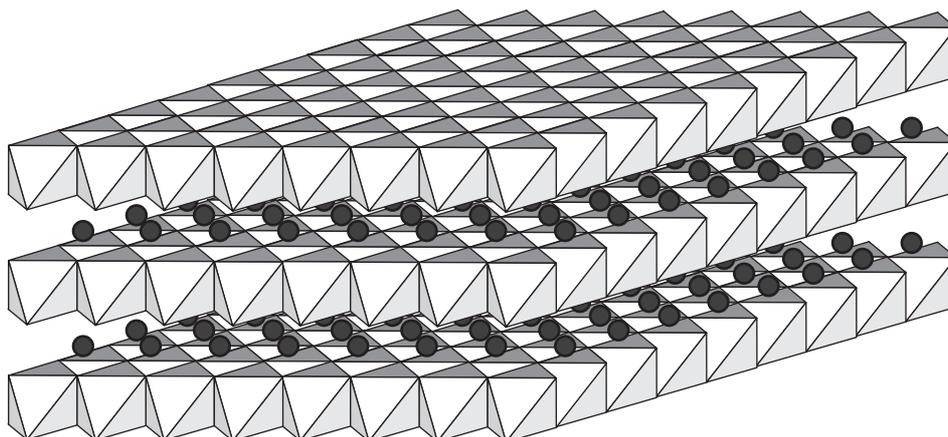


Abbildung 2.8 Struktur von Grünem Rost mit Eisenhydroxidoktaedern und Anionen in den Zwischenschichten

Tabelle 2.2 Schichtabstand bei Grünem Rost in Abhängigkeit von den eingebauten Anionen aus Lewis 1997

Anion	Schichtdicke in nm		
	hydratisiert	dehydratisiert	rehydratisiert
SO_4^{2-}	1,119	0,828	1,111
Cl^-	0,795	0,744	0,792
Br^-	0,806	0,779	
I^-	0,838	0,802	
CO_3^{2-}	0,753	0,750	
NO_3^-	1,097	0,742	1,095
ClO_4^-	1,102	0,837	1,116

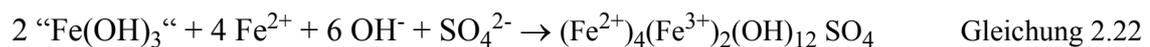
Das Fe(II):Fe(III)-Verhältnis ist variabel. Nach Schwertmann und Fechter (1994) kann der Fe(III)-Gehalt zwischen 25-70% liegen, ohne dass es eine Auswirkung auf die erhaltenen Röntgendiffraktogramme hat. Es hat sich gezeigt, dass frisch gefällter Grüner Rost oft ein

Fe(II):Fe(III)-Verhältnis von 3:1 für GR_{Cl} und von 2:1 für GR_{SO_4} hat (Schwertmann und Fechter, 1994). Für GR_{CO_3} hat Hansen (1989), unabhängig von der eingesetzten Eisen(III)-Menge, stets ein Verhältnis von 2:1 gefunden. Tamaura et al. (1984), Kanzaki und Katsura (1986) und Stampfel (1969) fanden ebenso dieses Verhältnis für GR_{CO_3} .

2.7.2 Synthese

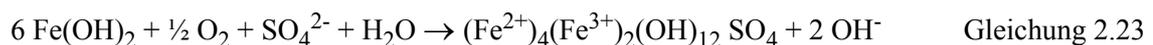
Verschiedene Synthesewege sind für die Herstellung von Grünem Rost möglich. Von Bernal et al. (1959) wurde Grüner Rost durch Elektrolyse einer Eisenanode in Elektrolytlösungen mit Ammoniumchlorid und -sulfat hergestellt. Durch chemische Oxidation von elementarem Eisen wurde Grüner Rost beispielsweise von Kassim et al. (1982), Gancedo et al. (1983), Scherer et al. (1999) und Bonin et al. (2000) hergestellt.

Bei Zugabe von frisch gefälltem Ferrihydrit zu einer FeSO_4 -Lösung löst sich dieser bei konstantem pH-Wert unter der Bildung von Grünem Rost auf (Hansen und Poulsen, 1999; Taylor et al., 1985):



Dieselbe Reaktion findet auch statt, wenn eine Lösung, die zwei- und dreiwertiges Eisen und beispielsweise Sulfat enthält, mit Base titriert wird. Zunächst fällt bei einem pH-Wert von ungefähr 3 eine ferrihydritartige Phase aus. Steigt der pH-Wert über 6,5 an, so bildet sich Grüner Rost, während Ferrihydrit aufgelöst wird (Hansen et al., 1994). Es ist ebenso möglich, gelöstes zweiwertiges Eisen mit Lepidokrokit reagieren zu lassen (Tamaura, 1985). Wichtig bei dieser Art von Synthese ist es, dass zweiwertiges Eisen im Überschuss zugegeben wurde und die Lösung mit dreiwertigem Eisen bzw. Ferrihydrit oder Lepidokrokit zu der Lösung mit zweiwertigem Eisen zugegeben wird, da sonst andere Eisen(hydr)oxide gebildet werden (Hansen et al., 1994).

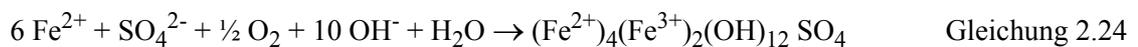
Als klassische Methode gilt die Herstellung von Grünem Rost durch Oxidation von Fe(OH)_2 mit Sauerstoff (Bernal et al., 1959; Feitknecht und Keller, 1950; Detournay et al., 1975). Diese Methode wurde ausführlich von Drissi et al. (1995) und Refait et al. (1998) untersucht. Beispielsweise kann für GR_{SO_4} die folgende Reaktionsgleichung formuliert werden:



Eine weitere Möglichkeit ist es, Grünen Rost durch Oxidation von zweiwertigem Eisen mit Sauerstoff bei konstantem pH-Wert herzustellen (Hansen et al., 1996 und 2000; Lewis, 1997). Im Folgenden soll diese Methode ausführlicher beschrieben werden.

Oxidation einer Fe(II)-Lösung mit Sauerstoff bei konstantem pH-Wert

In verschiedenen Arbeiten wurden Synthesen durch Oxidation einer Fe(II)-Lösung bei unterschiedlichen pH-Werten durchgeführt. Schwertmann und Fechter (1994) arbeiteten bei pH-Werten von 6,8 für GR_{Cl} und 7,0 für GR_{SO₄}. Solcová et al. (1981) untersuchten für verschiedene Anionen pH-Werte zwischen 7 und 10. Vins et al. (1987) untersuchten die Bildung von Grünem Rost mit unterschiedlichen Anionen bei pH-Werten von 7 bis 7,5. Für GR_{SO₄} führte Lewis (1997) beispielsweise Experimente bei pH-Werten zwischen 6,8 und 8,0 durch. Taylor (1984) produzierte GR_{Cl} bei pH 7, während Bender Koch und Hansen (1998) GR_{Cl} bei pH 7,5 herstellten. Bei pH 6,8 synthetisierten Tamaura et al. GR_{SO₄}. Für GR_{SO₄} ist die Reaktion in Gleichung 2.24 dargestellt.



Mit Hilfe dieser Methode können die Bedingungen für die Herstellung von Grünem Rost auf einfache Art und Weise untersucht werden. Durch die Oxidation von Fe²⁺ zu Fe³⁺ werden Protonen freigesetzt und bei konstantem pH-Wert ist der Basenverbrauch ein quantitativer Indikator für den Hydrolysegrad des Eisens (Taylor, 1984). Wird keine Base zugegeben, fällt der pH-Wert in der Reaktionslösung. Stumm und Lee (1961) zeigten, dass die Oxidationsrate des zweiwertigen Eisens stark vom pH-Wert abhängig ist und bei der Zunahme des pH-Wertes um eine Einheit um das 100fache ansteigt. Daher wird bei fallendem pH-Wert die Oxidationsrate stark verlangsamt, was schließlich dazu führt, dass die Reaktion vorzeitig endet.

Zunächst bildet das entstehende dreiwertige Eisen eine ferrihydritartige Phase, die wiederum mit Fe²⁺, den Anionen und zusätzlichem Hydroxid aus der Lösung zu Grünem Rost reagiert (Schwertmann und Fechter, 1994). In der ersten Phase wird ständig Base verbraucht und die Konzentration des zweiwertigen Eisens in der Reaktionslösung nimmt beständig ab. Wird eine vom pH-Wert abhängige Eisen(II)konzentration in der Reaktionslösung erreicht, bleibt diese trotz weiterer Zugabe von Sauerstoff konstant und es wird keine Base mehr zugegeben. Schließlich kommt es erneut zum Verbrauch von Alkali und die Oxidation wird vervollständigt. Das Ende der Reaktion zeigt sich in einer erneuten Plateaubildung. Für das Chloridsystem hat Lewis (1997) gezeigt, dass die Bildung des ersten Plateaus von der Ausgangskonzentration und vom pH-Wert abhängt. Je höher die Ausgangskonzentration ist, desto später und länger erscheint das Plateau. Der gleiche Effekt wird auch bei höheren pH-Werten beobachtet, was damit zusammenhängt, dass die benötigte Eisen(II)konzentration in der Lösung bei Erreichen des ersten Plateaus bei geringeren pH-Werten höher sein muss. Im Sulfatsystem erhielt Lewis (1997) ähnliche Werte. Hier wurde das Plateau nur für pH-Werte unterhalb 6,9 erhalten. Bei höheren pH-Werten wurde lediglich eine Verlangsamung des Basenverbrauchs beobachtet. Die benötigte Konzentration für zweiwertiges Eisen ist für geringere pH-Werte auch bei diesen Experimenten höher als für die anderen Experimente. Während des ersten Plateaus erhöht sich nach Schwertmann und Fechter (1994) der Eisen(III)-Gehalt im Grünem Rost (GR_{Cl}). Nach Vins et al. (1987), der Untersuchungen mit GR_{Cl}, GR_{Br}, GR_I und GR_{SO₄} durchgeführt hat,

nimmt das dreiwertige Eisen während des Plateaus von 40% auf 70% im Grünen Rost zu und ab einem Eisen(III)-Gehalt von 70% beginnt bei diesen Experimenten die Zersetzung des Grünen Rosts und die Bildung von Lepidokrokit. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem maximal möglichen Eisen(III)-Gehalt von 70%, den Schwertmann und Fechter (1994) ermittelten. Solcová et al. (1981) untersuchten die Bildung und Umwandlung von GR_{SO_4} bei konstanten pH-Werten zwischen 7 und 10. Während des Plateaus wird der Eisengehalt im Grünen Rost erhöht. Erst bei erneutem Basenverbrauch wird Lepidokrokit gebildet.

2.7.3 Handhabung

Grüner Rost oxidiert sehr leicht an Luft und daher bereitet die Handhabung im Labor einige Schwierigkeiten (Hansen, 1989). Generell muss die Synthese unter N_2 - oder Ar-Atmosphäre stattfinden und dabei unkontrollierter Kontakt mit Luftsauerstoff vermieden werden. Wird Grüner Rost nach der Synthese mit Wasser gewaschen, beginnt er sich unter Bildung von anderen Eisen(hydr)oxiden umzuwandeln. Durch Verwendung von weniger polaren Lösungsmitteln, wie beispielsweise Methanol oder Ethanol, kann die Auflösung minimiert werden (Vins et al., 1987; Lewis, 1997). Generell ist gefriergetrocknetes Material wesentlich einfacher handhabbar als feuchter Grüner Rost.

Für röntgenographische Untersuchungen mit feuchten Proben, muss ebenfalls Kontakt mit Luftsauerstoff vermieden werden. Durch Sorption oder Aufnahme von Glycerin oder Polyvinylalkohol kann eine Stabilisierung erreicht werden (Hansen, 1989; Lewis, 1997; Bender Koch, 1998). Bei Hansen (1989) zeigte sich nach 35 Tagen Lagerung in Glycerin bei 4°C an Luftsauerstoff keine Veränderung der d-Werte. Lediglich an der Oberfläche hatte sich ein gelbbrauner Film gebildet.

2.8 Magnetit

Magnetit (Fe_3O_4) ist ein schwarzes ferrimagnetisches Mineral, das zwei- und dreiwertiges Eisen und Sauerstoff enthält. Er kommt sowohl in Sedimenten, als auch in metamorphen und magmatischen Gesteinen vor. Zusammen mit Titanomagnetit ist Magnetit für die magnetischen Eigenschaften der Gesteine verantwortlich. In verschiedenen Organismen, wie beispielsweise in Bakterien, Bienen, Tauben und Walen, wurden Magnetitkristalle gefunden, die den Tieren als Kompass zur Navigation dienen.

2.8.1 Struktur

Magnetit gehört zur Gruppe der inversen Spinelle. Als Formel kann $[\text{XY}]^{[6]}\text{Y}^{[4]}\text{O}_4$ angegeben werden, wobei X für das zweiwertige Eisen und Y für das dreiwertige Eisen steht (Kleber et al., 1990). In Abbildung 2.9 ist die Magnetitstruktur dargestellt. Die Sauerstoffionen bilden eine kubische dichteste Packung. Das zweiwertige Eisen und die Hälfte des dreiwertigen Eisens sind dabei oktaedrisch koordiniert und die andere Hälfte des Fe^{3+} ist tetraedrisch koor-

diniert. Insgesamt sind 1/2 der Oktaederlücken und 1/8 der Tetraederlücken besetzt. Das zweiwertige und dreiwertige Eisen sind zufällig in den besetzten Oktaederlücken verteilt (Cornell und Schwertmann, 1996).

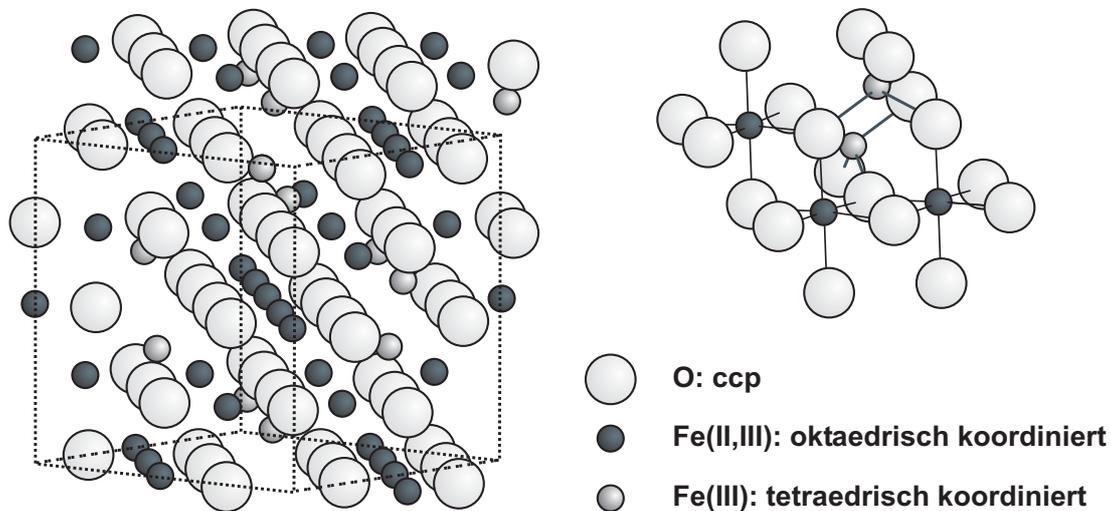


Abbildung 2.9 Struktur von Magnetit mit tetraedrisch und oktaedrisch koordiniertem Eisen

2.8.2 Synthese

Für die Herstellung von Magnetit gibt es verschiedene Möglichkeiten. Beispielsweise wird Magnetit bei hohen Temperaturen (ca. 800°C) durch teilweise Reduktion von Hämatit oder durch Oxidation von Eisenmetall hergestellt. Eine weitere Möglichkeit ist es, Magnetit aus der wässrigen Phase herzustellen. Methoden dazu werden im Folgenden vorgestellt.

Magnetitherstellung durch Oxidation einer Fe²⁺-Lösung

Misawa et al. (1974) untersuchten die Bildung von Magnetit durch langsame Oxidation einer Fe²⁺-Lösung. Magnetit wurde durch die topotaktische Umwandlung der Vorläufersubstanz Grüner Rost gebildet. Dabei nahmen die kubischen Schichten in der hexagonalen dichtesten Packung von Grünem Rost immer mehr zu. Kassim et al. (1982) vermutet ebenfalls, dass die Umwandlung von Magnetit in den Schichten von Grünem Rost topotaktisch stattfindet. Mann et al. (1989) stellten Magnetit aus einer Fe(II)-Lösung bei 100°C her. Bei verschiedenen Temperaturen und pH-Werten wurde Magnetit durch das Mischen von Eisensulfatlösung mit Natronlauge und Oxidation mit Luftsauerstoff hergestellt (Kiyama, 1974). Der pH-Wert wurde dabei nicht konstant gehalten und das Mischungsverhältnis von Eisensulfat zu NaOH variierte. Lag der pH-Wert zu Beginn zwischen 9 und 10, erfolgte die Magnetitbildung direkt aus dem Fe(OH)₂. In den Lösungen mit geringeren pH-Werten wurde Magnetit über den Vorläufer Grüner Rost bzw. eine Mischung von GR und Fe(OH)₂ gebildet. Als günstigste Bedingungen für die Magnetitbildung haben sich ein pH-Wert von 10 und höhere Temperaturen herausgestellt. Ähnliche Ergebnisse erzielten Olowe et al. (1989) mit Sulfat oder Chlorid als Fremdionen, allerdings waren hier niedrige Temperaturen für die Magnetitbildung vorteilhaft. Perez und Umetsu (2000) untersuchten die Luftoxidation einer Eisen(II)-Sulfatlösung bei pH 11. Eine

höhere Luftdosierung bewirkte eine schnellere Freisetzung von Protonen, so dass schließlich kein Magnetit mehr gebildet wurde. Bei höheren Rührgeschwindigkeiten stieg der Verbrauch von Luft ebenfalls an bis kein Magnetit mehr gebildet wurde.

Magnetitherstellung durch Coprecipitation

Jolivet et al. (1992) untersuchten die Coprecipitation von Eisen(II) und Eisen(III) durch Ammoniak bei pH 11. Dabei wurde das Verhältnis von Fe(II) zu Fe(III) variiert. Neben Magnetit wurden auch andere Eisen(hydr)oxide gebildet, wenn das Verhältnis von Fe(II):Fe(III) unter 0,35 lag. Mit Konzentrationen die höhere Werte annahm, wurde nur Magnetit gebildet. Ähnliche Resultate wurden bei der Fällung von dreiwertigem Eisen mit anschließender Zugabe von Fe^{2+} erzielt. Misawa et al. (1974) stellten Magnetit durch Neutralisation einer $(\text{Fe}^{2+})_1$ - $(\text{Fe}^{3+})_2$ -Lösung her. Von Taylor (1980) wurde die Bildung von Magnetit und Maghemit durch Zugabe einer Eisen(III)-Nitrat-Lösung zu einer Fe^{2+} -Lösung untersucht. Zunächst erfolgte die Bildung von Grünem Rost. Dieser wurde gefriergetrocknet unter Vakuum aufbewahrt und wandelte sich allmählich in Magnetit und Maghemit um. Diese Umwandlung wird von Taylor (1980) als topotaktische Umwandlung beschrieben. Aus der äquimolaren Mischung von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ und $\text{Fe}(\text{OH})_3$ wurde von Deiss und Schikorr (1928) ebenfalls Magnetit hergestellt. Bei Mischungen, die mehr $\text{Fe}(\text{OH})_2$ enthielten, wurde eine blaugrüne Zwischenverbindung beobachtet, die heute als Grüner Rost bekannt ist.

Magnetitherstellung aus Eisen(hydr)oxiden durch Zugabe von Fe^{2+}

Taylor (1980) untersuchte die Zugabe von frisch gefälltem Ferrihydrit zu einer Eisen(II)-Carbonat-Lösung. Durch die Ferrihydrit-Zugabe wurden bereits nach 2h Magnetit und Maghemit gebildet. Mann et al. (1989) untersuchten die Reaktion von Ferrihydrit mit zweiwertigem Eisen bei unterschiedlichen pH-Werten. Magnetit bildet sich neben Goethit und Lepidokrokit nach Hansel et al. (2005) ebenfalls aus Ferrihydrit und zweiwertigem Eisen. Mit steigendem pH-Wert wurde bei diesen Experimenten dabei auch mehr Magnetit gebildet. Wichtig für die Bildung von Magnetit war eine ausreichende Eisen(II)-Konzentration auf der Oberfläche von Ferrihydrit. Nach Hansel et al. (2005) muss diese bei über 1mmol Fe^{2+} pro Gramm Ferrihydrit liegen. Bei den aus Ferrihydrit gebildeten Magnetiten wurden in TEM-Bildern Einfassungen von Ferrihydrit in den Magnetitkristallen gefunden. Die Bildung von Magnetit aus zweiwertigem Eisen und Ferrihydrit wird nach Tronc et al. (1992) als strukturelle Umwandlung durch Adsorption von Fe^{2+} mit Elektronentransfer auf strukturelles Fe^{3+} im Ferrihydrit bezeichnet. Mann et al. (1989) untersuchten ebenfalls die Magnetitbildung aus Ferrihydrit bei verschiedenen pH-Werten. Die Bildung erfolgte über Grünen Rost als Precursor und dabei war dessen Umwandlung geschwindigkeitsbestimmend. Auf dessen Umwandlung übten pH-Wert, Temperatur und zugegebene Additive einen Einfluss aus. Additive wie Phosphat und Sulfat verlangsamten diese Umwandlung und konnten die Magnetitbildung sogar hemmen. Tronc et al. (1992) beobachteten, dass Ferrihydrit sich bei Zugabe von zweiwertigem Eisen durch dessen Adsorption schneller umwandelt, als ohne Eisen(II)-Zugabe. Als Endprodukt bildete sich in

diesen Experimenten nicht Goethit, sondern Magnetit. Tamaura (1985) und Tamaura et al. (1983 und 1984) beschreiben die Bildung von Magnetit aus Lepidokrokit und Eisen(II) bzw. Grünem Rost ohne Zugabe von Luftsauerstoff.

2.9 Akaganéit

Akaganéit (β -FeOOH) kommt in der Natur als Ablagerungen von chloridreichen geothermalen Wässern (Holm et al., 1983) und als Korrosionsprodukt von Stahl und Eisenmeteoriten (Buchwald and Clarke, 1989) vor.

2.9.1 Struktur

Strukturell unterscheidet sich Akaganéit von den anderen Eisenhydroxiden. Die Struktur basiert auf einer kubischen raumzentrierten Packung der Anionen und weist somit eine geringere Dichte auf, als die anderen Eisen(hydr)oxide. Akaganéit ist, wie auch bereits von Bernal et al. (1959) vermutet, isostrukturell mit dem Mineral Hollandit. Vertreter dieser Struktur haben entweder eine tetragonale oder monokline Elementarzelle. Die Eisen(III)ionen sind oktaedrisch koordiniert und deren Oktaeder sind bei monokliner Elementarzelle entlang der b-Achse über die Kanten zu Doppelketten verknüpft (Abbildung 2.10). Diese Doppelketten wiederum sind mit anderen Doppelketten über die Ecken verknüpft. Daraus ergibt sich eine Tunnelstruktur mit einem Tunneldurchmesser von 0,5nm. Die Tunnel der Struktur werden durch Chlorid- oder Fluoridionen stabilisiert, wobei Fluorid bevorzugt eingebaut wird (Ohyabu und Ujihira, 1981). Das Maß an eingebauten Chloridionen ist von der Anfangskonzentration der FeCl_3 -Lösung abhängig und liegt für eine Konzentration von $0,1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ höher als für eine Konzentration von $0,06\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Chambaere und De Grave, 1984). Teilweise ist es möglich Chloridionen aus der Struktur auszuwaschen, aber ein Minimalgehalt von $0,25\text{mmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ bis $0,5\text{mmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ sind für eine stabile Struktur essentiell (Ellis et al., 1976). Werden die Chloridionen komplett entfernt, findet abhängig vom pH-Wert eine Transformation zu Goethit oder Hämatit statt. Ein ähnliches Mineral ist der Schwertmannit, bei dem die Chloridionen durch Sulfationen ersetzt werden. Die spezifische Oberfläche für Akaganéit nimmt Werte von $22\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ bis $150\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ an. Delyanni et al. (2001) stellten Akaganéit mit einer BET-Oberfläche von $330\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ her.

Von Post und Buchwald (1991) wurde eine Rietveldverfeinerung mittels Röntgendiffraktogrammen von Akaganéit des Campo del Cielo Meteorits durchgeführt. Sie bestätigten die hollanditartige Struktur der Kristalle und zeigten, dass die Struktur eine monokline Symmetrie hat und nicht tetragonal ist, wie es ursprünglich von Keller (1970) vorgeschlagen wurde. Zur Lokalisation der H-Atome in der Akaganéitstruktur wurden von Post et al. (2003) erneut Untersuchungen an Pulverdiffraktogrammen mit Synchrotron- und Neutronenstrahlung durchgeführt.

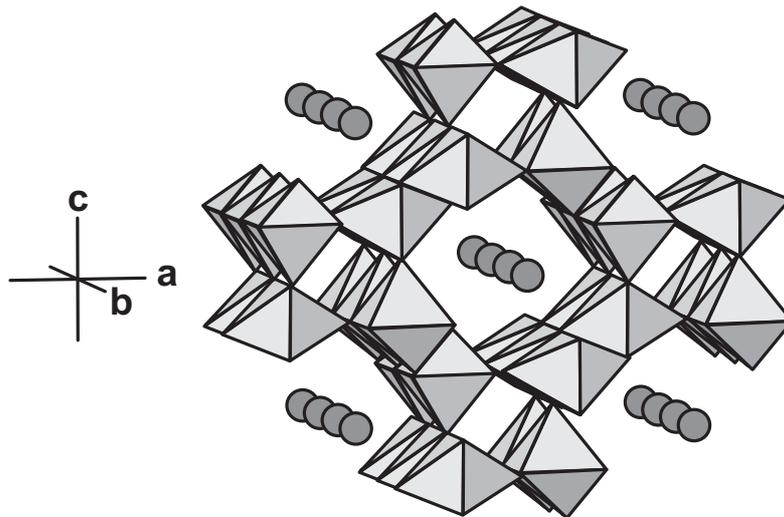


Abbildung 2.10 Struktur von Akaganéit (monokline Aufstellung)

2.9.2 Synthese

Die Herstellung von Akaganéit erfolgt durch Hydrolyse einer 0,1M Eisen(III)chloridlösung in einem geschlossenen Gefäß bei 70°C in 3 Tagen und bei 40°C in 7 Tagen (Schwertmann und Cornell, 2000). Nach Schwertmann und Cornell (2000) kann die Hydrolyse entweder durch Basenzugabe, Erhitzen oder Verdünnen induziert werden. Akaganéit kann nicht bei pH-Werten von über 5 hergestellt werden. Bei Temperaturen über 90°C bildet sich neben Akaganéit auch Hämatit. Deliyanni et al. (2001) stellten Akaganéit mit einer Partikelgröße von 2nm bis 6nm durch Zugabe von Ammoniumcarbonat zu einer Eisen(III)-Chlorid-Lösung her.

2.10 Ferrihydrit

Das rotbraune Mineral Ferrihydrit ist weitverbreitet in der Natur. Es bildet sich bei geringen Temperaturen in oberflächennaher Umgebung, wie beispielsweise in Seesedimenten, Böden oder als Ablagerung von heißen und kalten Quellen (Cornell und Schwertmann, 1996). In Form von Ferritin kommt Ferrihydrit in allen Organismen vor (Cornell und Schwertmann, 1996). Ferritin ist ein Protein, welches Eisen speichert und ist auch im menschlichen Organismus enthalten. Im Vergleich zu den anderen Eisen(hydr)oxiden ist es nur schwach geordnet und wandelt sich in andere Eisen(hydr)oxide um, wenn es nicht stabilisiert wird. Ferrihydrit wurde oft als amorphes Eisenoxid oder -hydroxid bzw. als HFO (hydrous ferric oxide) bezeichnet.

Im Durchschnitt haben Ferrihydritkristalle eine Größe von ca. 3nm und die spezifische BET-Oberfläche von Ferrihydrit liegt durchschnittlich bei $200\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ bis $350\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Durch die große spezifische Oberfläche und hohe Reaktivität ist Ferrihydrit ein wichtiges Mineral in Oberflächen- und Grundwassersystemen. Von Waychunas et al. (1993) und Fuller et al. (1993) wurde die Sorption von Arsenat an Ferrihydrit untersucht. Die Zink(II)-Adsorption wurde von Way-

chunas et al. (2002) untersucht. Rennert und Mansfeldt (2001) untersuchten die Sorption von Eisencyanidkomplexen an Ferrihydrit und Scheinost et al. (2001) untersuchten die Adsorption von Kupfer und Blei. Einen ausführlichen Überblick über die Adsorption an Ferrihydrit geben Dzombak und Morel (1990). Sie diskutieren die Adsorption von Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ und Cr^{3+} Kationen und die Sorption der Anionen Phosphat, Arsenat, Vanadat, Borat, Sulfat, Selenat, Selenit und Chromat.

2.10.1 Struktur

Eine Anzahl von chemischen Formeln, wie beispielsweise $5\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Fleischer et al. 1975), wurden in den letzten Jahren für Ferrihydrit vorgeschlagen. Sie entsprechen alle der Formel $\text{FeOOH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Zhao et al., 1994). Durch die schlechte Kristallinität und die geringe Partikelgröße, welche eine starke Linienverbreiterung im Röntgendiffraktogramm bewirken, ist es schwierig, genaue strukturelle Informationen über Ferrihydrit zu erlangen. Sowohl natürlicher als auch synthetischer Ferrihydrit kann einen sehr unterschiedlichen Ordnungsgrad haben. Die beiden Extreme sind der 2-Linien Ferrihydrit und der 6-Linien Ferrihydrit, die zwei bzw. sechs Reflexe im Röntgendiffraktogramm zeigen. Sie werden jeweils unter verschiedenen Bedingungen hergestellt und eine Umwandlung zwischen diesen Formen findet nach Cornell und Schwertmann (1996) nicht statt. Die Untersuchungen an 2-Linien Ferrihydrit von Janney et al. (2000 und 2001) und an 6-Linien Ferrihydrit von Drits et al. (1993) und Janney et al. (2000 und 2001) zeigen, dass die Strukturen sich auch deutlich voneinander unterscheiden. Im Folgenden wird die Struktur von 2-Linien Ferrihydrit, der in dieser Arbeit eingesetzt wurde, beschrieben.

Struktur von 2-Linien Ferrihydrit

Janney et al. (2000) untergliederten die durch Nanodiffraction erhaltenen Muster in 3 Gruppen. Die erste Gruppe enthält stark ungeordnetes Material mit kubisch dichtester Packung. Das Diffraktogramm zeigt keine klaren Reflexe und die kubische Elementarzelle ist stark gestört. Für die zweite Gruppe wird eine Doppelkettenstruktur vorgeschlagen, welche auf eine hexagonal dichteste Packung zurückgeht. Sauerstoff und Hydroxidionen bilden dabei die hcp und Eisen befindet sich in den Oktaederlücken. Die Elementarzelle ist orthogonal. Manche Bereiche sind sehr regelmäßig, während andere eine starke Fehlordnung in c-Richtung (senkrecht zur hcp) haben. Abbildung 2.11 zeigt ein Schema von Janney et al. (2000), welches ganz gut auf die meisten Nanodiffraktogramme mit hcp von Ferrihydrit passt. Die dritte Struktur ist eine Struktur mit kubisch dichtester Packung, die der von Magnetit und Maghemit ähnlich ist. Obwohl diese vorgeschlagenen Modelle eine gute Annäherung sind, können sie nach Janney et al. (2000) nicht als exakt angesehen werden.

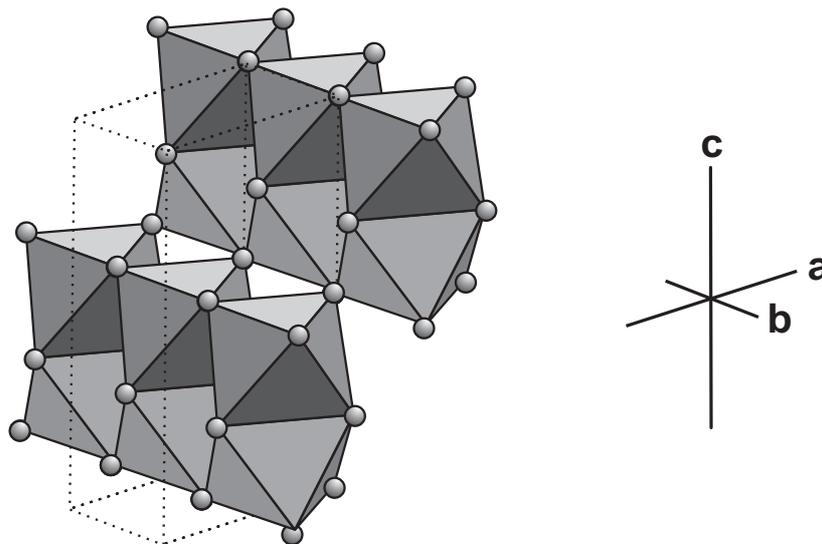


Abbildung 2.11 Schematische Darstellung der Doppelketten-Struktur von Ferrihydrit (Janney et al., 2000)

Zhao et al. (1994) untersuchten mit Hilfe von XAFS-Spektren die Oberflächenstruktur von Ferrihydritproben, die unter verschiedenen Bedingungen hergestellt und getrocknet wurden. Da die Oberfläche von Ferrihydrit insgesamt einen großen Volumenanteil ausmacht, müssen Informationen über die Oberflächenstruktur ebenfalls in die strukturellen Betrachtungen einbezogen werden. Nach Zhao et al. (1994) ist das Eisen an der Oberfläche nicht wie im Kern oktaedrisch koordiniert, sondern vorwiegend tetraedrisch und ist somit koordinationsuntersättigt. Ursprünglich wurde von Eggleton und Fitzpatrick vorgeschlagen, dass Ferrihydrit sowohl tetraedrisch als auch oktaedrisch koordiniertes Eisen enthält. Untersuchungen von Manceau et al. (1990) ergaben jedoch, dass in der Struktur von Ferrihydrit Eisen nicht tetraedrisch koordiniert ist.

2.10.2 Synthese

Ferrihydrit lässt sich sowohl aus Eisen(II)- und Eisen(III)-Systemen herstellen. Für gewöhnlich führt schnelle Hydrolyse von Fe^{3+} -Lösungen zu Ferrihydrit. Wird die Lösung kurz auf 80°C erhitzt, so bildet sich 6-Linien Ferrihydrit. Bei Raumtemperatur bildet sich durch Erhöhung des pH-Wertes auf 7 bis 8 durch Basenzugabe 2-Linien Ferrihydrit. Schwertmann und Cornell (2000) stellten so aus $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -Lösungen Ferrihydrit her. Dabei muss die Hydrolyse schnell stattfinden, um die Bildung von Hämatit und Goethit zu verhindern. Karim (1986) fand heraus, dass bei der Oxidation einer Fe^{2+} -Lösung die An- oder Abwesenheit von Silizium bestimmt, was mit der Vorläufersubstanz während der Oxidation weiterhin passiert. Ohne Si wird zunächst Grüner Rost gebildet und dieser anschließend zu Lepidokrokit umgewandelt. Hingegen wird durch Zugabe von Si die Bildung der GR-Struktur gehemmt und es bildet sich Ferrihydrit als Oxidationsprodukt. Ein ähnlicher Effekt wird bei Phosphatzugabe von Benali et

al. (2001) beobachtet. Zunächst bildete sich bei diesen Experimenten Grüner Rost aus einer $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -Lösung durch Luftzugabe und anschließend wurde dieser zu Ferrihydrit umgewandelt. Ohne Phosphatzugabe wurde Ferrihydrit weiter zu Lepidokrokit umgewandelt.

Tamura et al. (1980) fanden heraus, dass durch Adsorption von zweiwertigem Eisen an der Oberfläche von Ferrihydrit dessen Oxidation beschleunigt wird..

2.11 Goethit und Lepidokrokit

Goethit (α - FeOOH) ist thermodynamisch eines der stabilsten Eisen(hydr)oxide und bildet sich daher oft zuerst. Bei vielen Umwandlungsprozessen ist er das Endprodukt und kristallisiert in der Diasporstruktur mit hexagonal dichtester Anionenpackung. Massive Aggregate haben eine dunkelbraune bis schwarze Farbe, während das Pulver ockergelb ist. In der Industrie zählt Goethit zu den wichtigen Pigmenten.

Das orangefarbene Mineral Lepidokrokit (γ - FeOOH) kommt in Böden, in Rost und als Oxidationsprodukt von zweiwertigem Eisen vor. Es kristallisiert in der Böhmitstruktur mit kubisch dichtester Packung.

2.12 Methoden

2.12.1 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie können Aussagen über den Mineralbestand einer Probe und auch über die Größe der in den Kristallen enthaltenen Domänen getroffen werden. Für die röntgenographischen Untersuchungen wurden unterschiedliche Geräte verwendet. Das D5000 der Firma Siemens-AXS mit Bragg-Brentano-Geometrie war mit einem Graphitsekundärmonochromator und einem Szintillationszählrohr als Detektor ausgerüstet. Als Strahlungsquelle wurde sowohl Kobalt- als auch Kupferstrahlung eingesetzt und die feste Blendengröße betrug 1mm. Für die Messungen wurde das trockene Probenmaterial in einen 2mm tiefen Plastikträger mit 25mm Durchmesser eingebracht. Feuchte Proben wurden auf ein in den Probenhalter gelegtes Glasplättchen mit 25mm Durchmesser und 2mm Dicke als Schmierpräparat aufgebracht. Da bei dieser Präparationstechnik die Höhe der Proben variierte, wurde als Standard Siliziumpulver zugegeben. Als zweites Gerät wurde das D8 der Firma Bruker-AXS mit Bragg-Brentano-Geometrie verwendet. Dieses war mit einem Sol-X energiedispersiven Detektor ausgerüstet, welcher besonders vorteilhaft bei eisenhaltigen Proben ist, die mit Kupferstrahlung gemessen werden und durch Fluoreszenz einen hohen Untergrund haben. Durch das Energiefenster wird nur $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ detektiert. Abhängig von der Probenmenge wurde das Probenmaterial in 0,2mm und 0,6mm tiefe Quarzeinkristallträger mit einem Durchmesser von 25mm eingebracht. Für das feuchte Probenmaterial wurde ebenfalls Silizium als Standard zugegeben.

Die Messungen erfolgten mit variablen Blenden bei einer Strahlbreite von 12mm (V12). Bei beiden Geräten betrug die Anodenspannung 40kV und der Röhrenstrom 40mA. Zur Auswertung der Diagramme wurde das Softwareprogramm EVA verwendet.

Rietveldanalyse

Viele Strukturen wurden mit Hilfe von röntgenographischer Phasenanalyse an Einkristallen ermittelt. Allerdings ist es nicht möglich für alle Substanzen geeignete Einkristalle zu finden und daher erforderlich, auch an Pulverdiffraktogrammen Strukturanalysen durchzuführen. Generell gibt es zwei Möglichkeiten, um Strukturdaten aus Pulverdiffraktogrammen zu ermitteln. Eine Möglichkeit besteht darin, die integrierten Intensitäten der individuellen Braggreflexe zu messen und in Strukturdaten umzuwandeln. Zur Lösung der Struktur werden diese Daten wie Einkristalldaten behandelt (profile-fitting procedure). Diese Methode funktioniert für einfache Strukturen mit minimaler Peaküberlagerung sehr gut. Komplexe Strukturen mit geringer Symmetrie dagegen haben viele Reflexe, die mit dieser Methode nicht in ihre einzelnen Braggreflexe zerlegt werden können. Solche Strukturen können mit der Rietveldmethode, die nicht mit den integralen Intensitäten aufgelöster Beugungsreflexe rechnet, sondern jeden einzelnen Messpunkt eines Patterns mit seinem vollen Informationsgehalt in die Rechnung einbezieht, verfeinert werden. So kann dem Diffraktogramm die maximale Information entnommen werden. Das erstmals von Rietveld (1967, 1969) für Neutronenstrahlung beschriebene Verfahren ist ein Profilanpassungsverfahren zur Kristallstrukturverfeinerung und nicht zur Strukturauflösung. Dies wird daran deutlich, dass zu Beginn der Verfeinerung ein Startmodell für die Kristallstruktur zwingend nötig ist und dass dieses von der exakten Lösung nicht weit entfernt liegen darf. Zusätzlich werden die genauen Intensitäten, die in Intervallen gemessen werden (z.B. step scan), und ein Modell, das die Form, Breite und systematischen Fehler bezüglich der Position der Braggpeaks beschreibt, benötigt.

Das Prinzip der Methode besteht darin, alle Messpunkte eines Pulverdiagramms mit analytischen Funktionen zu beschreiben. Im Verfeinerungsprozess werden Funktionsparameter, die aus Struktur-, Proben- und Instrumentparametern bestehen, mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate so lange simultan angepasst, bis das berechnete Pattern und das gemessene Pattern bestmöglich übereinstimmen. Als Maß für die Übereinstimmung eines Strukturvorschlages mit dem Experiment wird der Ausdruck

$$R = \sum_i w_i (Y_{io} - Y_{ic})^2 \quad \text{Gleichung 2.25}$$

gebildet, in dem die gewichteten Quadrate der Abweichungen zwischen berechneten und beobachteten Werten summiert werden. Dabei ist Y_{io} die gemessene Intensität, Y_{ic} die berechnete Intensität und w_i der Gewichtungsfaktor an der Stelle i . Eine ausführliche Beschreibung zur Rietveldanalyse wurde durch Post und Bish (1989) gegeben.

Die Messungen zur Strukturverfeinerung und Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung der Proben mittels Rietveldmethode wurden am D8 der Firma Bruker-AXS in einem Winkelbereich von $5-120^\circ 2\theta$ bei einer Schrittgröße von $0,02^\circ 2\theta$ und je nach Probe 7s bis 9s pro Schritt durchgeführt. Es wurden feste Blenden mit einem Öffnungswinkel von $0,5^\circ$ verwendet und als Detektor wurde ein Sol-X-Detektor eingesetzt. Als Softwareprogramm wurde zur Auswertung Topas V2.1 verwendet.

Scherrer-Gleichung

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, um die Größe von Kristallen zu bestimmen. Eine Möglichkeit besteht darin, die Kristalle beispielsweise mit Hilfe eines Elektronenmikroskops visuell zu messen. Diese Methode ist allerdings aufwendig, da eine große Anzahl von Einkristallen vermessen werden muss, um eine repräsentative Größenverteilung zu erhalten. Die durchschnittliche Größe von Kristallen bzw. deren durchschnittliche Domänengröße (DG) kann auch durch die Linienverbreiterung der einzelnen Reflexe mit der Scherrergleichung bestimmt werden. Diese Gleichung beschreibt die korrigierte Breite eines Reflexes bei dem Winkel Θ als Funktion der durchschnittlichen Größe kohärent streuender Domänen. Es gilt

$$DG = \frac{K \cdot \lambda}{b \cdot \cos \Theta} \quad \text{Gleichung 2.26}$$

mit λ als Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung, b als tatsächliche Halbwertsbreite des Reflexes (full width half maximum, fwhm) und K als Korrekturfaktor für die Form des Reflexes (Cornell und Schwertmann, 1996). Um die tatsächliche Breite des Reflexes zu erhalten, muss die experimentell ermittelte Breite auf Grund der zusätzlichen apparativen Verbreiterung korrigiert werden. Bei Multidomänen ist zu beachten, dass die Scherrergleichung nicht die Kristallitgröße wiedergibt, sondern die Domänengröße. Innere Spannungen im Kristall, die mit zunehmendem Reflexionswinkel mehr Einfluss auf die Linienverbreiterung ausüben (Williamson und Hall, 1953), werden bei dieser Gleichung nicht berücksichtigt.

2.12.2 Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM)

Durch ihr hohes Auflösungsvermögen ist die Transmissionselektronenmikroskopie gut geeignet, um die Kristallformen und -größen von nanostrukturierten Mineralaggregaten aufzuklären. Dazu werden Elektronen von einem Wolframfaden emittiert und durch eine Hochspannung beschleunigt. Um eine vollständige Adsorption der Elektronen durch die Probe zu vermeiden, muss das Material sehr dünn aufgebracht werden. Dazu wurden die Proben in Suspensionsform mit Ultraschall auf mit Kohlenstoff beschichtete Kupfernetze aufgebracht. Die TEM-Aufnahmen wurden an einem "Zeiss 912 Omega" der Firma Zeiss durchgeführt.

2.12.3 Bestimmung des gelösten Sauerstoffs

In 250mL Wasser wurde unter Argonatmosphäre der gelöste Sauerstoff mit einer Sauerstoffelektrode Oxical 597 der Firma WWT bestimmt. Dazu wurde derselbe Versuchsaufbau wie für die Synthese von Grünem Rost und Magnetit gewählt und der Sauerstoffeintrag in Abhängigkeit von der Rührgeschwindigkeit und der Luftdosierung bestimmt.

2.12.4 Bestimmung der Sättigungsmagnetisierung

Die Magnetisierung der Magnetite in Abhängigkeit zur angelegten Feldstärke wurde mit einem Alternating-Gradient Magnetometer (AGM) vom Typ Micromag 2900 der Firma Princeton (NY, USA) gemessen. Eine ausführliche Beschreibung des Gerätes und der Methode gibt Flanders (1988).

2.12.5 Bestimmung der spezifischen Oberfläche

Um das Verhalten einer Substanz z.B. als Katalysator oder Sorptionsmittel interpretieren zu können, ist es wichtig, deren spezifische Oberfläche zu kennen. Dabei spielen die Poren, die in ihrer Form und Größe variieren, eine wichtige Rolle. In Tabelle 2.3 ist eine Einteilung der Poren nach ihrer Größe gegeben. Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche wurde das Gerät Autosorb 1 MP der Firma Quantachrome verwendet. Vor der Messung wurden die Proben mindestens 24h bei 95°C ausgeheizt. Für manche Proben mussten auch Ausheizzeiten von mehreren Tagen gewählt werden. Gemessen wurden jeweils 5 Punkte. Die Auswertung der Messdaten erfolgte mit dem Programm Autosorb der Firma Quantachrome.

Tabelle 2.3 Porenklassifizierung (aus Gregg und Sing, 1991)

Porenart	Porendurchmesser in nm
Mikroporen	< 2
Mesoporen	2 - 50
Makroporen	> 50

Adsorptionsisothermen

Um die Beschaffenheit einer Oberfläche beurteilen zu können, gibt es eine grobe Einteilung in sechs Standardisothermenformen für Gase (Abbildung 2.12). Die adsorbierte Menge an Gas wird gegen den relativen Druck p/p_0 , mit p als Partialdruck der adsorbierten Spezies und p_0 als Sättigungsdampfdruck bei Gleichgewicht, aufgetragen. Eine Isotherme vom Typ I tritt bei Substanzen auf, die Mikroporen enthalten. Bei geringen relativen Drücken findet eine schnelle Adsorption statt, während bei höheren Drücken nahezu nichts mehr adsorbiert wird. Probenoberflächen, die eine starke Wechselwirkung zum Adsorbat haben, zeigen ein solches Verhal-

ten. Für nichtporöse oder makroporöse Feststoffe gilt die Typ II Isotherme. Sie entspricht einer Vielschichtadsorption. Im Punkt B ist die Oberfläche des Adsorbens mit einer einzelnen Schicht von adsorbierten Molekülen, einer sogenannten Monolage, belegt. Die Typ III Isotherme beschreibt ebenfalls eine Mehrschichtadsorption an makroporösen Substanzen. Aufgrund der starken Wechselwirkung zwischen den Adsorbatmolekülen untereinander, ist hier kein deutliches Stadium zur Bildung einer Monolage zu erkennen. Ein Beispiel dafür ist die Adsorption von Wassermolekülen an hydrophoben Oberflächen. Die Wechselwirkung der Wassermoleküle untereinander ist stärker, als die zwischen Adsorbat und Adsorbens. Mesoporöse Strukturen zeigen Adsorptionsisothermen vom Typ IV und V. Hier kommt es im Gegensatz zu den Isothermen vom Typ I bis III zur Ausbildung von Hystereseschleifen. Adsorption und Desorption finden teilweise nicht bei den gleichen relativen Drücken statt. Die Unterscheidung zwischen Typ IV und V ist analog wie die von Typ II und III. Eine Art der Mehrschichtadsorption ist in der Isotherme vom Typ VI dargestellt. Die Adsorption der einzelnen Schichten verläuft stufenartig, wie es beispielsweise für sehr glatte Oberflächen der Fall ist. Tatsächlich sind die meisten Isothermen komplizierter, da verschiedene Porentypen und Porengrößen in demselben Material vorhanden sein können.

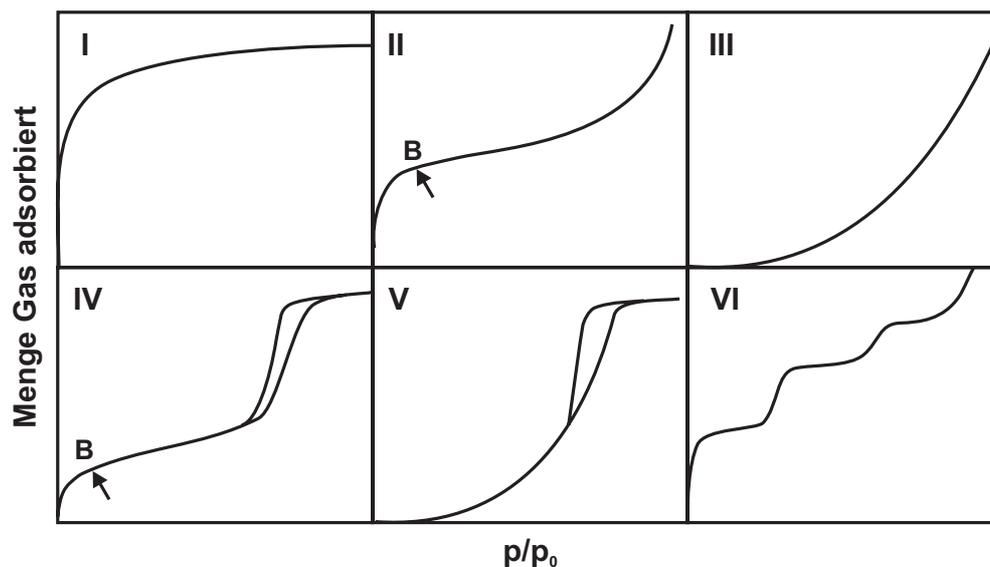


Abbildung 2.12 Klassifikation der Gasadsorptionsisothermen (aus Gregg und Sing, 1991)

Hystereseschleifen

Für die Entstehung von Hystereseschleifen bei der Adsorption an mesoporösen Feststoffen sind thermodynamische Effekte, Netzwerkeffekte oder eine Kombination aus diese beiden Effekten verantwortlich. In der ersten Kurve H1 (Abbildung 2.13) wird das Sorptionsverhalten eines kompakten Agglomerats mit gut verbundenen Poren einheitlicher Größe gezeigt. Viele poröse, anorganische Oxide haben eine Hysteresekurve vom Typ H2 mit einer steilen Desorptionskurve. Bei der dritten Kurve H3 wird kein Plateau erreicht. Sie zeigt das Verhalten von plattenförmigen Partikeln mit schlitzartigen Poren. Parallele, fast horizontal verlaufende Äste

hat die Hysteresekurve H4. Dies lässt auf eine breite Porengrößenverteilung schließen, wie beispielsweise bei großen Mesoporen, die in einer Matrix mit deutlich kleineren Poren eingebettet sind.

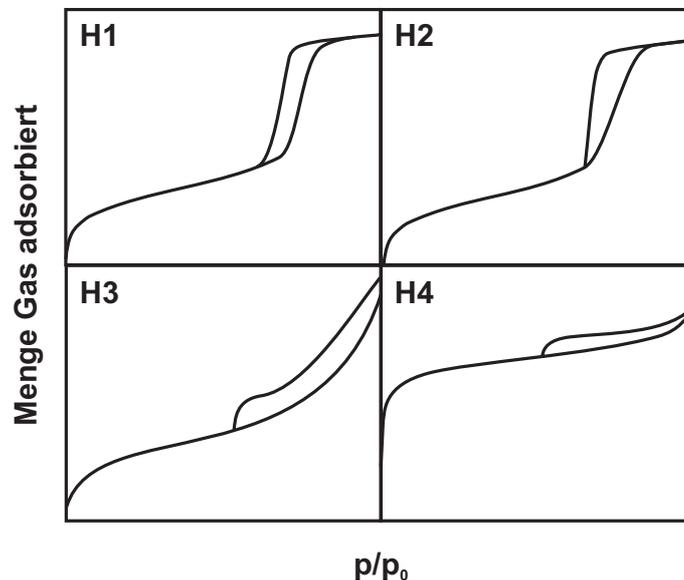


Abbildung 2.13 Klassifikation der Adsorption-Desorption Hystereseschleifen (aus Gregg und Sing, 1991)

Die BET-Methode

Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche für die Mehrschichtadsorption ist das BET-Modell von Brunauer, Emmett und Teller am weitesten verbreitet. Es geht auf die Langmuir-Gleichung zurück. Zur Gültigkeit der BET-Isotherme wurden allerdings mehrere stark vereinfachende Annahmen getroffen. Die erste Annahme ist, dass die Oberfläche eine ebene, homogene Fläche ist. Weiter wird angenommen, dass an dieser Oberfläche alle Adsorptionsstellen als gleichwertig anzusehen sind und dass zwischen den adsorbierten Molekülen keine Wechselwirkung auftritt. Diese Annahmen gelten eigentlich nicht für poröse Materialien. Daher stimmt die BET-Isotherme auch nur über einen begrenzten Druckbereich mit den experimentellen Daten überein. Für geringe Drücke wird die Adsorption unterschätzt und bei großen Drücken überschätzt. Trotz dieser Kritikpunkte lässt sich das BET-Modell gut auf eine Isotherme vom Typ II (Abbildung 2.12) anwenden und mit der BET-Gleichung lässt sich die Monolagenkapazität einer Substanz abschätzen.

Um experimentelle Daten auszuwerten ist die folgende Form der BET-Gleichung die gebräuchlichste:

$$\frac{p/p_0}{n \cdot (1 - p/p_0)} = \frac{1}{n_m \cdot c} + \frac{c-1}{n_m \cdot c} \cdot (p/p_0) \quad \text{Gleichung 2.27}$$

mit n als adsorbierte Menge Gas, n_m als Menge an Adsorbat zur Bildung einer Monolage und c als BET-Konstante. Die spezifische Oberfläche wird dann aus n_m und der Fläche, die ein Adsorbatmolekül belegt, berechnet. Als Adsorbat wird häufig Stickstoff eingesetzt, wobei ein Molekül Stickstoff eine Fläche von $0,162\text{nm}^2$ beansprucht. Gemessen wird die Adsorption von Stickstoff als Funktion des relativen Drucks p/p_0 .

Die t-Plot-Methode nach de Boer

Diese Methode lässt sich auf Materialien anwenden, die Mikroporen enthalten und im einfachsten Fall eine Isotherme vom Typ I haben. Um das Porenvolumen abzuschätzen, wird die Isotherme der Testsubstanz in Bezug zur Isotherme eines nichtporösen Referenzmaterials gesetzt. Für das Referenzmaterial gibt es eine Beziehung zwischen der adsorbierten Menge n/n_m und der statistischen Dicke der adsorbierten Schicht. Es gilt folgende Relation:

$$t = \sigma \cdot \frac{n}{n_m} \quad \text{Gleichung 2.28}$$

mit t als mittlere Schichtdicke in nm. Der Faktor σ ist abhängig vom eingesetzten Gas und beträgt für Stickstoff $3,45\text{nm}$. Das adsorbierte Volumen der gemessenen Probe wird gegen die statistische Schichtdicke t aufgetragen. Für die nichtporöse Referenzprobe ergibt sich eine Gerade, die durch den Ursprung geht. Aus der Differenz von BET-Oberfläche und Steigung m des Plots (äußere Oberfläche) lässt sich die innere Oberfläche berechnen. Das Mikroporenvolumen V_M kann aus dem Schnittpunkt der Geraden mit der Ordinate abgelesen werden (Abbildung 2.14).

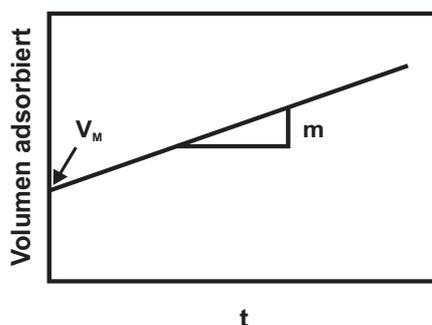


Abbildung 2.14 t-Plot nach de Boer

2.12.6 Isotachophorese (ITP)

Die Isotachophorese zählt zu den elektroforetischen Verfahren zur Trennung von Ionen und ist eine Variante der Kapillarelektrophorese. Es werden Kapillaren mit $200\text{-}300\mu\text{m}$ Innendurchmesser verwendet. Charakteristisch für die ITP ist, dass sich die Ionen zwischen zwei Elektrolyten befinden und deren Trennung auf den verschiedenen Ionenbeweglichkeiten unter der Wirkung eines elektrischen Feldes beruht. Der sogenannte Leitelektrolyt besitzt die höchste, der Folgelektrolyt die geringste Beweglichkeit und die zu trennenden Ionen sollten eine

mittlere Beweglichkeit besitzen. Bei Anlegen einer Spannung an das Elektrolytssystem ordnen sich die Ionen in diskrete homogene Zonen an und wandern im elektrischen Feld mit gleicher Geschwindigkeit und ohne Ionenlücke. Über Leitfähigkeitsmessungen wird die Höhe des Potentialsprungs, welche ein relatives Maß für die Ionenart ist, an den Zonengrenzen gemessen. Die Methode wird ausführlicher beispielsweise von Evaraerts et al. (1976) oder Bocek et al. (1988) beschrieben. Mit dem ItaChrom EA 101 der Firma der Firma Merck KG wurde der fotokatalytische Abbau von Tartronsäure zu Oxalsäure bestimmt.

2.12.7 Fotometrische Eisenbestimmung

Bei der UV/VIS-Spektroskopie werden mit Licht in Molekülen die Valenzelektronen angeregt. Über den Adsorptionsverlust kann die Menge des Eisens bestimmt werden. Quantitative Analysen können bei Farbstoffen und farbigen anorganischen Ionen direkt durchgeführt werden, während farblose Kationen oder Anionen mit Hilfe von fotometrischen Reaktionen erst dieser Methode zugänglich gemacht werden müssen.

Zur Komplexbildung wurde für Eisen Phenanthrolin eingesetzt. Eisen(II) bildet mit 1,10-Phenanthrolin den orangeroten, im pH-Bereich von 2-9 sehr stabilen Ferroin-Komplex $[\text{Fe}(\text{Ph})_3]^{2+}$. Die fotometrische Bestimmung der Extinktion erfolgte bei 512nm mit dem Spektrofotometer UV-120-01 der Firma Shimadzu.

2.12.8 Infrarot-Spektroskopie

Die Infrarot-Spektroskopie (IR-Spektroskopie) beruht auf der wellenlängenabhängigen Wechselwirkung zwischen IR-Strahlung und der zu analysierenden Substanz. Sie wird vielseitig zur Aufklärung der Strukturen von organischen und anorganischen Verbindungen eingesetzt. Durch die Anregung von Schwingungs- und Rotationsübergängen des elektronischen Grundzustands in Molekülen, kann es zur Änderung der Bindungslängen (Valenzschwingungen) und der Bindungswinkel (Deformationsschwingungen) kommen. Dazu wird die Substanz mit IR-Licht durchstrahlt und der Absorptionsverlust, der bei Frequenzen mit vorliegender Resonanz auftritt, gemessen. Es sind nur Schwingungen IR-aktiv, welche eine Änderung des Dipolmoments im Molekül bewirken. Der Absorptionsverlust wird hauptsächlich als Transmission T (Durchlässigkeit) der IR-Strahlung durch Materie in Abhängigkeit von der Wellenzahl angegeben. Mit der IR-Spektroskopie können Lösungen, Gase und sowohl feuchte als auch trockene Proben gemessen werden.

Es können Aussagen über die Art und Lage der Bindungen sowie über das Vorhandensein von bestimmten funktionellen Gruppen getroffen werden. So wurde der Oxidationsprozess während der Umwandlung von Grünem Rost zu Magnetit über die Veränderung der Sulfatbanden beobachtet.

Die Messungen wurden mit dem "Bruker IFS 66" der Firma Bruker Optik GmbH im mittleren Infrarot von 4000cm^{-1} bis 400cm^{-1} durchgeführt. Es wurden 64 scans mit einer Auflösung von 4cm^{-1} aufgenommen. Das Gerät arbeitet mit der FTIR-Methode (Fouriertransformations-

Infrarotspektroskopie), welche die dispersive IR-Spektroskopie mehr und mehr ablöst. Mit dieser Technik gelingt es, das gesamte Spektrum schnell und mit einem hohen Energiedurchsatz aufzunehmen. Das Gerät war mit einem DTGS-Detektor und einem KBr-Strahlteiler ausgerüstet. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit Hilfe der ATR-Technik (abgeschwächte Totalreflexion) mit einer Durasampl IR Diamant-ATR 9-fach SensIR Flüssigkeitszelle, wobei ein mit Diamant gecoateter KRS-5-Kristall verwendet wurde. Mit Hilfe dieser Technik war es möglich, die Oxidation der Grünen Rost Kristalle in der Suspension zu verfolgen.

3 Versuchsdurchführung und Anlagenaufbau

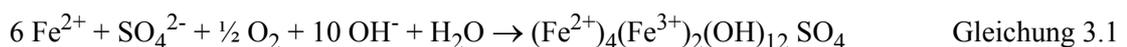
Im folgenden Kapitel wird die Herstellung von magnetischen Partikeln und Aggregaten mit der dazu aufgebauten Anlage vorgestellt. Außerdem werden die für die Synthese entwickelten Computerprogramme erläutert.

3.1 Synthese von magnetischen Partikeln und Aggregaten

Die Synthese von magnetischen Partikeln erfolgte stets in zwei Phasen unter Argonatmosphäre. Zunächst wurde Grüner Rost Sulfat in der ersten Phase durch Oxidation einer Eisen(II)-Lösung mit Luftsauerstoff hergestellt. Anschließend wurde dieser in der zweiten Phase durch weitere Oxidation zu Magnetit umgewandelt. Als Oxidationsmittel für Phase 2 wurden Nitrat und Luft getestet, wobei sich herausstellte, dass Luft das Oxidationsmittel der Wahl ist. Um Luftkontakt während der Synthese zu vermeiden, hat der gesamte Oxidationsprozess unter Argonatmosphäre stattgefunden. Es wurden magnetische Aggregate, ein poröser Verbund aus Magnetit und nichtmagnetischen Partikeln, unterschiedlicher mineralogischer Zusammensetzung hergestellt. Als nichtmagnetische Nanopartikel kamen Titandioxid (eine Mischung aus Rutil und Anatas) und Akaganéit (β -FeOOH) zum Einsatz. Titandioxid war das P25 von der Firma Degussa Hüls AG und Akaganéit wurde im Labor hergestellt. Mit den Akaganéitkristallen wurde die Synthese von magnetischen Aggregaten sowohl mit Luftsauerstoff als auch mit Nitrat als Oxidationsmittel untersucht. Dagegen wurden für Titandioxid lediglich Experimente mit Luftsauerstoff durchgeführt. Die Syntheseparameter wurden in den verschiedenen Experimenten variiert und sind ausführlich bei den zugehörigen Experimenten beschrieben.

3.1.1 Phase 1: Herstellung von Grünem Rost

In der ersten Phase wurde die Vorläufersubstanz Grüner Rost Sulfat (GR) bei einem pH-Wert von 7 hergestellt. Für die Experimente wurde ausschließlich Grüner Rost Sulfat verwendet, da dieser gegenüber chloridhaltigem Grünem Rost mit deutlich geringerem Aufwand herstellbar ist. Die Reaktion ist in Gleichung 3.1 dargestellt.



3.1.2 Phase 2: Herstellung von Magnetit mit Nitrat

Für die Oxidation von Grünem Rost wurde in Testexperimenten Nitrat im Überschuss eingesetzt. Nitrat ist neben Luft ebenfalls ein geeignetes Oxidationsmittel zur Herstellung von Magnetit (Hansen et al., 2001). Grüner Rost wird dabei zu Magnetit oxidiert und Nitrat zu Ammoniak reduziert. Der pH-Wert wurde bei diesen Experimenten nicht konstant gehalten.

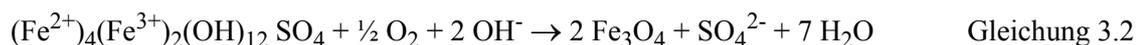
Während der Synthese wurde der Eisen(II)-Gehalt im Grünen Rost und in der Lösung fotometrisch bestimmt (Abbildung 9.1, Anhang A). Mit zunehmender Oxidationsdauer fällt der pH-Wert durch die bei der Oxidation freiwerdenden Protonen immer stärker ab. Aufgrund des geringen pH-Wertes am Ende der Reaktion kann das zweiwertige Eisen in der Lösung nicht vollständig oxidiert werden und nimmt deshalb einen konstanten Wert an.

Mit dieser Methode wurde auch die Herstellung von magnetischen Aggregaten mit Akaganéit getestet. Dabei erfolgte die Zugabe von Akaganéit nach der Synthese von Grünem Rost. Das Röntgendiffraktogramm (Abbildung 9.2, Anhang A) der mit Akaganéit hergestellten Aggregate zeigt, dass die Probe keinen Akaganéit mehr enthält. Es wurde Goethit und etwas Magnetit gebildet. Akaganéit hat sich während der Synthese aufgelöst und zu Goethit umgewandelt. Bei der Oxidation mit Sauerstoff wurde Akaganéit hingegen nicht umgewandelt. Aus diesem Grund wurde als Oxidationsmittel für weitere Experimente Luftsauerstoff gewählt.

3.1.3 Phase 2: Herstellung von Magnetit mit Luftsauerstoff

Die Oxidation von Grünem Rost mit Luftsauerstoff wurde zunächst sowohl mit als auch ohne Konstanthaltung des pH-Werts durchgeführt. Über die Eisen(II)-Konzentration wurde der Verlauf ohne Basenzugabe verfolgt (Abbildung 9.3, Anhang A). Dabei wurde das zweiwertige Eisen wie auch bei der Nitratoxidation nicht vollständig oxidiert, weil der pH-Wert der Reaktionslösung durch die Freisetzung der Protonen zu gering wurde.

Aus diesem Grund wurde für die Weiteroxidation von Grünem Rost zu Magnetit (Mt) der pH-Wert konstant gehalten. Es wurden verschiedene Experimente durchgeführt, bei denen der pH-Wert zwischen 7 und 10 variiert wurde. Die Reaktion ist in Gleichung 3.2 dargestellt.



An Hand der schematischen Skizze (Abbildung 3.1) sind zwei unterschiedliche Ansatzmöglichkeiten zur Herstellung von magnetischen Aggregaten gezeigt. Zunächst wurde, wie in Schema A dargestellt, zweiwertiges Eisen in eine Suspension mit den nichtmagnetischen Partikeln gegeben und durch das Zudosieren von Luft und Natronlauge Grüner Rost hergestellt. Anschließend wurde der Grüne Rost zu Magnetit umgewandelt. In Schema B wurde zuerst Grüner Rost hergestellt und vor der Weiteroxidation zu Magnetit wurden die nichtmagnetischen Partikel zugegeben.

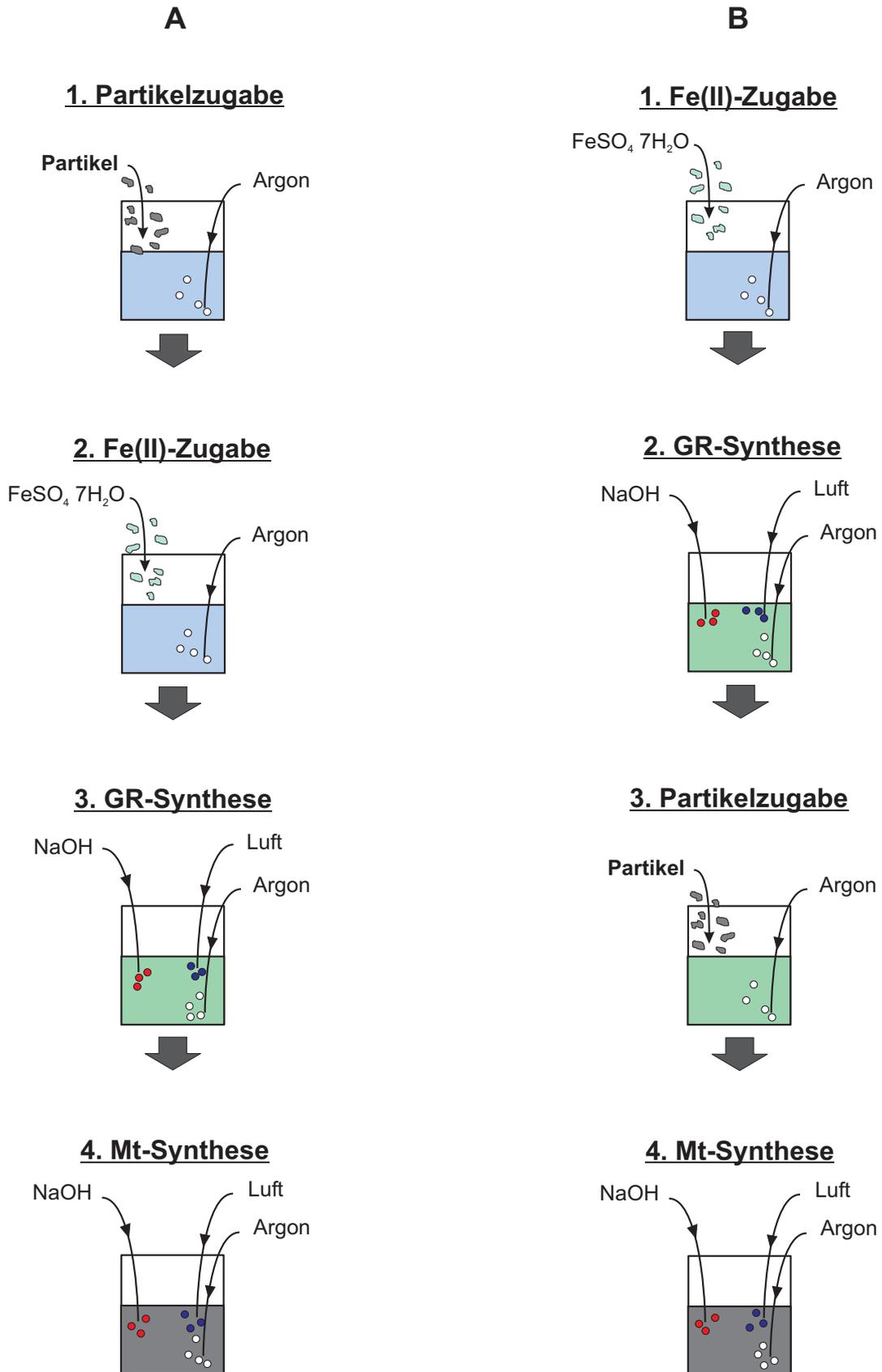


Abbildung 3.1 Schematische Skizze zur Herstellung von magnetischen Aggregaten; A: Zugabe der nichtmagnetischen Partikel vor der GR-Synthese ; B: Zugabe der nichtmagnetischen Partikel nach der GR-Synthese

3.2 Aufbau der Anlage

Die Synthesen wurden mit Geräten der Firma Deutsche Metrohm GmbH & Co. KG durchgeführt. Zur Steuerung der Geräte wurden zwei Computerprogramme in Zusammenarbeit mit Herrn Neubert der Deutschen Metrohm GmbH & Co. KG entwickelt.

In der folgenden Abbildung 3.2 wird der schematische Aufbau der Anlage zur Synthese von magnetischen Aggregaten gezeigt. Mit zwei Titratoren erfolgte die Zugabe von Luft und Base zum Reaktionsgefäß. Die beiden Wechseleinheiten der 718 STAT Titrinos waren mit einer 50ml Bürette für Luft und mit einer 20ml Bürette für Base ausgerüstet. Während der gesamten Synthese wurde das Reaktionsgefäß mit 99,994 % reinem Argon gespült, um eine Schutzgasatmosphäre herzustellen und um unkontrollierten Luftkontakt während der Synthese zu vermeiden. Mit einem Durchflussmesser (Flowmeter) der Firma Aalborg Instruments & Controls Inc. wurde der Argonfluss auf ungefähr $100\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ eingestellt. Der maximal mögliche Argonfluss des Durchflussmessers betrug $174,0\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ und der minimale Fluss $12,2\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Zum Rühren der Suspension wurde ein Stabrührer mit PVC-Propeller verwendet. Während der gesamten Synthese wurde mit einer Mikroelektrode der Firma Deutsche Metrohm GmbH & Co. KG der pH-Wert kontrolliert.

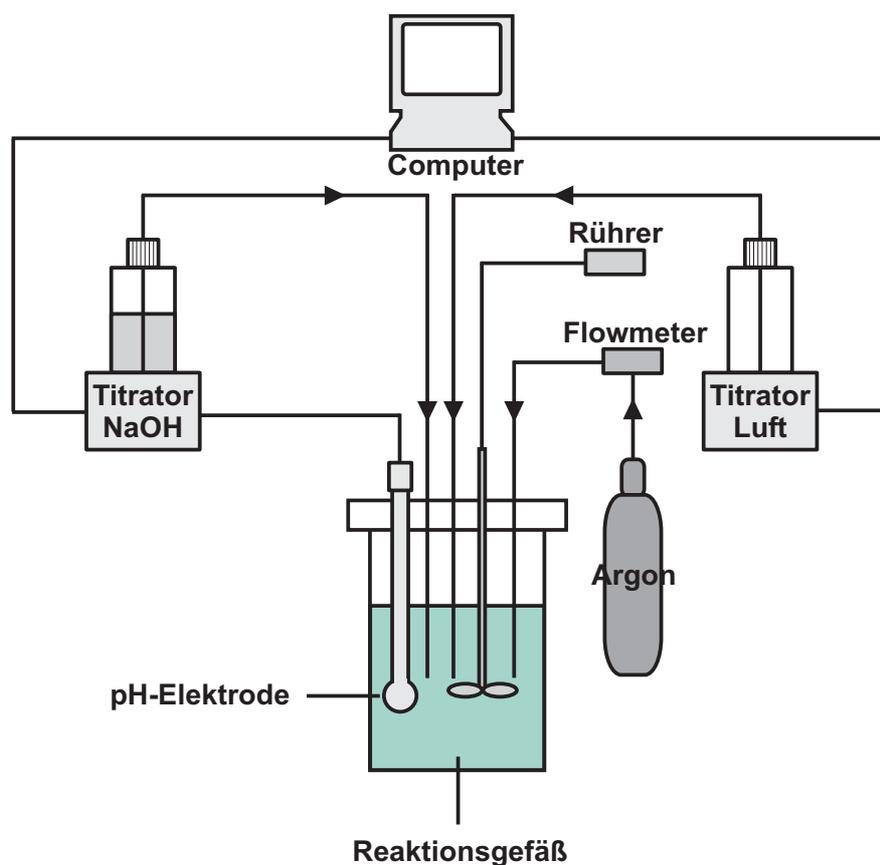


Abbildung 3.2 Schema zum Aufbau der Anlage für die Synthese von magnetischen Partikeln und Aggregaten

Reaktionsgefäß

Das Reaktionsgefäß (Abbildungen 3.3 und 3.4) war aus Duranglas mit einem Maximalvolumen von 380ml, einer Höhe von 134,6mm und einen Durchmesser von 64,0mm. Am oberen Rand des Becherglases befand sich ein Teflonring mit zwei Haltern. Der 15,0mm dicke Teflondeckel mit einem Durchmesser von 64,0mm hatte einen Metallbogen mit zwei Haken, die in die beiden Halter am Teflondeckel eingehakt wurden. Zwischen dem Becherglas und dem Deckel befand sich eine 2,5mm dicke Gummidichtung.



Abbildung 3.3 Reaktionsgefäß zur Herstellung von magnetischen Partikeln und Aggregaten (mit einer Suspension von Grünem Rost)

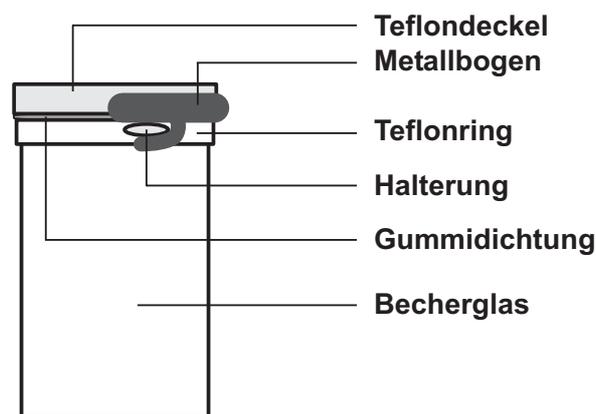


Abbildung 3.4 Seitenansicht des Reaktionsgefäßes mit Deckel

Der Teflondeckel (Abbildung 3.5) enthielt acht Bohrungen mit unterschiedlichen Durchmessern:

- Rührer, Septum: 18,0mm
- Druckausgleich, pH-Elektrode: 15mm (Gewinde), 8,4mm (Einlass)
- Base-, Luft-, Argon- und Ersatzeinlass: 7,8mm (Gewinde) 5,6mm (Einlass)

Außer den Bohrungen für den Stabrührer und das Septum hatten alle Bohrungen ein Gewinde, in das ein Nippel mit Dichtung eingeschraubt wurde. Flüssigkeiten und Suspensionen konnten mit einer Nadel über das Silikonseptum zugegeben oder entnommen werden. Für den Transfer fester Proben wurde der bewegliche Septumsstopfen kurz entfernt und während der Zugabe wurde die Öffnung zusätzlich mit Argon gespült. Die Bürettenspitzen für Argon, Base und Luft waren beweglich und konnten dadurch auf die gewünschte Höhe eingestellt werden.

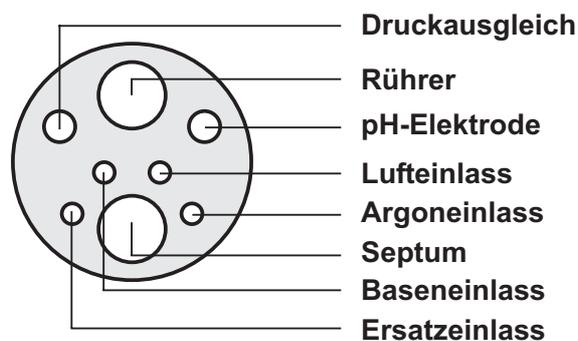


Abbildung 3.5 Topansicht des Teflondeckels vom Reaktionsgefäß mit verschiedenen Einlässen

Steuerung der Synthese

Die Steuerung der gesamten Synthese erfolgte mit zwei Programmen über einen Computer mit der Software TiNet 2.4 der Deutschen Metrohm GmbH & Co. KG. Programm 1 steuerte gemäß Abbildung 3.6 die Synthese von Grünem Rost (Phase 1), während Programm 2 die Weiteroxidation des Grünen Rostes zu Magnetit steuerte (Phase 2, Abbildung 3.7).

In der ersten Phase (Abbildung 3.6) wurden die GR-Partikel gebildet. Dazu wurde zunächst der pH-Wert auf den vorgegebenen Wert eingestellt. Die erste Luftdosierung erfolgte mit einer vom Anwender vorgegebenen Rate. Anschließend arbeitete das Programm zyklisch bei konstantem pH-Wert. Die Luftdosierung wurde über Zeitfenster von 5 Minuten konstant gehalten. Anhand des errechneten Basenverbrauchs im vorhergehenden Zyklus wurde die neue Luftdosierung berechnet und für den folgenden Zyklus festgelegt. Die Synthese wurde beendet nach Erreichen des vom Benutzer vorgegebenen Stopvolumens an Natronlauge. Der laufende Zyklus wurde dabei noch zu Ende geführt.

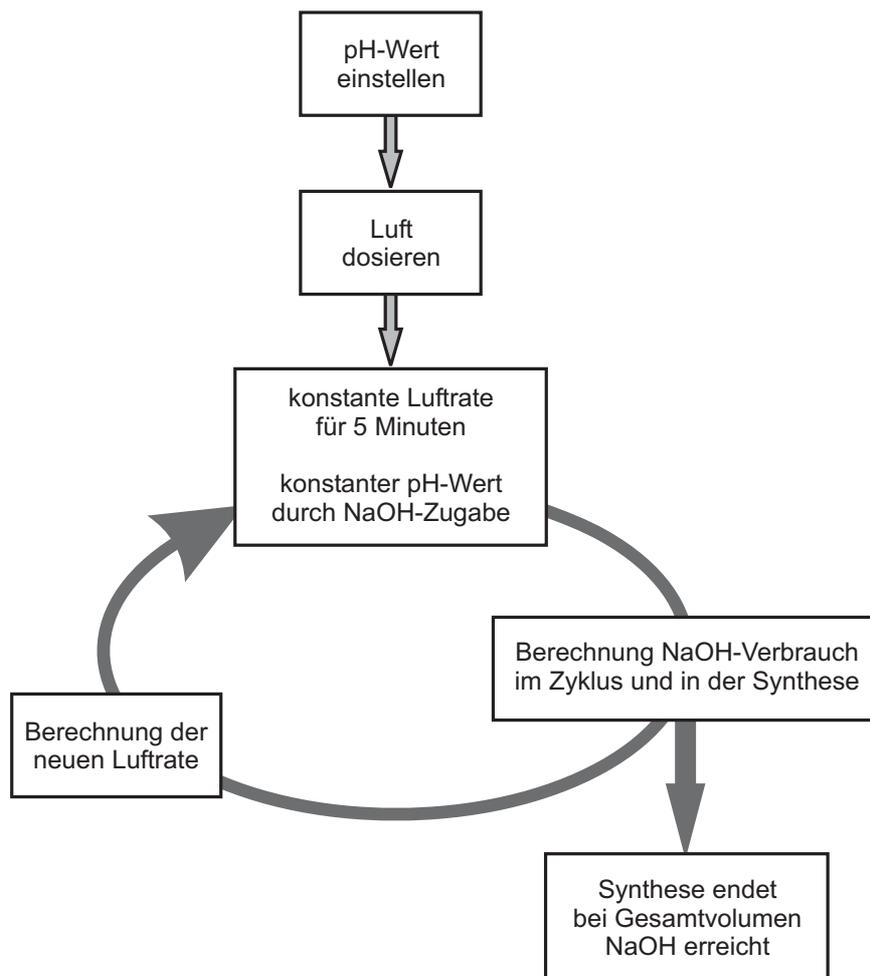


Abbildung 3.6 Schema des Computerprogramms für Phase 1

Gegebenenfalls wurde zu Beginn der zweiten Phase der pH-Wert auf einen neuen Wert eingestellt und anschließend bei kontinuierlicher Luftdosierung konstant gehalten. Die folgende Abbildung 3.7 zeigt das Schema für die zweite Phase. Wird die für die Synthese eingegebene Gesamtdauer erreicht, endet Programm und Synthese.

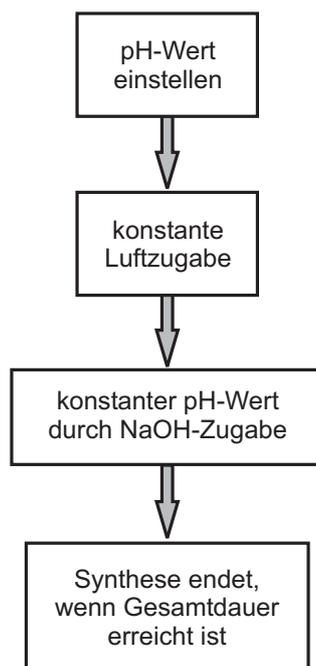


Abbildung 3.7 Schema des Computerprogramms für Phase 2

Für die beiden Phasen der Synthese waren folgende Parameter frei wählbar:

- Menge an Nanopartikeln
- Zugabezeitpunkt der Nanopartikel
- Konzentration der Fe(II)-Lösung
- Rührgeschwindigkeit und Art des Rührpropellers
- Fenster für Luftdosierung in Phase 1
- NaOH-Zugabe in Phase 1
- pH-Wert in Phase 1 und 2
- Luftzugabe in Phase 2

Durchführung der Synthese

Zunächst wurde die pH-Elektrode mit zwei Pufferlösungen (pH 4,00 und 9,22 bzw. 11,00 oder 12,00) kalibriert. Anschließend wurden 250mL vollentsalztes Wasser in das Becherglas gegeben und mit dem Teflondeckel verschlossen. Stabrührer, pH-Elektrode und die verschiedenen Bürettenstippen wurden auf die geeignete Höhe im Reaktionsgefäß eingestellt. Der Septumstopfen und das Druckausgleichröhrchen wurden in die entsprechende Position im Deckel eingesetzt. Nach einer Stunde spülen mit Argon bei einem Fluss von ca. $100\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ und unter starkem Rühren wurde die Fe(II)-Lösung transferiert bzw. das Fe(II)-Sulfatpulver zugegeben. Die Konzentration der Lösung variierte zwischen $0,025\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ und $0,05\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Für die Luftzugabe wurden Werte für die Dosierungsfenster zwischen $1\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ und $18\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ gewählt. Nach Eingabe der folgenden Parameter:

- Luftdosierungsfenster
- Gesamtvolumen NaOH in Phase 1
- Gesamtdauer der Synthese
- pH-Wert für Phase 1 und Phase 2
- Anzahl der Autostarts in Phase 1
- Luftdosierung für Phase 1 im 1. Zyklus
- Oxidationsrate in Phase 2

wurde das Syntheseprogramm für Phase 1 gestartet. Der Verbrauch an Natronlauge mit einer Konzentration von $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ richtete sich nach den bei der Oxidation frei werdenden H^+ -Ionen und variierte von $0,01\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ bis zu $0,1\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ in Abhängigkeit von der Rührgeschwindigkeit und der Konzentration der Eisenlösung.

Je nach Ansatz war das Mineral, an dessen Oberfläche die Magnetite aufgebracht werden sollten, bereits suspendiert oder es wurde nach der Synthese von Grünem Rost als konzentrierte Suspension bzw. als Pulver über das Septum zugegeben. Phase 1 endete, wenn das vorgegebene NaOH-Gesamtvolumen erreicht war. Anschließend wurde Phase 2 mit Programm 2 gestartet.

Alle Synthesen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Der pH-Wert für Phase 1 betrug in allen Experimenten sieben und variierte in Phase 2 von 7 bis 10. Die Luftdosierungsrate lag in Phase 2 zwischen $0,07\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ und $20\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Für die Nanopartikel wurden Konzentrationen von 0,5g auf 250mL Wasser bis zu 4g auf 250mL Wasser gewählt. Während der gesamten Synthese konnten über das Septum Proben für Untersuchungen entnommen werden.

4 Kinetik Phase 1: Die Bildung von Grünem Rost

4.1 Experimente und Ergebnisse für Phase 1

Um den Einfluss von Rührgeschwindigkeit und Luftdosierung auf den Sauerstoffgehalt zu bestimmen, wurde mittels Sauerstoffelektrode die Sauerstoffaufnahme in Wasser ermittelt. Dabei wurden sowohl Experimente bei unterschiedlicher Luftdosierung als auch bei unterschiedlichen Rührgeschwindigkeiten durchgeführt.

Für die Herstellung von Grünem Rost (GR) wurde die in Kapitel 3 beschriebene Anlage eingesetzt. Bei einem pH-Wert von 7 wurde die Vorläufersubstanz Grüner Rost durch Oxidation einer Eisen(II)sulfatlösung mit Luftsauerstoff synthetisiert (Phase 1). In das Reaktionsgefäß wurden dabei 250mL vollentsalztes Wasser überführt und bei einer mittleren Rührgeschwindigkeit (1500rpm) für 1h unter Luftausschluss mit Argon gespült. Anschließend wurde $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ als Pulver zügig in das Reaktionsgefäß überführt. Nachdem sich das Pulver vollständig gelöst hatte, wurde die Synthese gestartet. Durch Zugabe von Natronlauge, die bei allen Synthesen eine Konzentration von $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ hatte, wurde der pH-Wert auf 7 eingestellt. Im ersten Zyklus wurde eine festgesetzte Menge Luft zugegeben. Anschließend richtete sich die Luftdosierung während dem aktuellen Zyklus nach dem Basenverbrauch vom vorherigen Zyklus. Da der Basenverbrauch abhängig von der Luftzugabe war, wurde die Luftdosierung in jedem Zyklus neu an den Basenverbrauch vom vorherigen Zyklus angepasst. Lag der Basenverbrauch bei $0,04\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, wurde die Luftdosierung vom vorherigen Zyklus beibehalten. Bei Werten, die über $0,04\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ lagen, wurde die Luftdosierung gedrosselt und bei Werten, die unter $0,04\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ lagen, erhöht. Die Synthese stoppte im Anschluss an den Zyklus, in dem je nach Vorgabe eine Zugabe von 6,0mL bzw. 6,2mL Natronlauge überschritten wurde. Es wurden Experimente mit unterschiedlicher Anpassung der Luftdosierung durchgeführt. Zusätzlich wurden in weiteren Experimenten unterschiedliche Mengen Eisen(II)sulfat eingesetzt. Andere Versuche hatten unterschiedliche Rührgeschwindigkeiten. Zur Bestimmung der Reaktionsprodukte von Phase 1 wurden dem Reaktionsgefäß für die Röntgenaufnahmen jeweils ca. 5mL Suspension mit einer Spritze entnommen und filtriert. Anschließend wurden 2mL eines mit Argon gespülten Glycerin-Wassergemischs im Verhältnis 1:1 durch den Filterkuchen gepresst, um die Probe vor Oxidation zu schützen. Der Filterkuchen wurde als Schmierpräparat in einen Quarzträger bzw. auf ein Glasplättchen aufgebracht und anschließend sofort gemessen.

4.1.1 Bestimmung des gelösten Sauerstoffs

Mit demselben Versuchsaufbau wie für die Synthese von Grünem Rost wurden Blindversuche zur Bestimmung des Sauerstoffgehalts in Abhängigkeit von der Rührgeschwindigkeit und der Luftdosierung in 250mL Wasser unter Argonatmosphäre durchgeführt. Dabei erfolgte die Bestimmung des Sauerstoffgehalts mit der Sauerstoffelektrode Oxical 597 der Firma WWT. Bei einer Luftdosierung von $0,08\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ wurde die Aufnahme von Sauerstoff für unter-

schiedliche Rührgeschwindigkeiten ermittelt. Dabei lag die Rührgeschwindigkeit zwischen 750rpm bis 2200rpm. Wie aus Tabelle 4.1 hervorgeht, stieg die Sauerstoffaufnahme von 36,0% bei einer Rührgeschwindigkeit von 750rpm auf 94,7% bei einer Rührgeschwindigkeit von 2200rpm. Weitere Experimente wurden mit einer Rührgeschwindigkeit von 1500rpm durchgeführt. Dabei wurde je nach Experiment eine Luftzugabe von $0,08\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ bis $20,0\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ gewählt. Tabelle 4.2 zeigt, dass der gelöste Sauerstoff bei höherer Sauerstoffzugabe ebenfalls zunahm. Lag die Luftdosierung beispielsweise bei $0,08\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, so wurden $0,75\mu\text{mol}$ Sauerstoff pro Minute zugegeben und davon $0,58\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$ gelöst, was einem Anteil von 77,3% entsprach. Betrug die Luftdosierung dagegen $20,00\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, so wurden jede Minute $187,38\mu\text{mol}$ Sauerstoff zugegeben. Davon lag der Anteil an gelöstem Sauerstoff bei $4,49\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$, was 2,4% entsprach.

Tabelle 4.1 Einfluss der Rührgeschwindigkeit auf die Sauerstoffaufnahme in 250mL Wasser unter Argonatmosphäre bei einer Luftdosierung von $0,08\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$

Rührgeschwindigkeit in rpm	Sauerstoffzugabe in $\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$	Sauerstoffaufnahme in $\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$	gelöster Sauerstoff in %
750	0,75	0,27	36,0
1050	0,75	0,30	40,0
1350	0,75	0,51	68,0
1500	0,75	0,58	77,3
1900	0,75	0,72	96,0
2200	0,75	0,71	94,7

Tabelle 4.2 Einfluss der Luftdosierung auf die Sauerstoffaufnahme in 250mL Wasser unter Argonatmosphäre bei einer Rührgeschwindigkeit von 1500rpm

Luftdosierung in mL·min ⁻¹	Sauerstoffzugabe in μmol·min ⁻¹	Sauerstoff gelöst in μmol·min ⁻¹	gelöster Sauerstoff in %
0,08	0,75	0,58	77,3
0,40	3,75	0,53	13,9
1,00	9,37	0,66	7,0
2,00	18,74	0,87	4,6
3,00	28,11	1,27	4,5
4,00	37,48	1,62	4,3
5,00	46,85	1,97	4,2
6,00	56,21	2,24	4,0
7,00	65,58	2,38	3,6
15,00	140,54	4,18	3,0
20,00	187,38	4,49	2,4

4.1.2 Experimente bei unterschiedlichen Eisen(II)-Konzentrationen

Die maximale Luftdosierung lag für diese Experimente bei 4mL·min⁻¹ und die Rührgeschwindigkeit betrug 1050rpm. Es wurden Lösungen mit Ausgangskonzentrationen von 20mmol·L⁻¹ und 40mmol·L⁻¹ FeSO₄·7H₂O eingesetzt, was 5mmol und 10mmol in 250mL entsprach. Auch bei den Synthesen mit 40mmol·L⁻¹ FeSO₄·7H₂O wurde für die erste Phase ein Endvolumen von 6,0mL vorgegeben. Um prozentual dieselbe Menge Eisen(II) zu Grünem Rost umzusetzen, würde die doppelte Menge NaOH benötigt. Der Einfluss der Konzentration auf die Sauerstoffeffizienz wurde allerdings besonders deutlich, wenn bei unterschiedlichen Konzentrationen dieselbe Menge Grüner Rost synthetisiert wurde. Aus diesem Grund war für alle Synthesen dasselbe Endvolumen von 6,0mL vorgegeben. Leichte Abweichungen bei der tatsächlichen NaOH-Zugabe ergeben sich durch die in Kapitel 3.2 beschriebenen Synthesebedingungen. Für die Werte in Tabelle 4.3 und 4.4 wurden die Mittelwerte der Ergebnisse von verschiedenen Experimenten gebildet. Bei den Experimenten mit 20mmol·L⁻¹ war die durchschnittliche Dosierung von Natronlauge nahezu um die Hälfte geringer als bei Ausgangskonzentrationen von 40mmol·L⁻¹ (Tabelle 4.3). Bei beiden Ansätzen war die Luftzugabe nahezu gleich. Aus diesem Grund wurde am Ende bei einer Ausgangskonzentration von 20mmol·L⁻¹ fast die zweifache Menge Sauerstoff zugegeben, da diese Synthesen insgesamt auch doppelt so lange dauerten. Abbildung 4.1 zeigt den Basen- und Luftverbrauch anhand zweier ausgewählter Experimente, die bei diesen Konzentrationen durchgeführt wurden. Die Domänen Größen waren bei den Experimenten mit der geringeren Konzentration wesentlich größer als bei den

Experimenten mit der höheren Konzentration (Tabelle 4.4). Abbildung 4.2 zeigt die Röntgen-diffraktogramme zweier Proben, die mit unterschiedlichen Konzentrationen hergestellt wurden.

Tabelle 4.3 Synthesen von Grünem Rost bei 1050rpm und bei unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen von $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (jeweils Mittelwertbildung von mehreren Synthesen): durchschnittlicher Verbrauch von NaOH und Luft; Gesamtdauer; Gesamtmenge an zugegebener NaOH

Konzentration in $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	NaOH in $\mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$	Luft in $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	Dauer gesamt in min	NaOH gesamt in mL	O_2 -Bedarf gesamt in mmol	O_2 -Zugabe gesamt in mmol
20	21,1	3,35	290	6,07	0,303	9,03
40	40,3	3,22	158	6,15	0,307	4,97

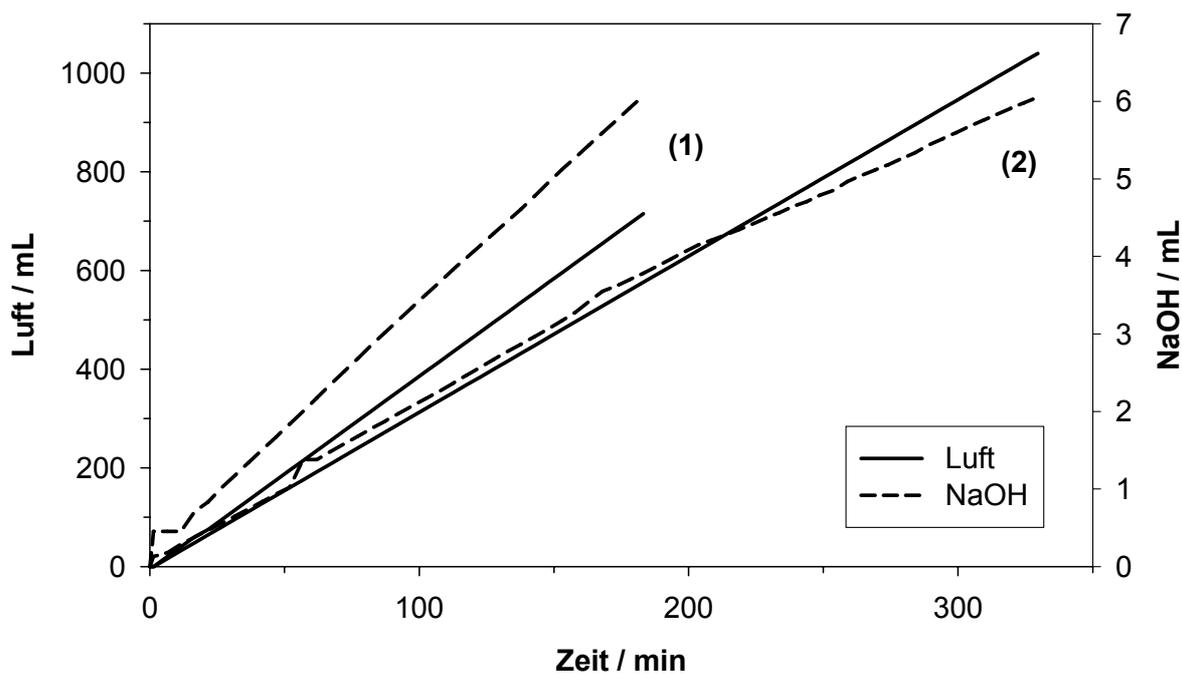


Abbildung 4.1 Luftdosierung und Basenverbrauch bei unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen; (1) $c(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, (2) $c(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; Rührgeschwindigkeit: 1050rpm; $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Tabelle 4.4 Domänengrößen von Grünem Rost, der bei unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen von $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und einer Rührgeschwindigkeit von 1050rpm hergestellt wurde (jeweils Mittelwertbildung von mehreren Synthesen)

Konzentration in $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	Domänengröße in nm		
	GR (001)	GR (002)	GR (003)
20	70	66	75
40	44	44	46

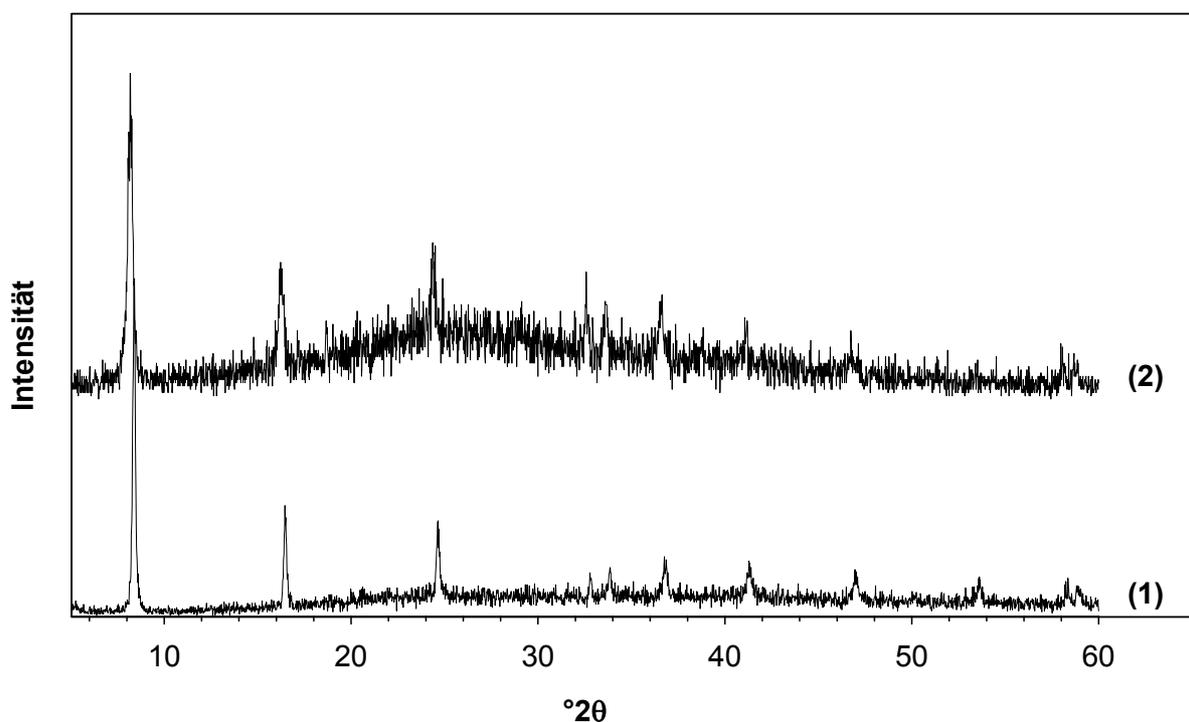


Abbildung 4.2 Röntgendiffraktogramme von Grünem Rost, der bei einer Ausgangskonzentration von (1) $c(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ und (2) $c(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ hergestellt wurde; die Rührgeschwindigkeit betrug 1050rpm; Strahlung: $\text{CuK}\alpha$

4.1.3 Experimente bei unterschiedlichen Rührgeschwindigkeiten

Für diese Experimente wurden ebenfalls zwei unterschiedliche Ausgangskonzentrationen gewählt. Bei den Synthesen mit einer Konzentration von $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ betrug die maximal mögliche Luftdosierung $10,0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Dabei variierte die Rührgeschwindigkeit zwischen 1200rpm und 1900rpm. Tabelle 4.5 enthält die Mittelwerte der verschiedenen Synthesen, die unter den angegebenen Bedingungen durchgeführt wurden. Daraus kann entnommen werden, dass mit zunehmender Rührgeschwindigkeit auch der durchschnittliche Basenverbrauch stieg, während die durchschnittliche Luftdosierung gleich blieb. Der Bedarf nahm aber aufgrund der höheren Dosierung um nahezu das Doppelte zu. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den

Experimenten in reinem Wasser (Tabelle 4.1). Der Luftverbrauch in Wasser stieg von ca. 49% bei 1200rpm auf 96% bei 1900rpm an. Die langsam gerührten Experimente dauerten insgesamt etwas länger und somit wurde insgesamt mehr Sauerstoff zugegeben. Exemplarisch sind in Abbildung 4.3 der Luftverbrauch und Basenverbrauch für jeweils ein ausgewähltes Experiment, das bei diesen Rührgeschwindigkeiten durchgeführt wurde, dargestellt. Die Luftdosierung verlief für alle vier Experimente sehr ähnlich. Durch den höheren Basenverbrauch nahm die Synthesedauer mit höherer Rührgeschwindigkeit ab und deshalb wurde insgesamt auch weniger Luft zudosiert. Die berechneten Domänengrößen nahmen mit steigender Rührgeschwindigkeit ab (Tabelle 4.6). In Abbildung 4.4 sind die Röntgendiffraktogramme der unterschiedlichen Synthesen dargestellt. Die Abbildungen 4.5 und 4.6 zeigen TEM-Aufnahmen von bei 1500rpm hergestelltem Grünem Rost. Für die Experimente mit einer Konzentration von $40\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ lag die maximal mögliche Luftdosierung bei $4\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, während die Rührgeschwindigkeit von 550rpm bis 2800rpm variierte. Tabelle 4.7 kann entnommen werden, dass der durchschnittlichen Basenverbrauch mit der Rührgeschwindigkeit zunahm, während der Luftverbrauch und die Synthesedauer abnahmen. Bei ähnlichem Sauerstoffbedarf nahm die insgesamt zugegebene Sauerstoffmenge stark ab. Dies veranschaulicht auch Abbildung 4.7, in der Beispiele für unterschiedliche Rührgeschwindigkeiten dargestellt sind. Wie Tabelle 4.8 zeigt, hatte die Rührgeschwindigkeit auf die Domänengröße keinen erkennbaren Einfluss. In Abbildung 4.8 sind die Röntgendiffraktogramme von Grünem Rost, der bei den entsprechenden Rührgeschwindigkeiten hergestellt wurde, dargestellt. Die Abbildungen 4.9 bis 4.14 zeigen TEM- und ESEM-Aufnahmen von Grünem Rost, der bei unterschiedlichen Rührgeschwindigkeiten und einer Konzentration von $40\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ hergestellt wurde. Der bei 550rpm hergestellte Grüne Rost enthielt sehr unterschiedliche Partikelgrößen. Abbildung 4.9 zeigt, dass sowohl größeren Platten mit einem Durchmesser von ca. $1\mu\text{m}$ als auch viele kleine Kristalle mit ungefähr 200nm Durchmesser und noch kleinere mit ca. 50nm Durchmesser enthalten waren. Aus den Abbildungen 4.11 bis 4.14 geht hervor, dass die schneller gerührten Proben zwar auch einige kleine Partikel enthielten, aber die Partikelgrößenverteilung insgesamt wesentlich einheitlicher war. Dabei waren die Partikelgrößen für die bei 2800rpm gerührten Proben kleiner als für die bei 1050rpm gerührten Proben.

Tabelle 4.5 Synthesen von Grünem Rost bei unterschiedlichen Rührgeschwindigkeiten (jeweils Mittelwertbildung von mehreren Synthesen): durchschnittlicher Verbrauch von Natronlauge und Luft; Gesamtdauer; Gesamtmenge an zugegebener Natronlauge; gesamter Sauerstoffbedarf und Sauerstoffzugabe; $c(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

Rührgeschwindigkeit in rpm	NaOH in $\mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$	Luft in $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	Dauer gesamt in min	NaOH gesamt in mL	O_2 -Bedarf gesamt in mmol	O_2 -Zugabe gesamt in mmol
1200	47,4	6,02	140	6,43	0,319	7,94
1350	51,1	6,35	130	6,42	0,318	7,91
1500	58,7	5,58	112	6,34	0,315	5,92
1900	85,0	4,72	78	6,58	0,327	3,50

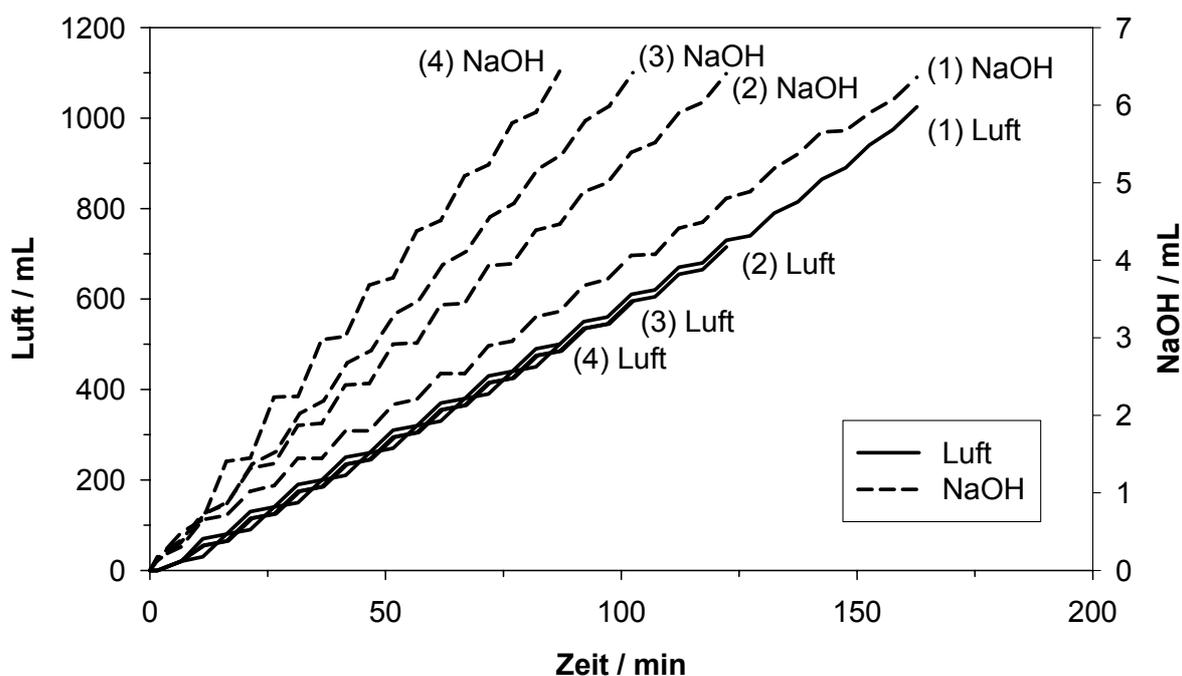


Abbildung 4.3 Luftdosierung und Basenverbrauch bei unterschiedlichen Rührgeschwindigkeiten; (1) 1200rpm; (2) 1350rpm; (3) 1500rpm; (4) 1900rpm; $c(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Tabelle 4.6 Domänengrößen von Grünem Rost, der bei unterschiedlichen Rührgeschwindigkeiten hergestellt wurde (jeweils Mittelwertbildung von mehreren Synthesen); $c(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

Rührgeschwindigkeit in rpm	Domänengröße in nm		
	GR (001)	GR (002)	GR (003)
1200	57	54	47
1350	52	50	51
1500	45	44	45
1900	38	41	39

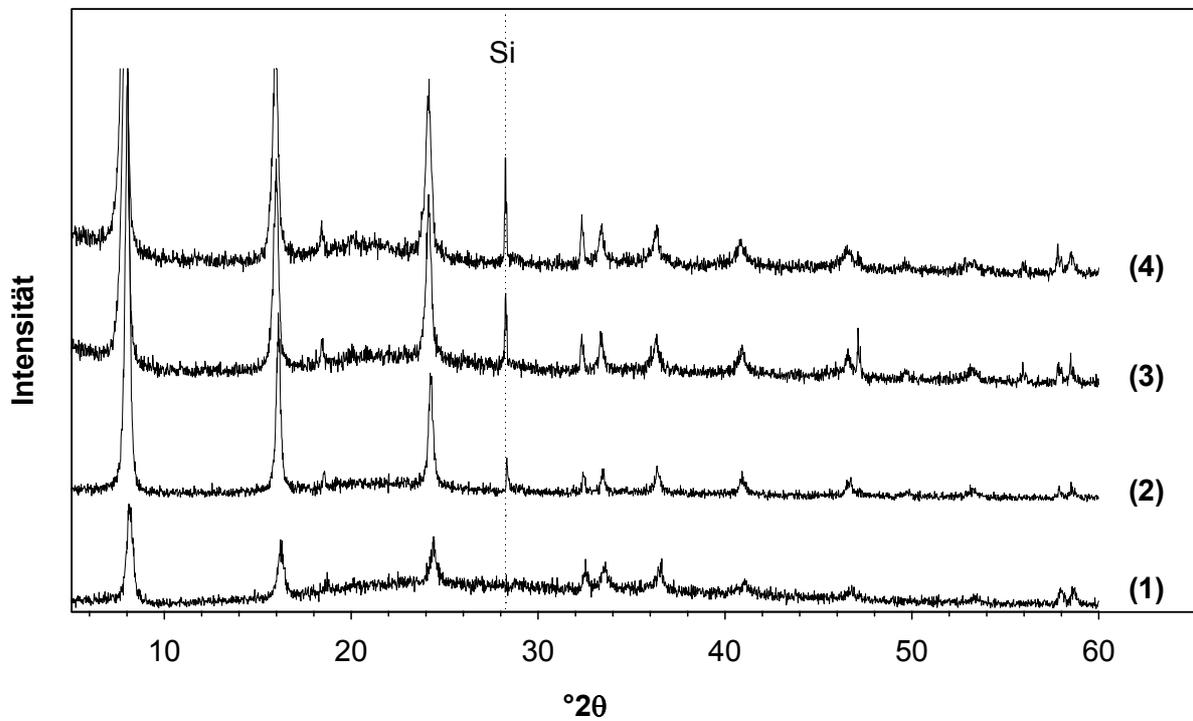


Abbildung 4.4 Röntgendiffraktogramme von Grünem Rost, der bei unterschiedlichen Rührgeschwindigkeiten hergestellt wurde; (1) 1200rpm; (2) 1350rpm; (3) 1500rpm; (4) 1900rpm; Silizium (Si) als Standard zugegeben; Strahlung: $\text{CuK}\alpha$; $c(\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

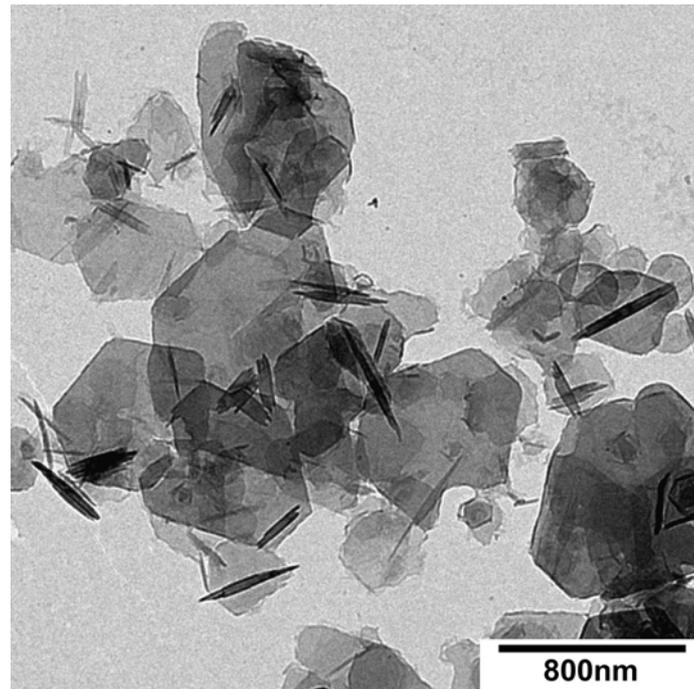


Abbildung 4.5 TEM-Aufnahme von Grünem Rost, der bei 1500rpm hergestellt wurde; $c(\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

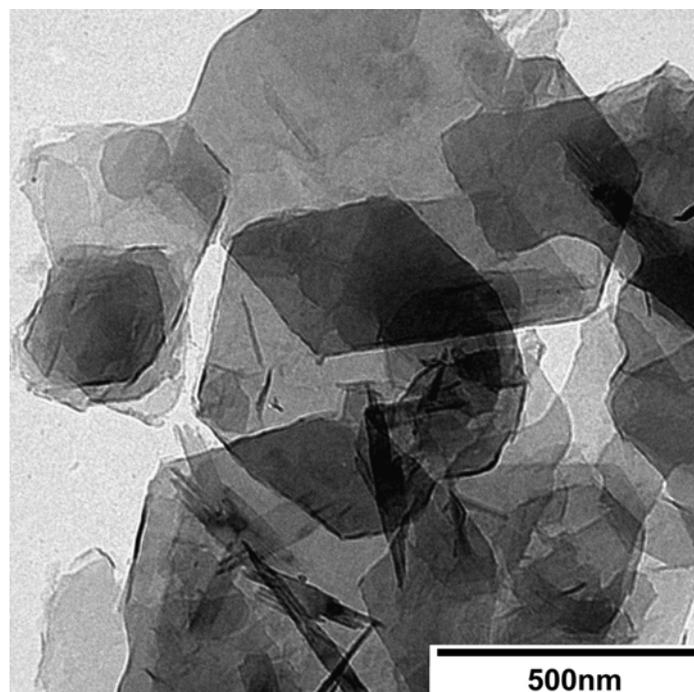


Abbildung 4.6 TEM-Aufnahme von Grünem Rost, der bei 1500rpm hergestellt wurde; $c(\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

Tabelle 4.7 Synthesen von Grünem Rost bei unterschiedlichen Rührgeschwindigkeiten (jeweils Mittelwertbildung von mehreren Synthesen): durchschnittlicher Verbrauch von Natronlauge und Luft; Gesamtdauer; Gesamtmenge an zugegebener Natronlauge; gesamter Sauerstoffbedarf und Sauerstoffzugabe; $c(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

Rührgeschwindigkeit in rpm	NaOH in $\mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$	Luft in $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	Dauer gesamt in min	NaOH gesamt in mL	O_2 -Bedarf gesamt in mmol	O_2 -Zugabe gesamt in mmol
550	20,4	3,49	309	6,30	0,313	10,12
1050	40,3	3,22	158	6,15	0,305	4,97
1950	86,7	1,86	71	6,16	0,306	1,22
2800	91,8	1,24	68	6,22	0,309	0,80

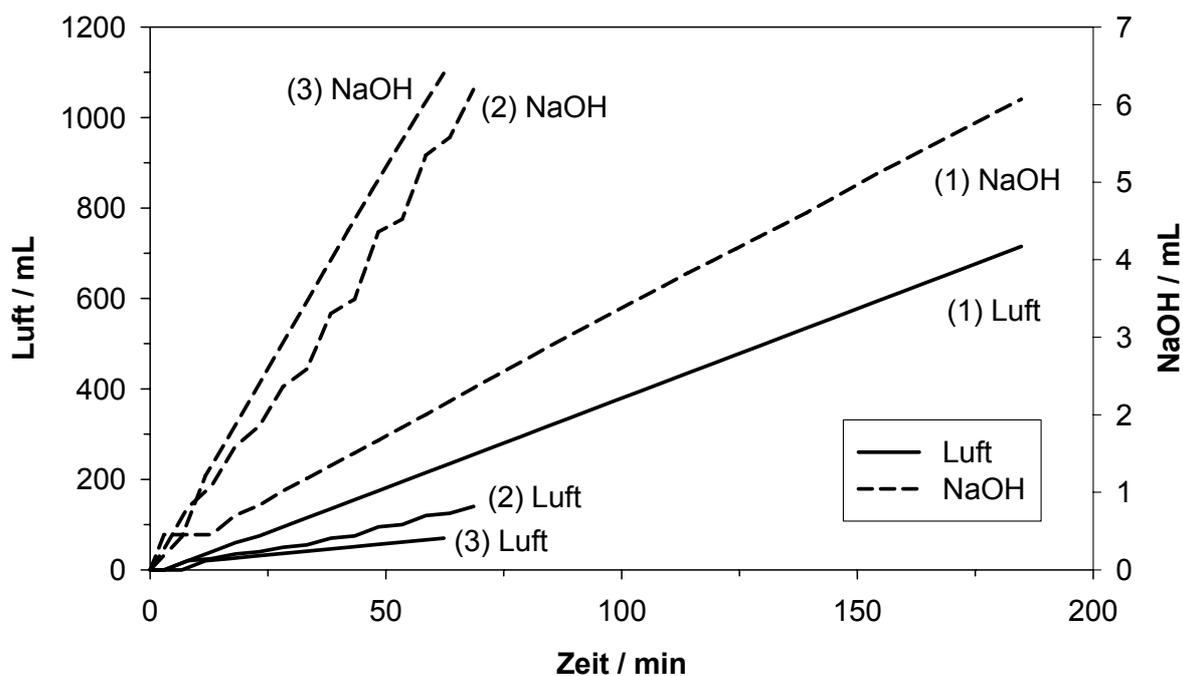


Abbildung 4.7 Luftdosierung und Basenverbrauch bei unterschiedlichen Rührgeschwindigkeiten; (1) 1050rpm; (2) 1900rpm; (3) 2800rpm; $c(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Tabelle 4.8 Domänengrößen von Grünem Rost, der bei unterschiedlichen Rührgeschwindigkeiten hergestellt wurde (jeweils Mittelwertbildung von mehreren Synthesen); $c(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

Rührgeschwindigkeit in rpm	Domänengröße in nm		
	GR (001)	GR (002)	GR (003)
550	39	-	-
1050	44	44	46
1900	42	39	36
2800	42	39	31

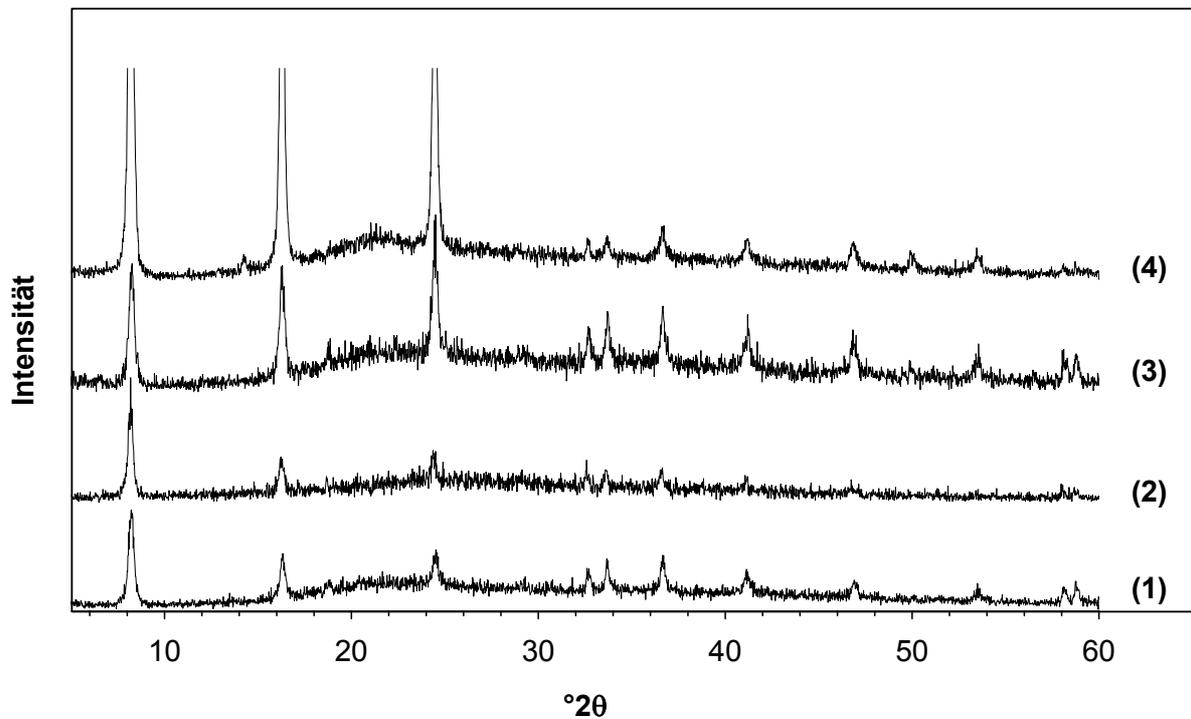


Abbildung 4.8 Röntgendiffraktogramme von Grünem Rost, der bei unterschiedlichen Rührgeschwindigkeiten hergestellt wurde; (1) 550rpm; (2) 1050rpm; (3) 1900rpm; (4) 2800rpm; $c(\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; Strahlung: $\text{CuK}\alpha$;

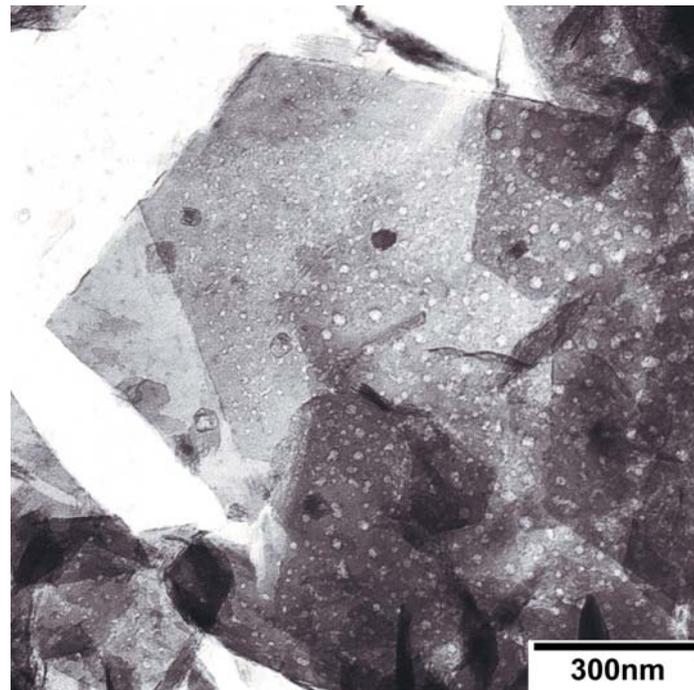


Abbildung 4.9 TEM-Aufnahme von Grünem Rost, der bei 550rpm hergestellt wurde; $c(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

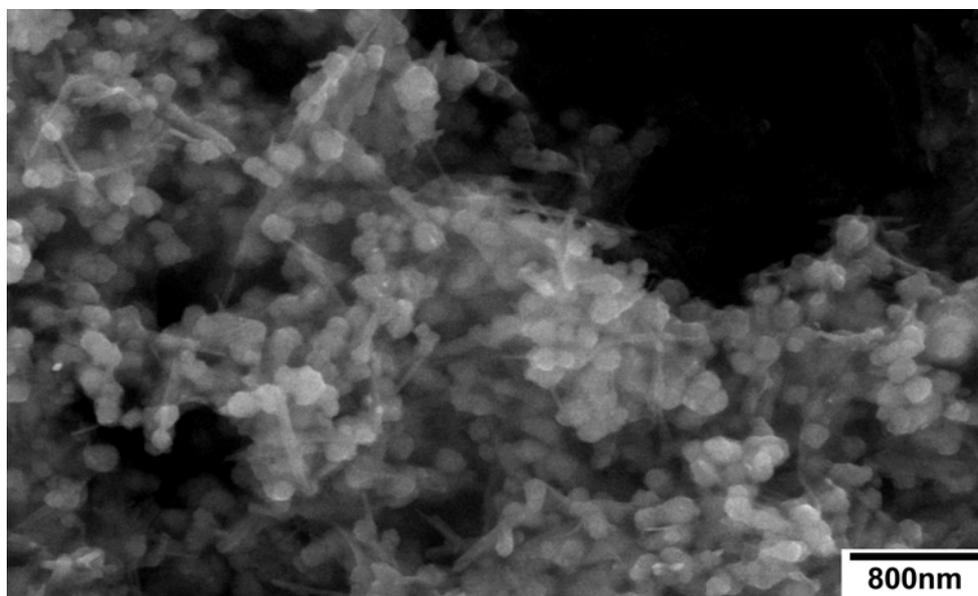


Abbildung 4.10 TEM-Aufnahme von Grünem Rost, der bei 550rpm hergestellt wurde; $c(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

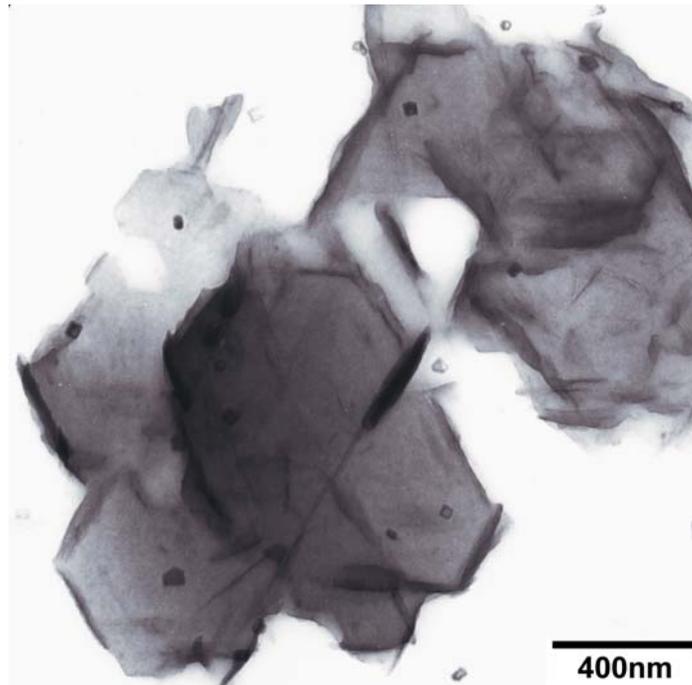


Abbildung 4.11 TEM-Aufnahme von Grünem Rost, der bei 1050rpm hergestellt wurde; $c(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

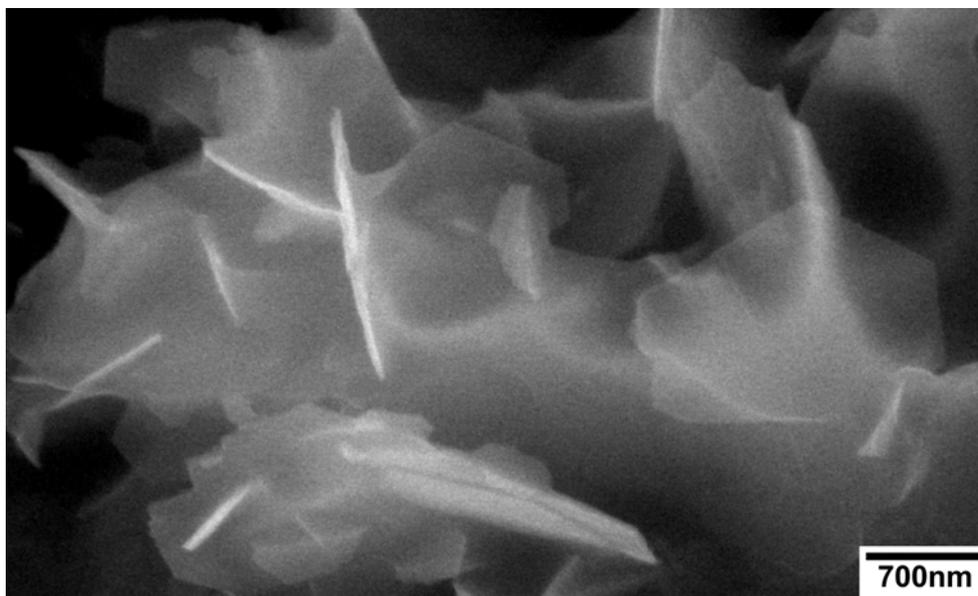


Abbildung 4.12 ESEM-Aufnahme von Grünem Rost, der bei 1050rpm hergestellt wurde; $c(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

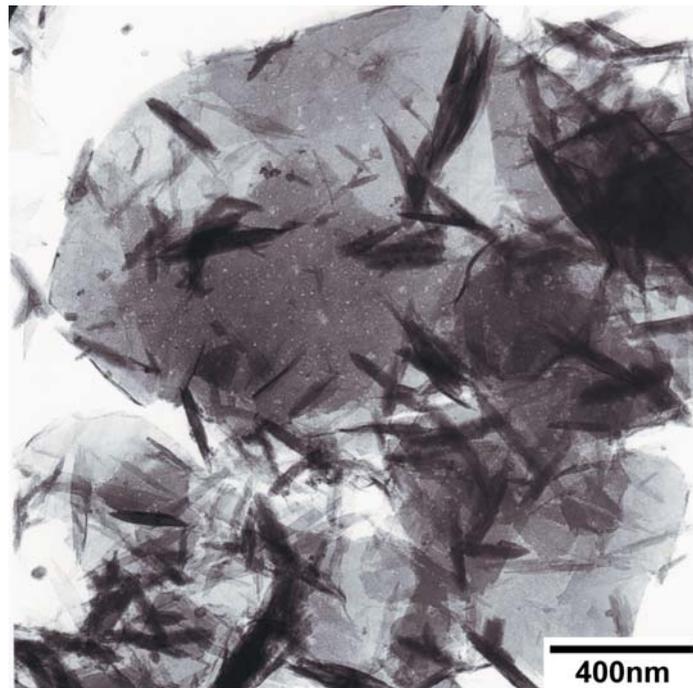


Abbildung 4.13 TEM-Aufnahme von Grünem Rost, der bei 2800rpm hergestellt wurde; $c(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

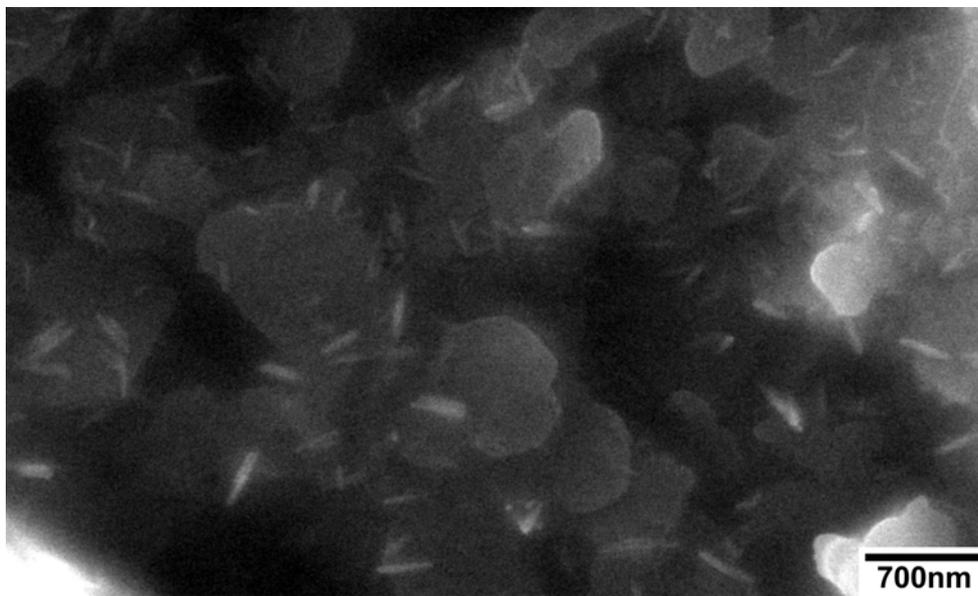


Abbildung 4.14 ESEM-Aufnahme von Grünem Rost, der bei 2800rpm hergestellt wurde; $c(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

4.2 Diskussion und Zusammenfassung

4.2.1 Sauerstoffaufnahme

An Hand der Bestimmung des gelösten Sauerstoffs wird der Einfluss von Rührgeschwindigkeit und Luftdosierung auf die Sauerstoffaufnahme deutlich. Der prozentuale Anteil an gelöstem Sauerstoff im Vergleich zum zugegebenen Sauerstoff steigt durch Veränderung der Rührgeschwindigkeit von 750rpm auf 2200rpm von 36,0% auf 94,7% an. Hier zeigt sich der große Einfluss der Rührgeschwindigkeit auf die Aufnahmekapazität von Sauerstoff. Je stärker gerührt wird, um so stärker werden die eingebrachten Luftblasen zerkleinert. Durch die größere Oberfläche der kleineren Blasen steht während deren Aufsteigen zur Oberfläche der Reaktionslösung mehr Luft in Kontakt mit der Reaktionslösung und zusätzlich steigen die kleineren Blasen langsamer auf. Daher kann bei gleicher Luftdosierung mit zunehmender Rührgeschwindigkeit insgesamt mehr Sauerstoff eingetragen werden. Bei ausreichend hoher Rührgeschwindigkeit wird nahezu aller Sauerstoff aufgenommen. Dagegen nimmt die prozentuale Sauerstoffaufnahme mit steigender Luftdosierung bei gleicher Rührgeschwindigkeit ab. Während für eine Luftdosierung von $0,08\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ die Aufnahmefähigkeit bei 77,3% liegt, verringert sich der prozentuale Sauerstoffeintrag bei einer Luftdosierung von $20,0\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ auf 2,4%. Dennoch liegt die Sauerstoffaufnahme bei einer Luftzugabe von $20,0\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ mit $187,38\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$ deutlich höher als bei $0,08\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ mit $0,58\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$. Zwar ist die auf die Blasen einwirkende Kraft bei gleicher Rührgeschwindigkeit dieselbe, aber durch die höhere Luftzufuhr werden größere Luftblasen in das System eingetragen. Diese wiederum werden zwar ebenfalls in kleinere Blasen zerschlagen, aber insgesamt betrachtet sind die aufsteigenden Blasen größer, als wenn von vornherein kleinere Blasen eingetragen werden. Aus diesem Grund ist der Einfluss des vermehrten Sauerstoffeintrages abgeschwächt. Die Experimente machen deutlich, dass sowohl der Einfluss der Rührgeschwindigkeit als auch der Luftdosierung bei den folgenden Betrachtungen wichtige Faktoren sind.

4.2.2 Einfluss der Eisen(II)-Konzentration

Grüner Rost wurde bei Eisen(II)sulfat-Konzentrationen von $20\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ und $40\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ hergestellt. Bei diesen Experimenten betrug die maximale Luftdosierung $4\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Um die Sauerstoffeffizienz zu testen, wurde das Endvolumen für NaOH bei diesen Synthesen generell auf $6,0\text{mL}$ festgesetzt. Dies erlaubt einen direkten Vergleich der Sauerstoffeffizienz bei unterschiedlichen Konzentrationen. Mit höherer Ausgangskonzentration wird bei nahezu gleicher durchschnittlicher Luftdosierung jede Minute fast doppelt soviel Natronlauge zugegeben. Daher sind diese Synthesen auch nach der Hälfte der Zeit abgeschlossen. Obwohl bei der höheren Konzentration eine ähnliche Gesamtmenge an Natronlauge zugegeben wird und somit der Bedarf an gelöstem Sauerstoff nahezu gleich ist, wird insgesamt nur die halbe Menge Sauerstoff zugegeben. Zur Erklärung wird das 1. Ficksche Gesetz der Diffusion herangezogen (Gleichung 4.1).

$$J_i = D_i \cdot \frac{C_i - C_i^s}{\delta_i} \quad \text{Gleichung 4.1}$$

Dabei gibt J_i den Fluss der Substanz i zur Phasengrenzfläche an und D_i ist der Diffusionskoeffizient. Die Dicke der Nernstschen Diffusionsschicht ist durch δ_i gegeben. C_i ist die Konzentration in der Lösung und C_i^s ist die Konzentration an der Oberfläche der Luftblase. Angenommen die Dicke der Diffusionsschicht und die Konzentration an der Oberfläche der Luftblase bleiben gleich, da die im System vorhandenen Moleküle dieselben sind und bei gleicher Rührgeschwindigkeit und Luftdosierung von gleich großen Luftblasen ausgegangen werden kann, so wird auch der Stofftransport zur Phasengrenze verdoppelt. In diesem Fall kann ein Faktor 2 für die doppelte Menge ausgeklammert werden. Dies erklärt, dass bei doppelter Eisenkonzentration auch die doppelte Menge Sauerstoff reagieren kann und daher jede Minute die doppelte Menge Natronlauge für die Reaktion benötigt wird. Da der Stofftransport beschleunigt wird, wird während dem Aufsteigen der Luftblasen vermutlich nahezu doppelt so viel Sauerstoff eingetragen als wie bei geringerer Konzentration und daher insgesamt auch fast nur die Hälfte an zudosiertem Sauerstoff für die Reaktion benötigt. Bei insgesamt gleichem Basenvolumen wird die Reaktionsdauer somit halbiert.

Die Domänengrößen des gebildeten Grünen Rosts sind bei geringerer Konzentration größer als bei der höheren Konzentration. Dies kann ebenfalls über den Stofftransport erklärt werden. Bei einer Konzentration von $40\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ wird in der gleichen Zeit die doppelte Menge Eisen oxidiert und somit liegt im Gesamten betrachtet auch eine höhere Konzentration an allen für die Synthese erforderlichen Bausteinen vor. Es kommt somit nicht nur schneller zur kritischen Übersättigung höher, sondern auch während der Synthese ist die Konzentration an Bausteinen höher. Dies bedingt, dass mehr Nuklei gebildet werden. Da bei gleichem Basenendvolumen auch die gleiche Menge an oxidiertem Eisen zur Verfügung steht, findet insgesamt ein geringeres Wachstum statt. Deshalb sind die Domänengrößen des Grünen Rosts bei höherer Ausgangskonzentration kleiner.

4.2.3 Einfluss der Rührgeschwindigkeit

Anhand dieser Experimente wird der Einfluss der Rührgeschwindigkeit auf die Synthese und teilweise auch auf die Domänengröße bzw. Größe der Kristalle von Grünem Rost deutlich. Mit zunehmender Rührgeschwindigkeit steigt der durchschnittliche Basenverbrauch und insgesamt verläuft die Reaktion auch deutlich schneller. Sowohl die durchschnittliche Dosierung von Luft als auch die Gesamtzugabe von Sauerstoff nehmen bei schnellerem Rühren ab. Die gebildeten Domänengrößen sind bei einer Konzentration von $40\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ für alle Rührgeschwindigkeiten nahezu gleich, während diese bei einer Konzentration $20\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ mit zunehmender Rührgeschwindigkeit abnehmen. Aus den TEM- und ESEM-Aufnahmen der bei höherer Konzentration durchgeführten Experimente geht hervor, dass die Partikelgrößen mit zunehmender Rührgeschwindigkeit abnehmen. Allein aus den Domänengrößen ist dies nicht erkennbar, da es sich um Mittelwerte handelt und besonders die bei 550rpm gerührte Probe sehr unterschiedliche Partikelgrößen enthält. Durch das sehr langsame Rühren erfolgt eine

schlechtere Durchmischung der Reaktionslösung. In den übersättigten Bereichen ist die Versorgung mit Bausteinen gewährleistet, so dass sich viele Keime bilden können. Es werden durch die starke Übersättigung ständig neue Keime gebildet und es kommt somit nicht zum starken Wachstum der Kristalle. Dagegen stehen in den Bereichen mit geringerer Konzentration zunächst für die Keimbildung nicht genügend Bausteine zur Verfügung. Gelangen bereits vorhandene Keime in den Bereich mit geringer Konzentration oder kommt es in diesen Bereichen schließlich zur Keimbildung durch ausreichende Übersättigung, so beginnt das Wachstum der Nuklei. Nach Schwertmann und Cornell (2000) ist für das Wachsen der Kristalle eine geringere Übersättigung nötig als für die Keimbildung und daher kommt es in diesen Bereichen vermehrt zum Wachstum von großen Kristallen.

Bereits die Experimente mit Sauerstoffelektrode haben gezeigt, dass durch schnelleres Rühren mehr Sauerstoff in die Reaktionslösung eingetragen wird und somit auch mehr Sauerstoff für die Reaktion zur Verfügung steht. Aus diesem Grund kann in der gleichen Zeit mehr zweiwertiges Eisen oxidiert werden als bei geringerem Eintrag. Durch die höhere Konzentration von dreiwertigem Eisen kommt es schneller zur kritischen Übersättigung und somit auch schneller zur Keimbildung. Da weiterhin mehr Sauerstoff eingetragen wird, ist die Konzentration an dreiwertigem Eisen während der gesamten Synthese höher und daher werden bei schnellem Rühren mehr Kristallisationskeime gebildet und die Reaktionsdauer nimmt bei höherer Rührgeschwindigkeit insgesamt ab. Durch die stärkere Übersättigung kommt es vermehrt zur Keimbildung, während bei geringerer Rührgeschwindigkeit etwas weniger Keime gebildet werden, die dann stärker wachsen können, da für das Wachstum keine so starke Übersättigung wie für die Keimbildung benötigt wird.

4.2.4 Zusammenfassung

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Rührgeschwindigkeit einen starken Einfluss auf die Sauerstoffaufnahmekapazität in Wasser hat. Diese kann von 36,0% bei 750rpm auf 94,7% bei 2200rpm gesteigert werden. Bei konstanter Rührgeschwindigkeit wird mit steigender Luftdosierung prozentual weniger Sauerstoff aufgenommen.

Bei doppelter Eisenkonzentration wird die Sauerstoffeffizienz verdoppelt. Dies bedeutet, dass bei gleicher Luftdosierung zur selben Zeit die doppelte Menge Sauerstoff von der Reaktionslösung aufgenommen wird.

Die Partikelgrößen nehmen mit steigender Konzentration an Eisen(II)sulfat ab. Höhere Rührgeschwindigkeiten bewirken eine geringere Reaktionsdauer und kleinere Domänengrößen.

Einen Vergleich der Ergebnisse mit GR-Synthesen aus anderen Arbeiten gestaltet sich schwierig, da in den verschiedenen Arbeiten jeweils unterschiedliche Syntheseparameter vorliegen.

5 Kinetik Phase 2: Die Bildung von Magnetit

5.1 Experimente zur Phase 2

In der zweiten Phase wurde der hergestellte Grüne Rost bei konstant gehaltenem pH-Wert mit Luftsauerstoff zu Magnetit oxidiert. Während der Reaktion wurde der Basenverbrauch aufgezeichnet. Um den Einfluss des pH-Wertes auf die Reaktionskinetik und die Domänengröße der gebildeten Magnetite zu bestimmen, wurden Experimente bei unterschiedlichen pH-Werten von 7 bis 10 durchgeführt. In weiteren Experimenten wurde bei konstanten pH-Werten, die ebenfalls zwischen 7 und 10 lagen, der Einfluss von zusätzlichem dreiwertigen Eisen auf die Reaktionskinetik und die Domänengrößen von Magnetit untersucht. Dazu wurde nach der ersten Phase dreiwertiges Eisen in Form von Ferrihydrit in das Reaktionsgefäß eingebracht. Zusätzliche Experimente mit unterschiedlichen Mengen Ferrihydrit bei einem pH-Wert von 10 zeigten den Einfluss der zudosierten Eisenmenge auf die Reaktion. Experimente mit unterschiedlicher Luftdosierung wurden bei einem pH-Wert von 10 durchgeführt, um den Einfluss auf die Domänengröße und Reaktionskinetik zu bestimmen. In anderen Experimenten bei pH 10 wurde unterschiedlich schnell gerührt, um die geeignete Rührgeschwindigkeit und deren Einfluss auf die Größe der Magnetite zu bestimmen. Weitere Experimente zeigten den Unterschied zwischen der Oxidation von frisch gefälltem Grünen Rost und von 14h unter Argonatmosphäre gealtertem Grünen Rost. Für alle Röntgenaufnahmen zur Bestimmung der Reaktionsprodukte während der Synthese wurden dem Reaktionsgefäß jeweils ca. 5mL Suspension mit einer Spritze entnommen und filtriert. Anschließend wurden 2mL eines mit Argon gespülten Glycerin-Wassergemischs im Verhältnis 1:1 durch den Filterkuchen gepresst, um die Probe vor Oxidation zu schützen. Der Filterkuchen wurde als Schmierpräparat in einen 0,2mm tiefen Quarzträger eingebracht bzw. auf ein Glasplättchen aufgetragen und anschließend sofort gemessen.

Experimente bei unterschiedlichen pH-Werten

Mit Hilfe dieser Experimente wurde der Einfluss des pH-Wertes auf die Reaktionskinetik und die Domänengröße der Magnetite untersucht. Zunächst wurde Grüner Rost unter Argonatmosphäre bei einer mittleren Rührgeschwindigkeit (1500rpm) und einem pH-Wert von 7 in 250mL einer Lösung mit $20\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Eisen(II)sulfat durch Oxidation mit Luftsauerstoff hergestellt (Phase 1). In der zweiten Phase wurde Grüner Rost unter Argonatmosphäre bei jeweils konstanten pH-Werten von 7 bis 10 durch Zugabe von Luftsauerstoff zu Magnetit umgewandelt. Bei allen Experimenten betrug die Rührgeschwindigkeit 1500rpm bei einer Luftdosierung von $0,08\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, was einer durchschnittlichen Sauerstoffzugabe von $44,97\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ entsprach. Der pH-Wert wurde für beide Phasen durch Zugabe von Natronlauge mit einer Konzentration von $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ eingestellt und während dem jeweiligen Versuch konstant gehalten. Zu Beginn, nach 15h, 18h, 24h und 46h bzw. bei pH 7 nur zu Beginn und nach 46h wurden Röntgenaufnahmen von den Reaktionsprodukten erstellt.

Experimente bei unterschiedlichen pH-Werten mit Ferrihydrit

In diesen Experimenten wurde der Einfluss von zusätzlichem dreiwertigen Eisen auf die Umwandlung von Grünem Rost zu Magnetit bei konstanten pH-Werten, die zwischen 7 und 10 lagen, untersucht. Bereitgestellt wurde das Eisen durch 2-Linien Ferrihydrit, der nach der Synthese von Grünem Rost zugegeben wurde. Nach Jambor und Dutrizac (1998) verliert gealterter Ferrihydrit, durch das Wachstum der Teilchen, an reaktiver Oberfläche. Aus diesem Grund wurde für die Experimente frisch gefällter, sehr reaktiver Ferrihydrit, welcher aus nur wenigen Nanometern großen Teilchen bestand, verwendet. Um die Bildung von Agglomeraten zu verhindern, wurde der eingesetzte Ferrihydrit auch nicht getrocknet, sondern als Suspension zugegeben. Unter starkem Rühren erfolgte die Synthese von Ferrihydrit. In 500mL einer Lösung mit $0,2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Eisen(III)nitrat wurden ungefähr 330mL Kalilauge mit einer Konzentration von $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ zugegeben, bis der pH-Wert zwischen 7 und 8 lag. Nach 6-8 Waschzyklen, die aus Zentrifugieren mit anschließendem Aufschlännen in vollentsalztem Wasser bestanden, wurde der Niederschlag in einen Messkolben gegeben und mit vollentsalztem Wasser auf 200mL aufgefüllt. Von der gut durchmischten Suspension wurden 20mL, was einer Menge von ca. 1g Ferrihydrit entsprach, entnommen und 20min unter Luftausschluss mit Argon gespült. Mit einer Spritze wurde die Suspension in das Reaktionsgefäß mit Grünem Rost überführt. Grüner Rost wurde wie bei den zuvor beschriebenen Experimenten hergestellt und anschließend bei einer Luftdosierung von $0,08\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ($44,97\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$) und mittlerer Rührgeschwindigkeit (1500rpm) zu Magnetit umgewandelt. Um den pH-Wert einzustellen und während der Synthese konstant zu halten, wurde wie in den vorherigen Experimenten Natronlauge mit einer Konzentration von $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ verwendet. Der Reaktionsverlauf wurde über den Basenverbrauch und röntgenographisch beobachtet.

Experimente mit unterschiedlichen Mengen Ferrihydrit

Um den Einfluss der eingesetzten Menge von zusätzlichem dreiwertigen Eisen auf die Reaktionskinetik und die Domänengröße von Magnetit in Phase 2 zu ermitteln, wurden weitere Experimente mit Ferrihydrit bei einem pH-Wert von 10 und bei mittlerer Rührgeschwindigkeit (1500rpm) durchgeführt. Dabei war der Versuchsansatz nahezu gleich, wie für die bereits beschriebenen Oxidationsreihen bei unterschiedlichen pH-Werten mit Ferrihydrit. Neben 1,0g Ferrihydrit wurden für diese Experimente außerdem 0,5g, 0,8g, 2,5g und 3,5g Ferrihydrit eingesetzt.

Experimente bei unterschiedlichen Rührgeschwindigkeiten

Mit Hilfe dieser Experimente wurde der Einfluss der Rührgeschwindigkeit auf die Größe bzw. auf die Größenverteilung der Magnetitkristalle untersucht. Diese Experimente wurden bei einem pH-Wert von 10 und bei einer Luftdosierung von $0,08\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ($44,97\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$) durchgeführt. Zwischen 750rpm bis 2200rpm wurde die Rührgeschwindigkeit variiert. Die Herstellung von Grünem Rost erfolgte wie bereits beschrieben. In zusätzlichen Experimenten wurde

zum Vergleich die Aufnahme von Sauerstoff bei einer Dosierung von $44,97 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ in 250mL Wasser mit einer Sauerstoffelektrode unter Argonatmosphäre gemessen. Dabei wurden wie auch bei den Magnetitsynthesen verschiedene Rührgeschwindigkeiten eingestellt.

Experimente bei unterschiedlicher Luftdosierung

Der Einfluss der Luftdosierung auf die Reaktionskinetik und die Größe der Magnetite wurde mit diesen Experimenten untersucht. Grüner Rost wurde dabei wie bereits beschrieben hergestellt. Für die zweite Phase wurde ein pH-Wert von 10 und eine mittlere Rührgeschwindigkeit (1500rpm) gewählt. Die Luftdosierung wurde bei den verschiedenen Experimenten variiert. Zum Vergleich wurde ebenfalls die Aufnahme von Sauerstoff in 250mL vollentsalztes Wasser mit einer Sauerstoffelektrode unter Argonatmosphäre bei unterschiedlicher Luftdosierung und mittlerer Rührgeschwindigkeit gemessen.

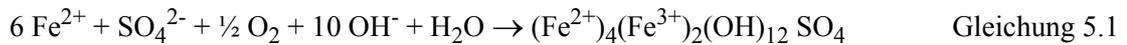
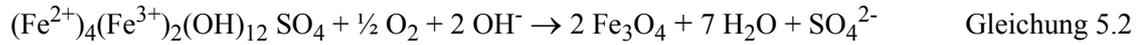
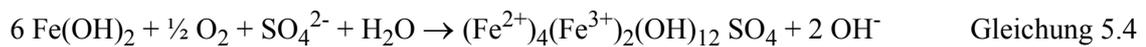
Experimente mit frisch gefülltem und gealtertem Grünen Rost

In diesen Experimenten wurde der Unterschied in der Reaktionskinetik und der Domänengröße von Magnetit bei der Oxidation von gealtertem und nicht gealtertem Grünen Rost zu Magnetit untersucht. Für die Versuche wurde der bereits beschriebene Ansatz für die Oxidationsreihe bei einem pH-Wert von 10 gewählt. Eine Suspension mit Grünem Rost wurde sofort weiter zu Magnetit oxidiert, während die andere Probe vor der Weiteroxidation 14h unter Argonatmosphäre stand, ohne dabei gerührt zu werden.

5.2 Ergebnisse für Phase 2

5.2.1 Experimente bei unterschiedlichen pH-Werten

Abbildung 5.1 zeigt für die unterschiedlichen pH-Werte den Verlauf des Basenverbrauchs während der Experimente. Der Basenverbrauch in der ersten Stunde war bei pH 7 am geringsten und nahm mit steigendem pH-Wert immer mehr zu. Die Experimente für pH 9 und pH 10 zeigten einen sehr ähnlichen Kurvenverlauf, während der Verlauf bei pH 7 und bei pH 8 etwas abwich. In Abbildung 5.2 wurde die Veränderung der Domänengröße für die unterschiedlichen pH-Werte dargestellt. Stellvertretend wurde für Grünen Rost (GR) der Reflex (001) und für Magnetit (Mt) der Reflex (311) gewählt. Einen Vergleich der Domänengrößen der gebildeten Magnetite zeigt Abbildung 5.3. Zwischen ca. $18-28^\circ 2\theta$ zeigten manche XRD-Messungen einen Buckel, der auf einen etwas höheren Glyceringehalt der jeweiligen Probe zurückzuführen war. Der Verbrauch von Natronlauge und Sauerstoff, sowie der tatsächliche Sauerstoffbedarf, wurde entsprechend der im Experiment verbrauchten Natronlauge an Hand der Gleichungen 5.1 bis 5.5 berechnet.

Bildung von Grünem Rost:**Bildung von Magnetit:****Bildung von Goethit:****Bildung von Grünem Rost aus $\text{Fe}(\text{OH})_2$** 

Zur vollständigen Umsetzung der eingesetzten Menge von 5mmol Fe^{2+} werden insgesamt bei der Magnetitbildung 0,834mmol O_2 und 10mmol NaOH benötigt, während für die Goethitbildung 1,250mmol O_2 und 10mmol NaOH benötigt werden. Bis zum Reaktionsende belief sich der Natronlaugeverbrauch in beiden Phasen bei pH 7 auf 9,756mmol, bei pH 8 auf 9,566mmol, bei pH 9 auf 9,323mmol und bei pH 10 auf 9,584mmol. Die Reaktion kann insgesamt auch folgendermaßen formuliert werden:



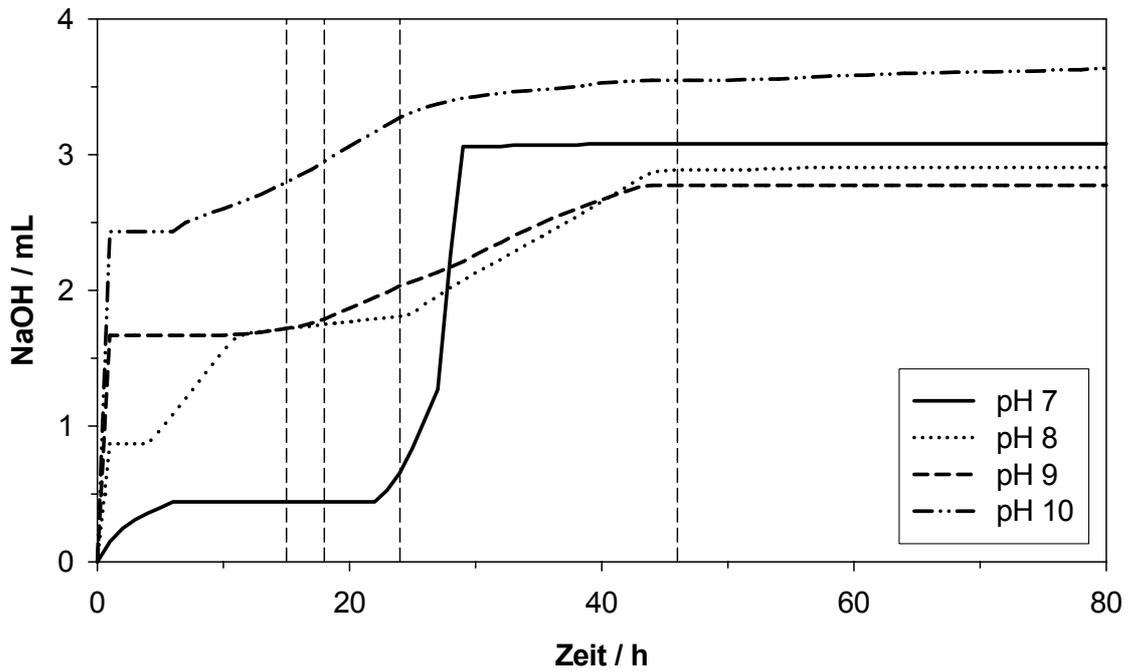


Abbildung 5.1 Zeitlicher Verlauf des Basenverbrauchs in Phase 2 bei unterschiedlichen pH-Werten; die Zeitpunkte der Probenahme für die Röntgenaufnahmen sind als gestrichelte Linien parallel zur y-Achse eingetragen; $c(\text{NaOH})=1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

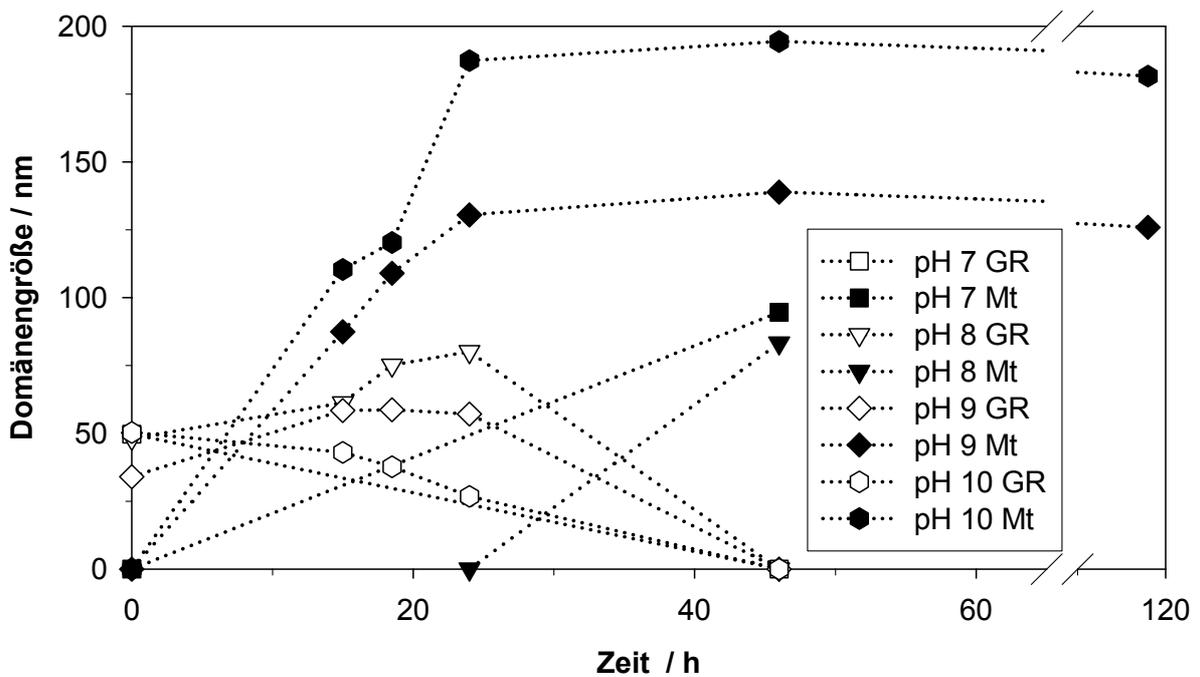


Abbildung 5.2 Vergleich der zeitlichen Veränderung der Domänengrößen bei unterschiedlichen pH-Werten für Grünen Rost (GR) und Magnetit (Mt); als Reflexe wurden GR (001) und Mt (311) gewählt

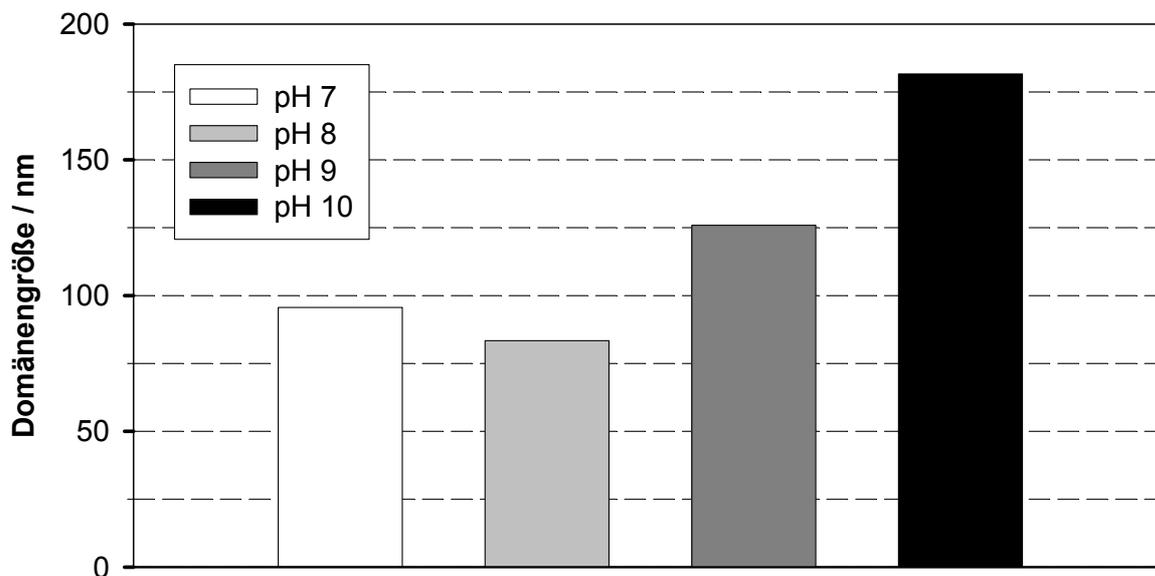


Abbildung 5.3 Vergleich der Domänengrößen von Magnetit nach vollständiger Umwandlung des Grünen Rosts bei unterschiedlichen pH-Werten

Oxidationsreihe bei pH 7

Nach Abschluss der ersten Phase wurde der pH-Wert für Phase 2 weiterhin auf 7 gehalten. Daher war keine Base zur Einstellung des pH-Wertes nötig. Bei einer Zugabe von $44,97 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$ Sauerstoff betrug die durchschnittliche NaOH-Zugabe in den ersten 6 Stunden $0,074 \text{mL} \cdot \text{h}^{-1}$. Abbildung 5.4 kann entnommen werden, dass das erste Plateau zwischen 6h und 22h lag. Im Zeitraum von 22h bis 29h wurden $0,374 \text{mL}$ NaOH pro Stunde zugegeben. Von 29h bis 39h betrug die Dosierung im Mittel nur noch $0,02 \text{mL}$ NaOH pro Stunde. Die durchschnittliche Domänengröße der Magnetite lag bei 96nm und war somit kleiner als die bei pH 9 und pH 10. Das Diffraktogramm (Abbildung 5.5) zeigt, dass nach 46h kein Grüner Rost mehr vorhanden war. Neben Magnetit ist auch eine größere Menge Goethit entstanden, was auch aus der TEM-Aufnahme (Abbildung 5.6) hervorgeht. In guter Übereinstimmung sind die in den TEM-Aufnahmen beobachteten Kristallitgrößen für Magnetit und die berechneten Domänengrößen. Tabelle 5.1 zeigt den durchschnittlichen Verbrauch und den Gesamtverbrauch an NaOH in den entsprechenden Zeitfenstern. Zusätzlich sind die Domänengrößen in Tabelle 5.2 dargestellt. Tabelle 9.1 (Anhang B) zeigt den Sauerstoffbedarf während der Synthese und die tatsächliche Zugabe an Sauerstoff. Da sich der Sauerstoffbedarf und Basenverbrauch während der Magnetitbildung (Gleichung 5.2) und während der GR-Synthese (Gleichung 5.1) voneinander unterscheiden, wurde bis zum Erreichen des ersten Plateaus mit dem Bedarf während der GR-Synthese und nach dem ersten Plateau mit dem Bedarf bei der Magnetitsynthese gerechnet. Vergleicht man den aus der Basenzugabe berechneten Sauerstoffbedarf während der Magnetitbildung mit der tatsächlichen Sauerstoffzugabe, so stimmen diese Werte nicht ganz

miteinander überein. Bei einer Basenzugabe von 2,618mL würden 0,655mmol Sauerstoff für die Umsetzung von Grünem Rost zu Magnetit nach Gleichung 5.2 benötigt. Die tatsächliche Sauerstoffzugabe belief sich aber nur auf 0,315mmol und lag somit deutlich unter dem benötigten Anteil.

Tabelle 5.1 Verbrauch von Natronlauge während Phase 2 bei pH 7; $c(\text{NaOH})=1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Zeit in h	NaOH in mL (gesamt)	NaOH in mL (durchschnittlich)
0-6	0,442	0,074
6-22	0,442	0
22-29	3,060	0,374
29-39	3,080	0,002
39-118	3,080	0

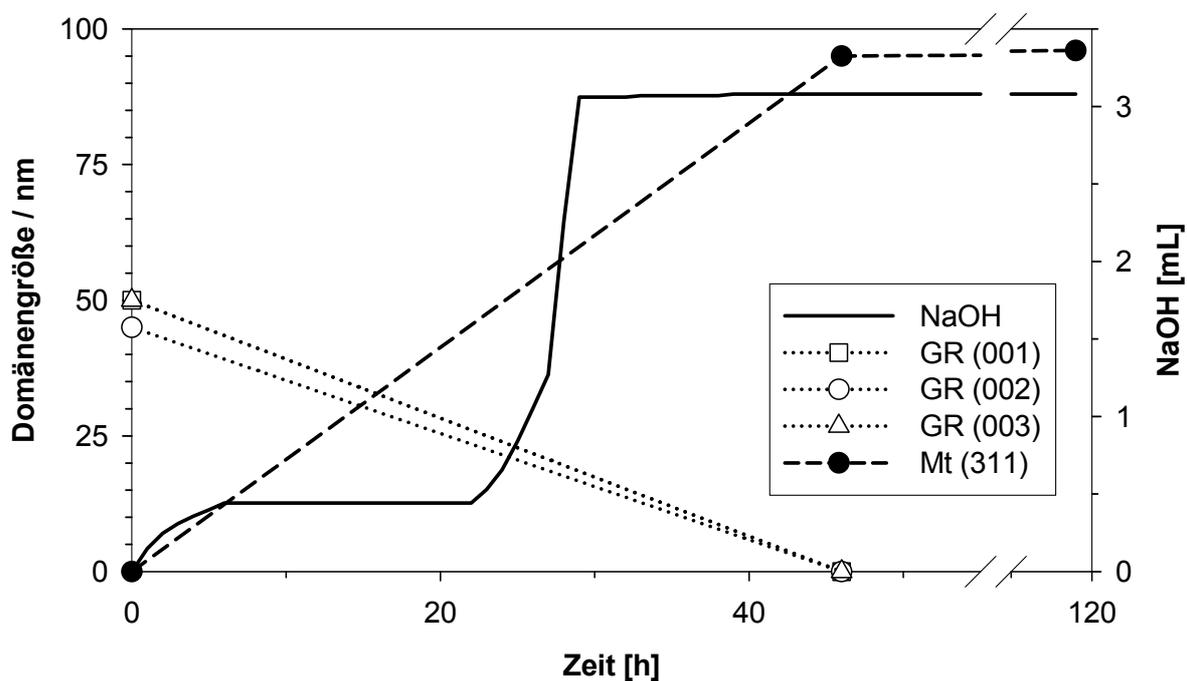
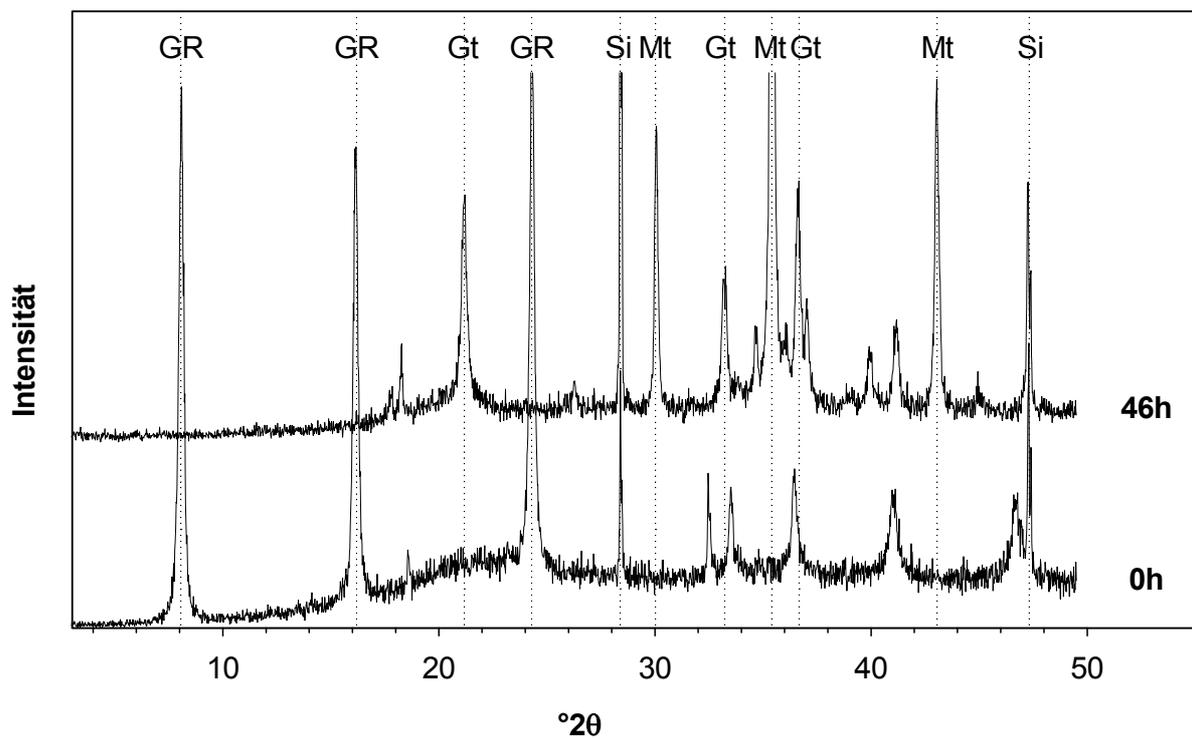


Abbildung 5.4 Vergleich des NaOH-Verbrauchs und der Veränderung der Domänengrößen für die Reflexe (001), (002), (003) bei Grünem Rost (GR) und für (311) bei Magnetit (Mt) bei pH 7; $c(\text{NaOH})=1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Tabelle 5.2 Veränderung der Domänengrößen der Kristalle während Phase 2 bei pH 7

Zeit in h	Domänengröße in nm			
	GR (001)	GR (002)	GR (003)	Mt (311)
0	50	45	50	0
46	0	0	0	95
118	0	0	0	96

**Abbildung 5.5** Röntgendiffraktogramme der Reaktionsprodukte in Phase 2 bei pH 7 nach 0h und 46h; Legende: Grüner Rost (GR), Magnetit (Mt), Goethit (Gt) und Silizium (Si) als Standard zugegeben; zur deutlicheren Darstellung wurden nur die Hauptpeaks gekennzeichnet; Strahlung: CuK α

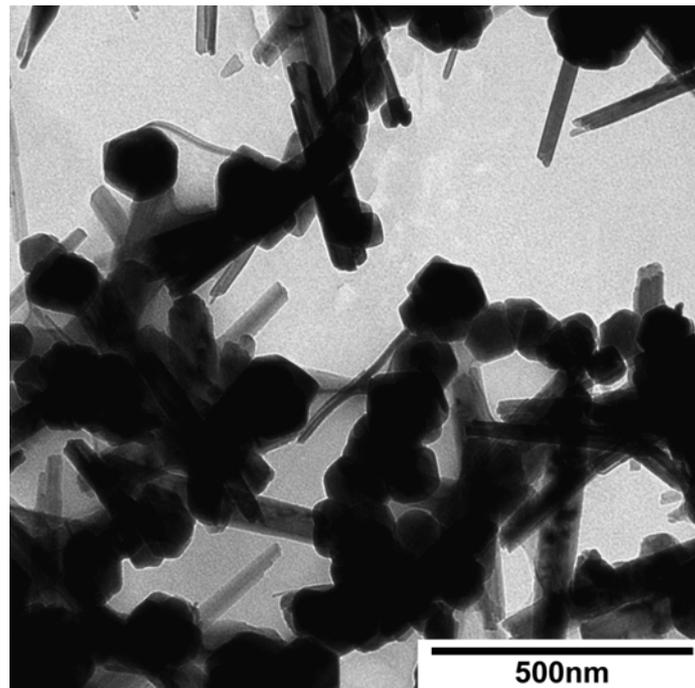


Abbildung 5.6 TEM-Aufnahme der Reaktionsprodukte Magnetit und Goethit (Nadeln) für die Oxidationsreihe bei pH 7

Oxidationsreihe bei pH 8

Für die Einstellung des pH-Wertes wurden $0,25\mu\text{L}$ NaOH benötigt. Die Abbildung 5.7 zeigt, dass es während dem Experiment zu drei Plateaubildungen kam. Ein kurzes Plateau wurde bereits nach 1h bei einer Zugabe von $0,87\text{mL}$ NaOH erreicht (Tabelle 5.4). Zwischen 1h und 4h wurde keine Base mehr dosiert. Von 4h bis 13h wurde weiter NaOH mit $0,092\text{mL}$ pro Stunde dosiert. Im Zeitraum von 13h bis 26h wurde eine Art Plateau mit einer langsamen durchschnittlichen Dosierung von $0,017\text{mL}\cdot\text{h}^{-1}$ erreicht. Zwischen 26h und 44h lag der stündliche Verbrauch an Natronlauge bei $0,054\text{mL}$ und bis 56h wurde mit einem stündlichen Verbrauch von $0,003\text{mL}$ nahezu keine Base mehr dosiert. Nach 56h wurde keine Natronlauge mehr dosiert. Wie die Röntgendiffraktogramme (Abbildung 5.8) zeigen, fand die Magnetitbildung im Zeitraum zwischen 24h und 46h statt. Nach 46h war kein GR mehr vorhanden. Die im TEM (Abbildung 5.9) beobachteten Kristallitgrößen von Magnetit und die berechneten durchschnittlichen Domänengrößen von 85nm sind in guter Übereinstimmung miteinander. Tabelle 9.2 (Anhang B) zeigt den Sauerstoffbedarf während der Synthese und die tatsächliche Zugabe an Sauerstoff. Dabei wurde bis zum Erreichen des zweiten Plateaus mit dem Bedarf während der Bildung von Grünem Rost (Gleichung 5.1) gerechnet und anschließend mit dem Bedarf während der Magnetitbildung (Gleichung 5.2). In allen Bereichen war die Sauerstoffzugabe ausreichend.

Tabelle 5.3 Verbrauch von Natronlauge während Phase 2 bei pH 8; $c(\text{NaOH})=1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Zeit in h	NaOH in mL (gesamt)	NaOH in mL (durchschnittlich)
0-1	0,870	0,870
1-4	0,870	0
4-13	1,696	0,092
13-26	1,902	0,017
26-44	2,870	0,054
44-56	2,906	0,003
56-118	2,906	0

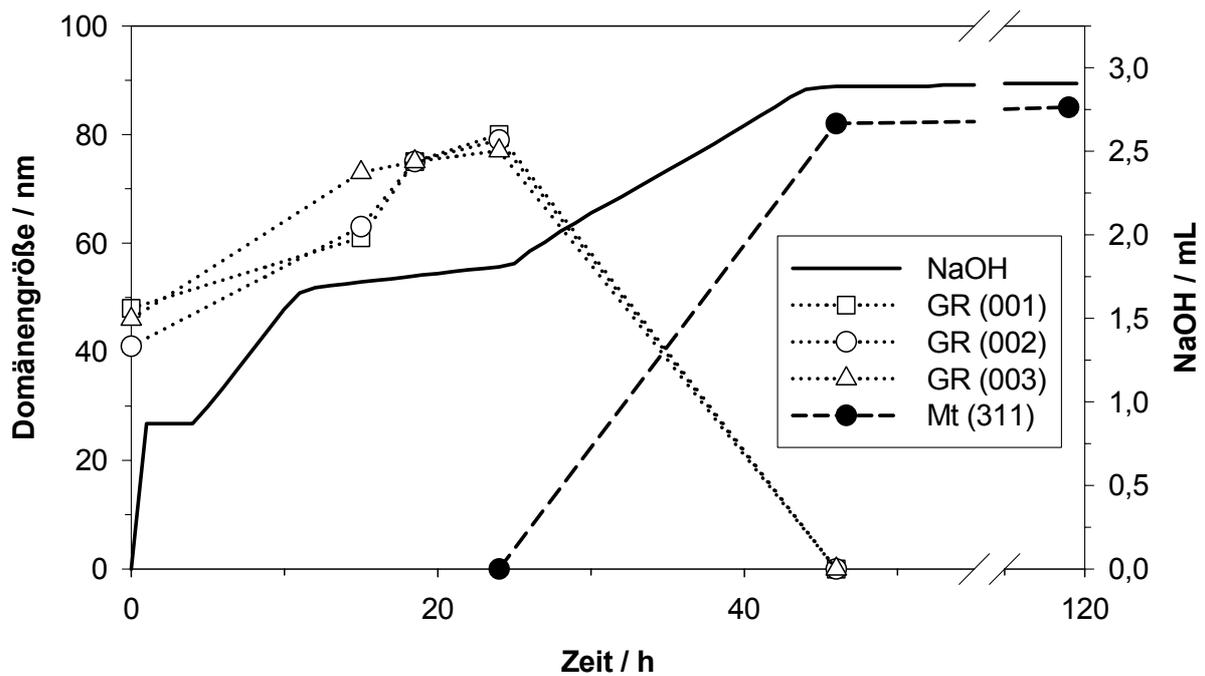
**Abbildung 5.7** Vergleich des NaOH-Verbrauchs und der Veränderung der Domänengrößen für die Reflexe (001), (002), (003) bei Grünem Rost (GR) und für (311) bei Magnetit (Mt) bei pH 8; $c(\text{NaOH})=1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Tabelle 5.4 Veränderung der Domänengrößen der Kristalle während Phase 2 bei pH 8

Zeit in h	Domänengröße in nm			
	GR (001)	GR (002)	GR (003)	Mt (311)
0	48	41	46	0
15	61	63	73	0
18	75	75	75	0
24	80	79	77	0
46	0	0	0	83
118	0	0	0	85

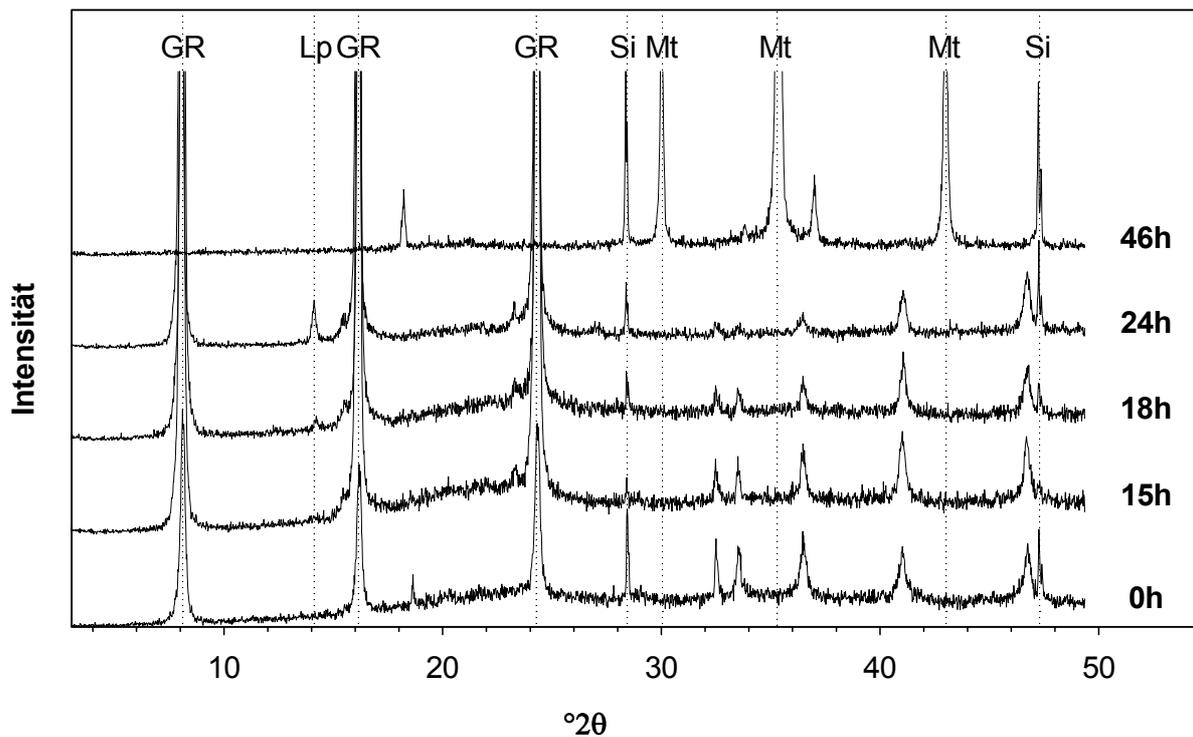


Abbildung 5.8 Röntgendiffraktogramme der Reaktionsprodukte in Phase 2 bei pH 8 nach 0h, 15h, 18h, 24h und 46h; Legende: Grüner Rost (GR), Magnetit (Mt), Lepidokrokit (Lp) und Silizium (Si) als Standard zugegeben; zur deutlicheren Darstellung wurden nur die Hauptpeaks gekennzeichnet; Strahlung: $\text{CuK}\alpha$

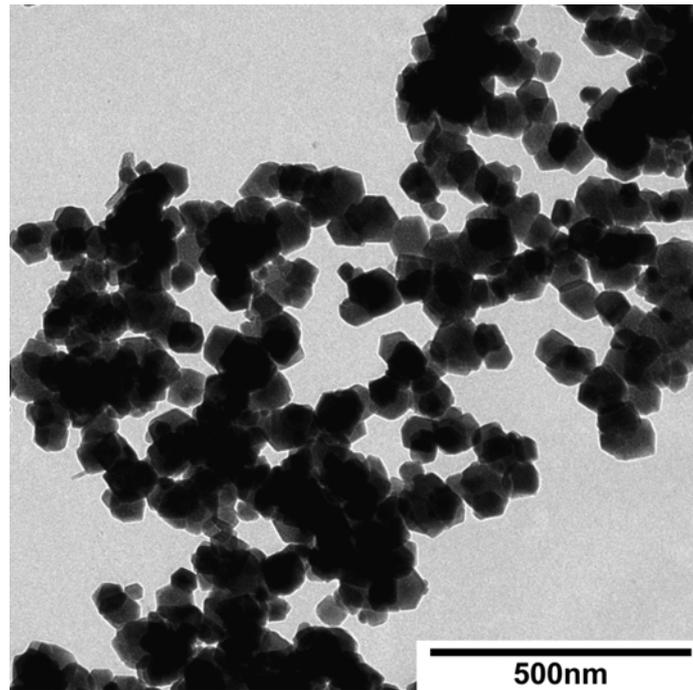


Abbildung 5.9 TEM-Aufnahme von Magnetit und geringen Mengen Goethit (feine Nadeln) für die Oxidationsreihe bei pH 8

Oxidationsreihe bei pH 9

Im Anschluss an Phase 1 wurden zur Einstellung des pH-Wertes $2,5\mu\text{L}$ NaOH verbraucht. Das erste Plateau wurde bereits nach 1h erreicht. Dabei wurden $1,668\text{mL}$ Natronlauge zugegeben (Tabelle 5.5). Erneut wurde im Zeitraum von 10h bis 16h Base mit einer mittleren Geschwindigkeit von $0,011\text{mL}\cdot\text{h}^{-1}$ dosiert und von 16h bis 44h mit $0,037\text{mL}\cdot\text{h}^{-1}$ dosiert. Nach 44h wurde keine NaOH mehr zugegeben. Aus den Messungen ging hervor, dass sich die Domänen von Grünem Rost auch noch während der Magnetitbildung vergrößert hatten (Tabelle 5.6, Abbildung 5.10). Wie bei pH 7 und pH 8 war auch bei diesem Experiment nach 46h kein Grüner Rost mehr vorhanden. Wiederum hat sich gezeigt, dass die mit der Scherrergleichung bestimmte Domänengröße von 126nm für Magnetit in guter Übereinstimmung mit den im TEM (Abbildung 5.12) beobachteten Kristallitgrößen sind. In Tabelle 9.3 (Anhang B) ist der Sauerstoffbedarf während der Synthese und die tatsächliche Zugabe an Sauerstoff wiedergegeben. Bis zum ersten Plateau wurde mit dem Bedarf während der GR-Synthese (Gleichung 5.1) gerechnet und anschließend mit dem Bedarf während der Magnetitbildung (Gleichung 5.2). Nach dieser Berechnung wurde im Bereich der ersten Steigung nicht ausreichend Sauerstoff zugegeben. Es wurden lediglich $0,045\text{mmol}$ zugegeben, aber $0,083\text{mmol}$ benötigt.

Tabelle 5.5 Verbrauch von Natronlauge während Phase 2 bei pH 9; $c(\text{NaOH})=1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Zeit in h	NaOH in mL (gesamt)	NaOH in mL (durchschnittlich)
0-1	1,668	1,668
1-10	1,668	0
10-16	1,734	0,011
16-44	2,774	0,037
117	2,774	0

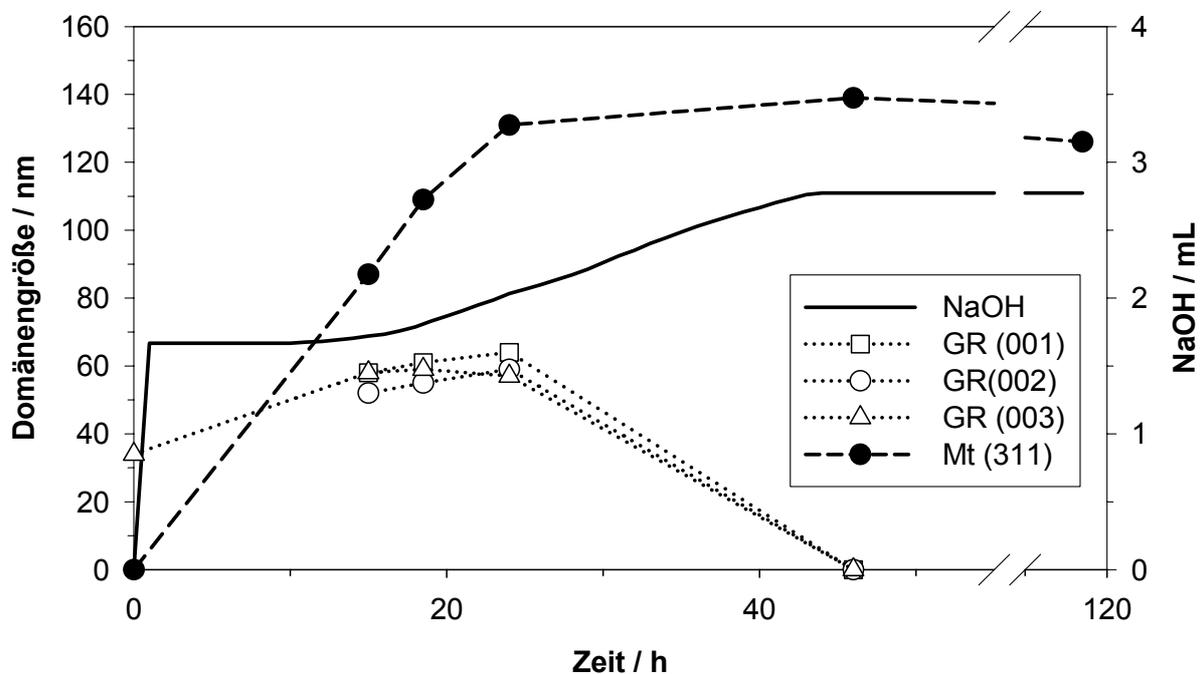
**Abbildung 5.10** Vergleich des NaOH-Verbrauchs und der Veränderung der Domänengrößen für die Reflexe (001), (002), (003) bei Grünem Rost (GR) und für (311) bei Magnetit (Mt) bei pH 9; $c(\text{NaOH})=1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Tabelle 5.6 Veränderung der Domänengrößen der Kristalle während Phase 2 bei pH 9

Zeit in h	Domänengröße in nm			
	GR (001)	GR (002)	GR (003)	Mt (311)
0	-	-	34	0
15	58	52	58	87
18	61	55	59	109
24	64	59	57	131
46	0	0	0	139
118	0	0	0	126

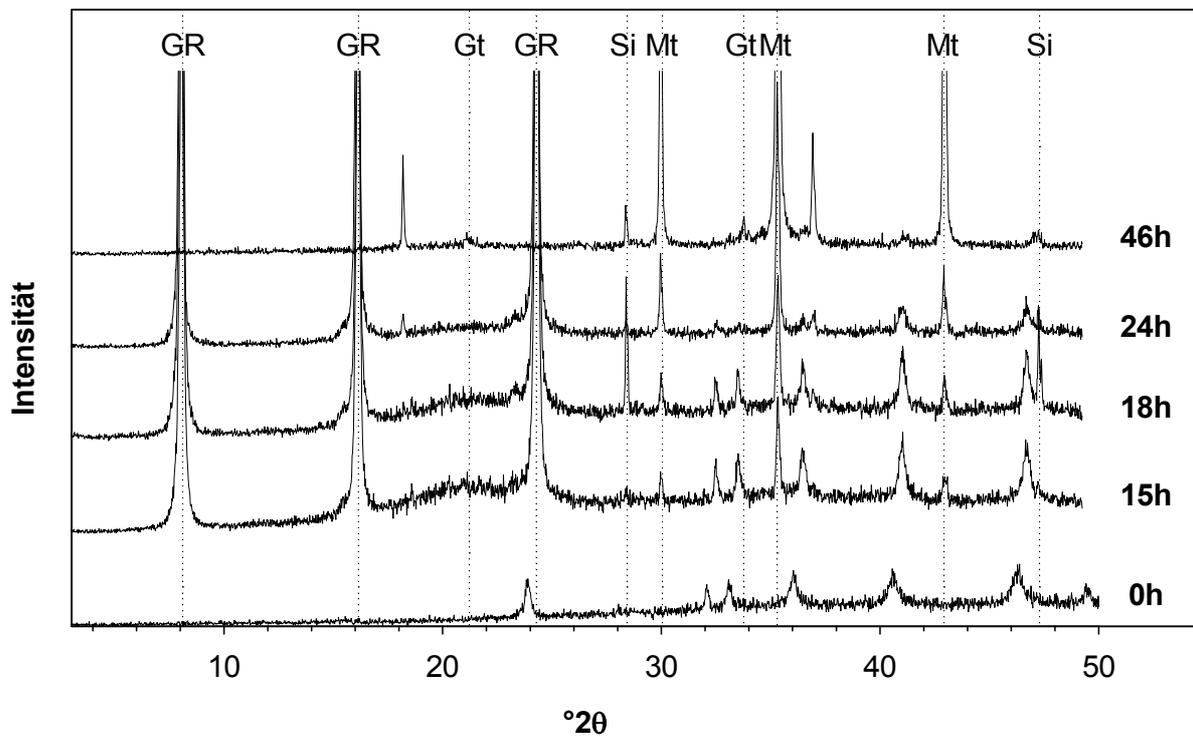


Abbildung 5.11 Röntgendiffraktogramme der Reaktionsprodukte in Phase 2 bei pH 9 nach 0h, 15h, 18h, 24h und 46h; Legende: Grüner Rost (GR), Magnetit (Mt), Goethit (Gt) und Silizium (Si) als Standard zugegeben; zur deutlicheren Darstellung wurden nur die Hauptpeaks gekennzeichnet; Strahlung: $\text{CuK}\alpha$

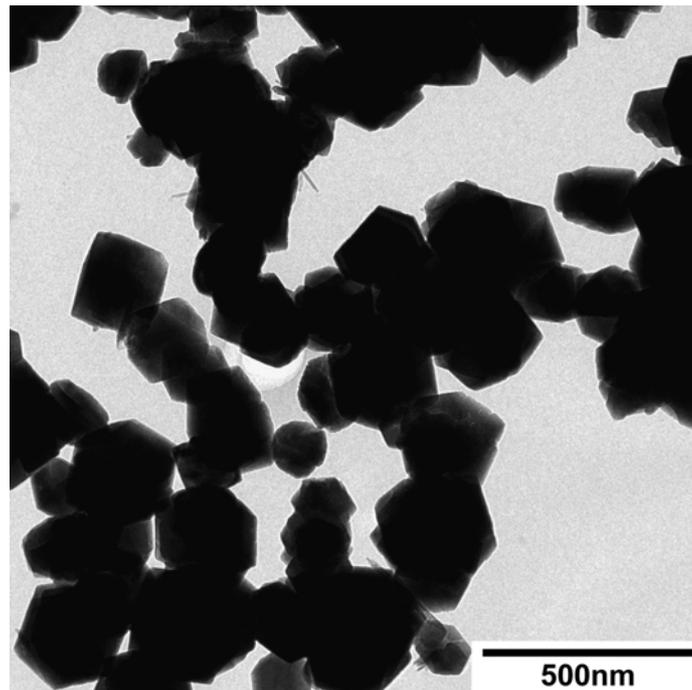


Abbildung 5.12 TEM-Aufnahme von Magnetit und geringen Mengen Goethit (feine Nadeln) für die Oxidationsreihe bei pH 9

Oxidationsreihe bei pH 10

Um den pH-Wert von 7 auf 10 zu erhöhen, wurden 25 μL NaOH benötigt. Innerhalb der ersten Stunde wurden 2,407 mL NaOH für die Reaktion verbraucht (Tabelle 5.7). Im Zeitraum von 1h bis 6h erfolgte keine Zugabe von Natronlauge. Von 6h bis 27h wurden durchschnittlich 0,045 mL pro Stunde dosiert. Im Zeitraum von 27h bis 44h lag die mittlere Dosierung nur noch bei 0,010 mL pro Stunde. Obwohl im Diffraktogramm von 46h (Abbildung 5.14) kein Grüner Rost mehr vorhanden war, wurden von 44h bis 117h noch 0,003 mL stündlich dosiert. Die Magnetite hatten eine durchschnittliche Domänengröße von 182 nm, was in guter Übereinstimmung mit den im TEM beobachteten Kristallitgrößen war (Abbildung 5.15). Den Sauerstoffbedarf während der Synthese und die tatsächliche Zugabe an Sauerstoff zeigt Tabelle 9.4 (Anhang B). Bis zum ersten Plateau wurde mit dem Bedarf während der GR-Synthese (Gleichung 5.1) gerechnet und anschließend mit dem Bedarf während der Magnetitbildung (Gleichung 5.2). Auch bei dieser Synthese überstieg der berechnete Sauerstoffbedarf von 0,120 mmol während der ersten Steigung die Zugabemenge von 0,045 mmol.

Tabelle 5.7 Verbrauch von Natronlauge während Phase 2 bei pH 10; $c(\text{NaOH})=1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Zeit in h	NaOH in mL (gesamt)	NaOH in mL (durchschnittlich)
0-1	2,432	2,432
1-6	2,432	0
6-27	3,374	0,045
27-44	3,548	0,010
44-50	3,548	0
50-117	3,724	0,0026

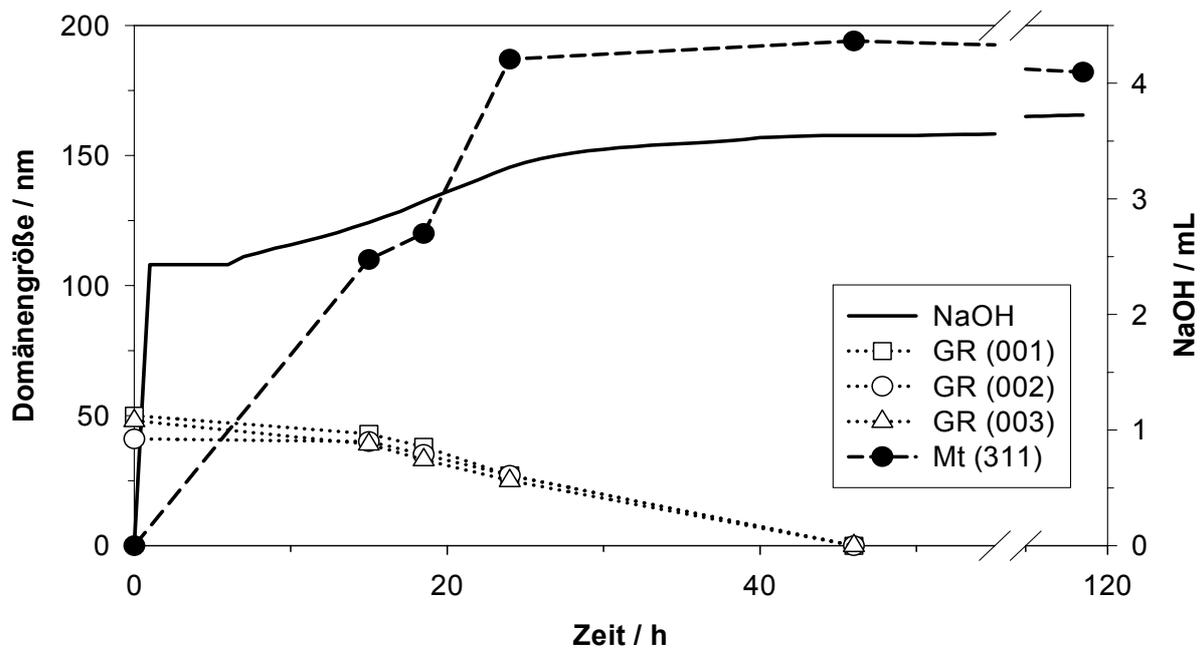
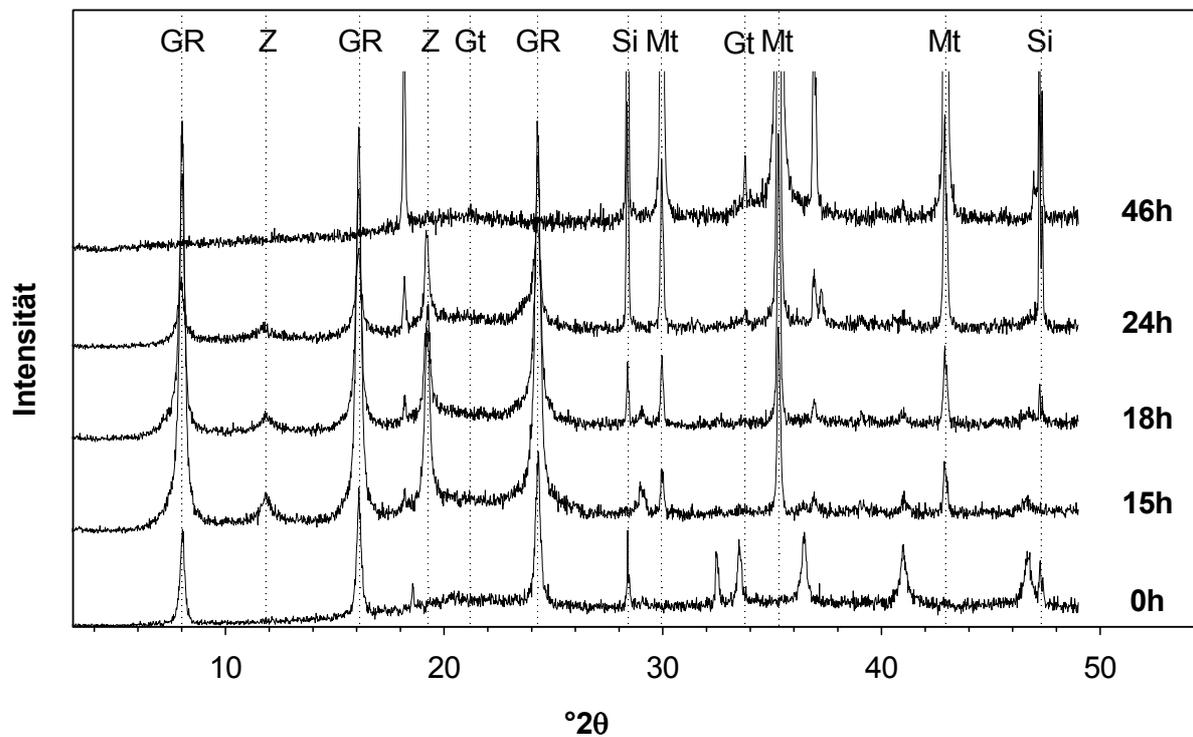
**Abbildung 5.13** Vergleich des NaOH-Verbrauchs und der Veränderung der Domänengrößen für die Reflexe (001), (002), (003) bei Grünem Rost (GR) und für (311) bei Magnetit (Mt) bei pH 10; $c(\text{NaOH})=1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Tabelle 5.8 Veränderung der Domänengrößen der Kristalle während Phase 2 bei pH 10

Zeit in h	Domänengröße in nm			
	GR (001)	GR (002)	GR (003)	Mt (311)
0	50	41	48	0
15	43	40	39	110
18	38	35	33	120
24	27	27	25	187
46	0	0	0	194
117	0	0	0	182

**Abbildung 5.14** Röntgendiffraktogramme der Reaktionsprodukte in Phase 2 bei pH 10 nach 0h, 15h, 18h, 24h und 46h; Legende: Grüner Rost (GR), Magnetit (Mt), Zwischenphase (Z) und Silizium (Si) als Standard zugegeben; zur deutlicheren Darstellung wurden nur die Hauptpeaks gekennzeichnet; Strahlung: $\text{CuK}\alpha$

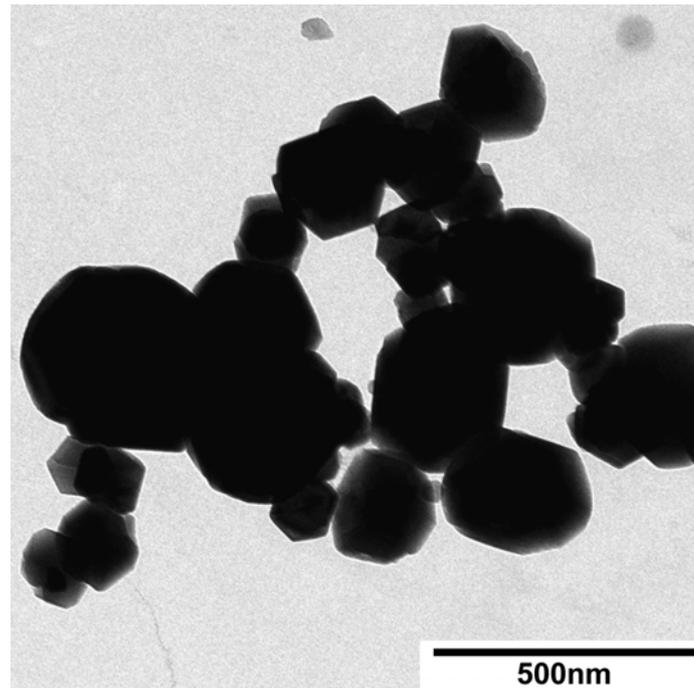


Abbildung 5.15 TEM-Aufnahme von Magnetit für die Oxidationsreihe bei pH 10

5.2.2 Experimente bei unterschiedlichen pH-Werten mit Ferrihydrit

In Abbildung 5.16 ist der Basenverbrauch bei den verschiedenen pH-Werten dargestellt. Die Kurven von pH 8, pH 9 und pH 10 zeigten einen sehr ähnlichen Verlauf. Mit steigendem pH-Wert erhöhte sich auch der Verbrauch von Natronlauge, wobei die Kurven für pH 9 und pH 10 nahezu identisch verliefen. Ein anderes Verhalten zeigte das Experiment bei pH 7. Hier kam es zur Bildung von drei Plateaus und insgesamt wurde weniger Base verbraucht. Ein Vergleich der Veränderung der Domänengrößen von Grünem Rost (001) und Magnetit (311) ist in Abbildung 5.17 gegeben.

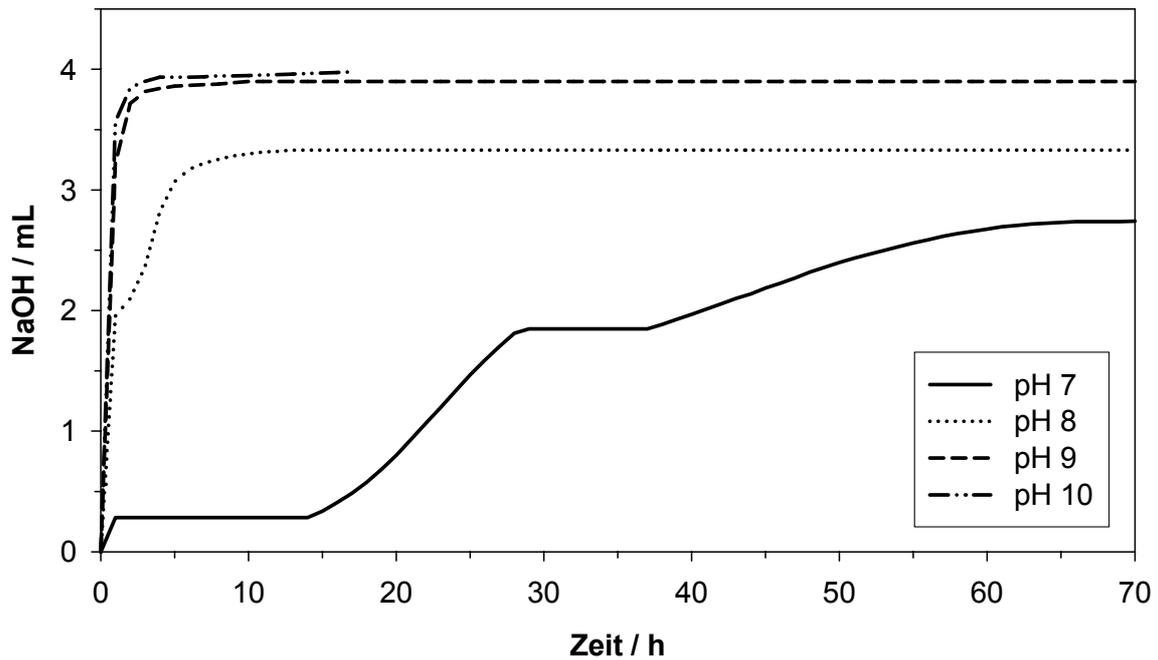


Abbildung 5.16 Zeitlicher Verlauf des Basenverbrauchs bei unterschiedlichen pH-Werten mit 1g Ferrihydrit; $c(\text{NaOH})=1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

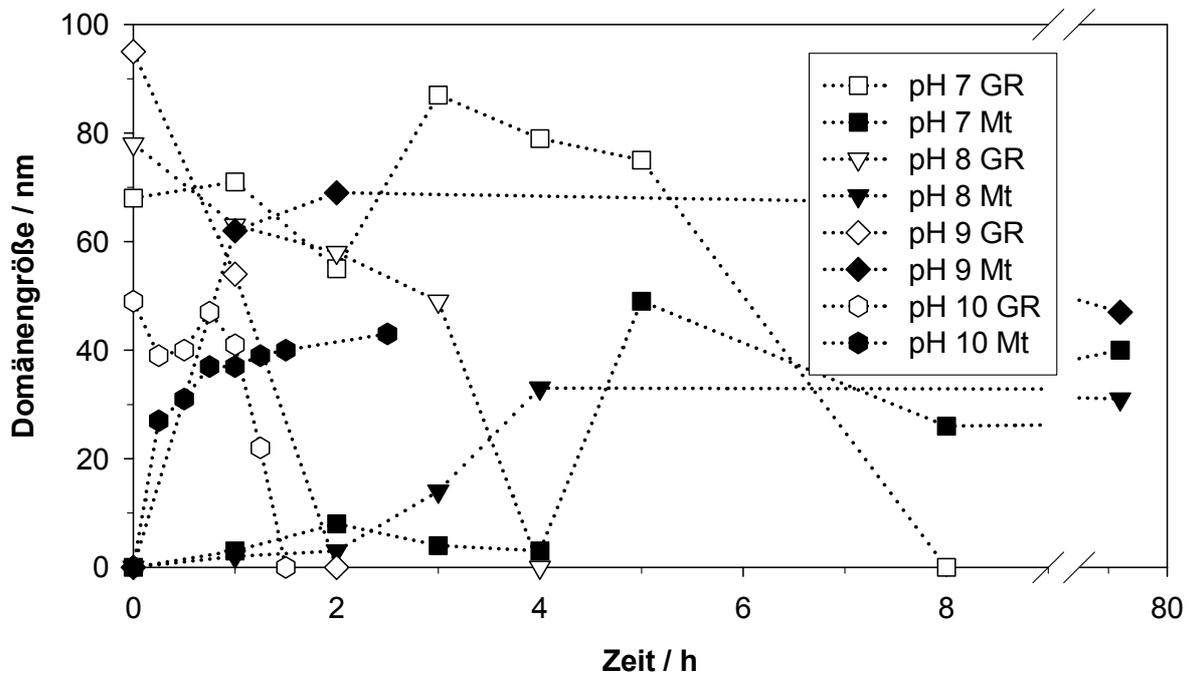


Abbildung 5.17 Vergleich der zeitlichen Veränderung der Domänengrößen bei unterschiedlichen pH-Werten und Zugabe von 1g Ferrihydrit für Grünen Rost (GR) und Magnetit (Mt); als Reflexe wurden GR (001) und Mt (311) gewählt

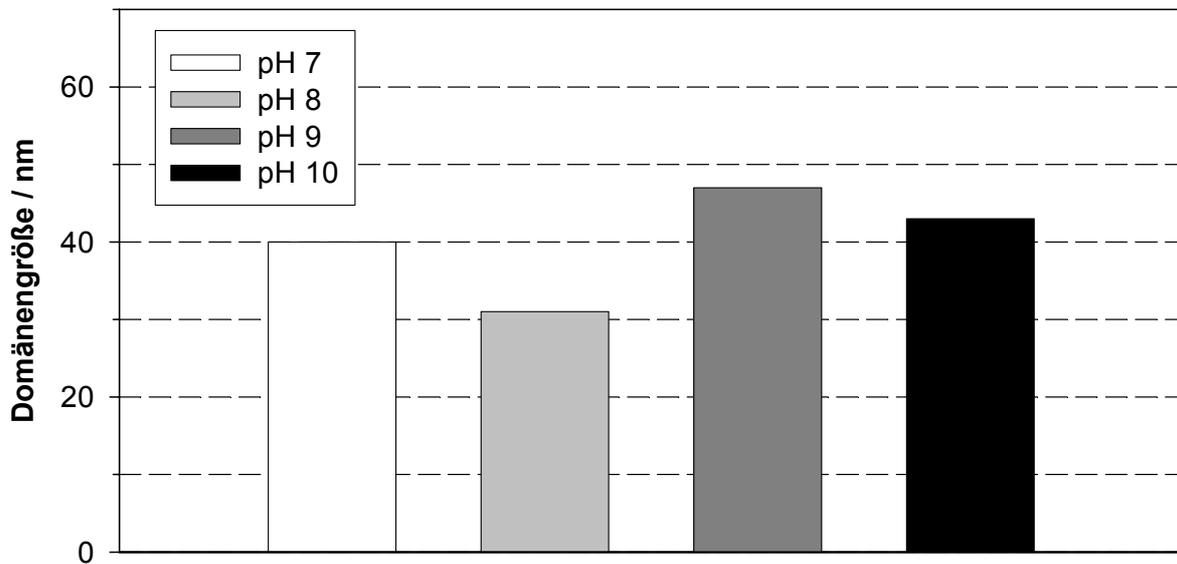


Abbildung 5.18 Vergleich der Domänengrößen von Magnetit bei unterschiedlichen pH-Werten und Zugabe von 1g Ferrihydrit

Oxidationsreihe bei pH 7 mit Ferrihydrit

Während der ersten Stunde wurden 0,284mL Natronlauge zugegeben (Tabelle 5.9). Im Zeitraum von 1h bis 14h wurde keine Natronlauge dosiert, während von 14h bis 29h durchschnittlich 0,104mL pro Stunde dosiert wurden. Zwischen 29h und 37h wurde keine Base zugegeben. Mit einer durchschnittlichen Geschwindigkeit von 0,027mL pro Stunde erfolgte die Basenzugabe im Bereich von 37h bis 70h. Anschließend wurde keine Base mehr dosiert. Nach 8h waren bereits keine Kristalle von Grünem Rost mehr vorhanden (Abbildung 5.19). Die Domänengröße der Magnetite lag am Ende der Synthese bei 40nm (Tabelle 5.10). Abbildung 5.20 zeigt die Röntgendiffraktogramme.

Tabelle 5.9 Verbrauch von Natronlauge während Phase 2 mit 1g Ferrihydrit bei pH 7; $c(\text{NaOH})=1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Zeit in h	NaOH in mL (gesamt)	NaOH in mL (durchschnittlich)
0-1	0,284	0,284
1-14	0,284	0
14-29	1,848	0,104
29-37	1,848	0
37-70	2,742	0,027
70-72	2,742	0

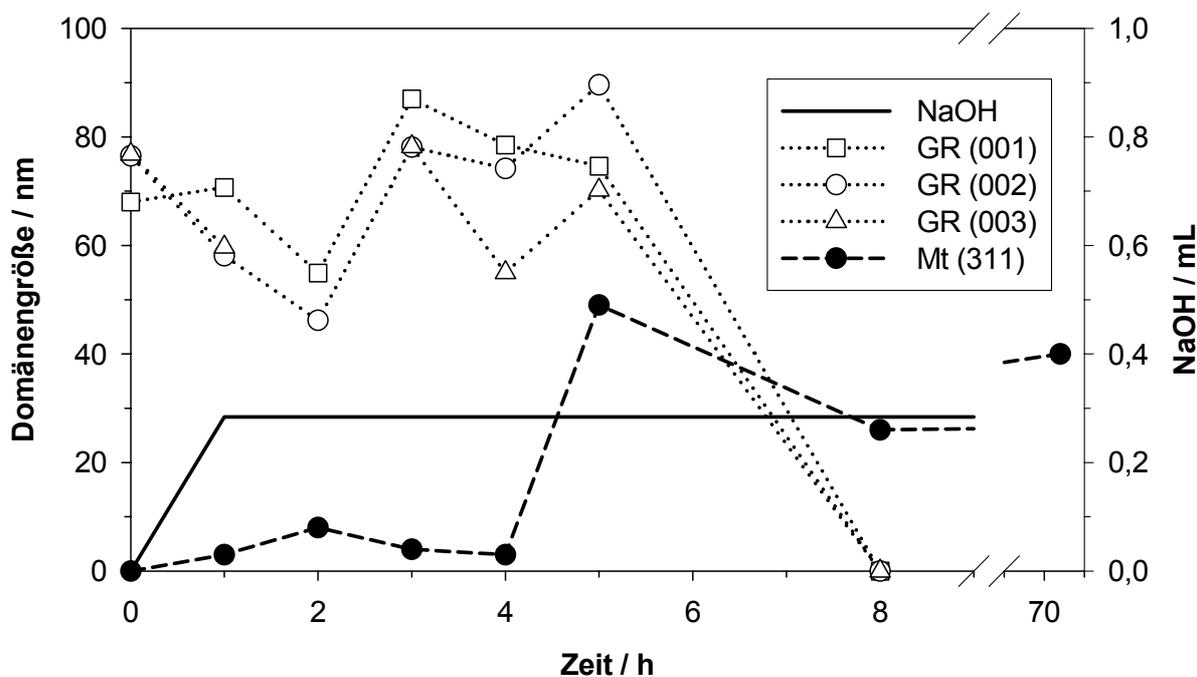
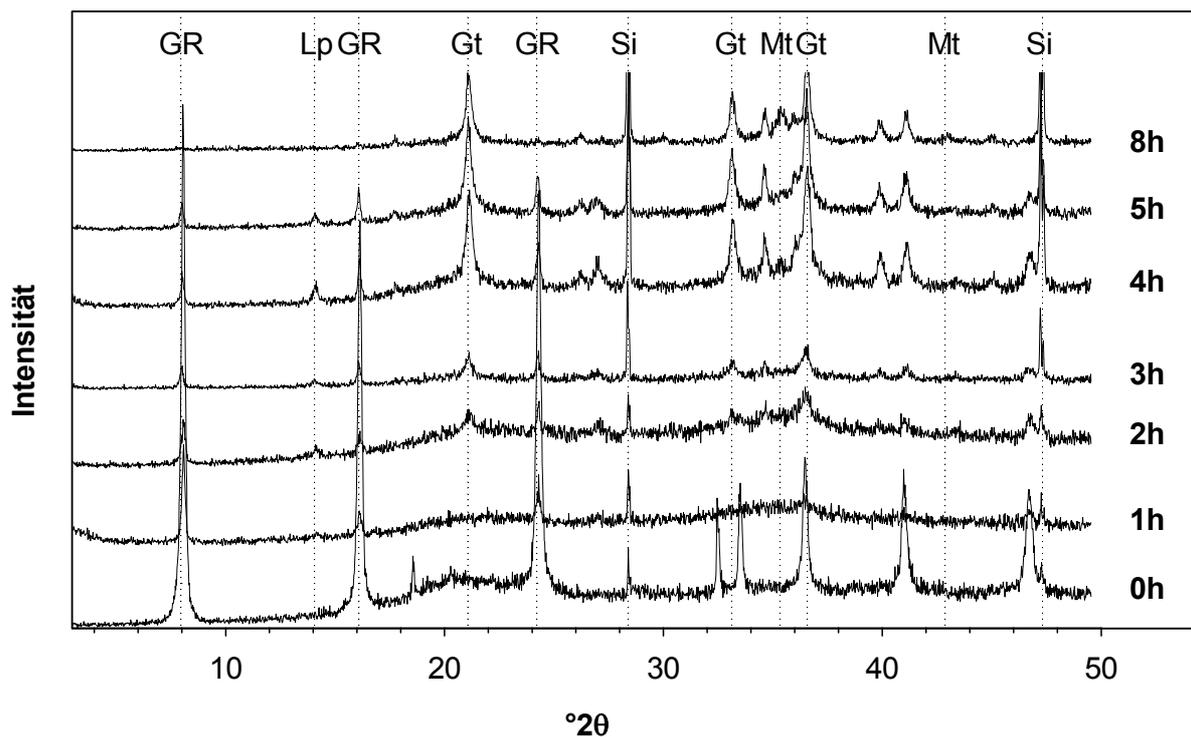


Abbildung 5.19 Vergleich des NaOH-Verbrauchs und der Veränderung der Domänengrößen für die Reflexe (001), (002), (003) bei Grünem Rost (GR) und für (311) bei Magnetit (Mt) bei pH 7 mit 1g Ferrihydrit; $c(\text{NaOH})=1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Tabelle 5.10 Veränderung der Domänengrößen der Kristalle in Phase 2 bei pH 7 mit 1g Ferrihydrit

Zeit in h	Domänengröße in nm			
	GR (001)	GR (002)	GR (003)	Mt (311)
0	68	77	77	0
1	71	58	60	3
2	55	46	n.a.	8
3	87	78	78	4
4	79	74	55	3
5	75	90	70	49
8	0	0	0	26
72	0	0	0	40

**Abbildung 5.20** Röntgendiffraktogramme der Reaktionsprodukte in Phase 2 bei pH 7 mit 1g Ferrihydrit zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Synthese; Legende: Grüner Rost (GR), Magnetit (Mt), Lepidokrokit (Lp), Goethit (Gt) und Silizium (Si) als Standard zugegeben; zur deutlicheren Darstellung wurden nur die Hauptpeaks gekennzeichnet; Strahlung: $\text{CuK}\alpha$

Oxidationsreihe bei pH 8 mit Ferrihydrit

In der ersten Stunde wurden 1,954mL Natronlauge zugegeben (Tabelle 5.11). Zwischen 1h und 4h wurden durchschnittlich 0,288mL zugegeben und zwischen 4h und 13h 0,057mL. Anschließend erfolgte keine Dosierung mehr. Bereits nach 4h waren keine Kristalle von Grünem Rost mehr vorhanden (Abbildung 5.21 und Tabelle 5.12). Magnetit hatte am Ende der Synthese eine Domänengröße von 31nm. Die Röntgendiffraktogramme sind in Abbildung 5.22 wiedergegeben.

Tabelle 5.11 Verbrauch von Natronlauge während Phase 2 mit 1g Ferrihydrit bei pH 8; $c(\text{NaOH})=1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Zeit in h	NaOH in mL (gesamt)	NaOH in mL (durchschnittlich)
0-1	1,954	1,954
1-4	2,818	0,288
4-13	3,330	0,057
13-72	3,330	0

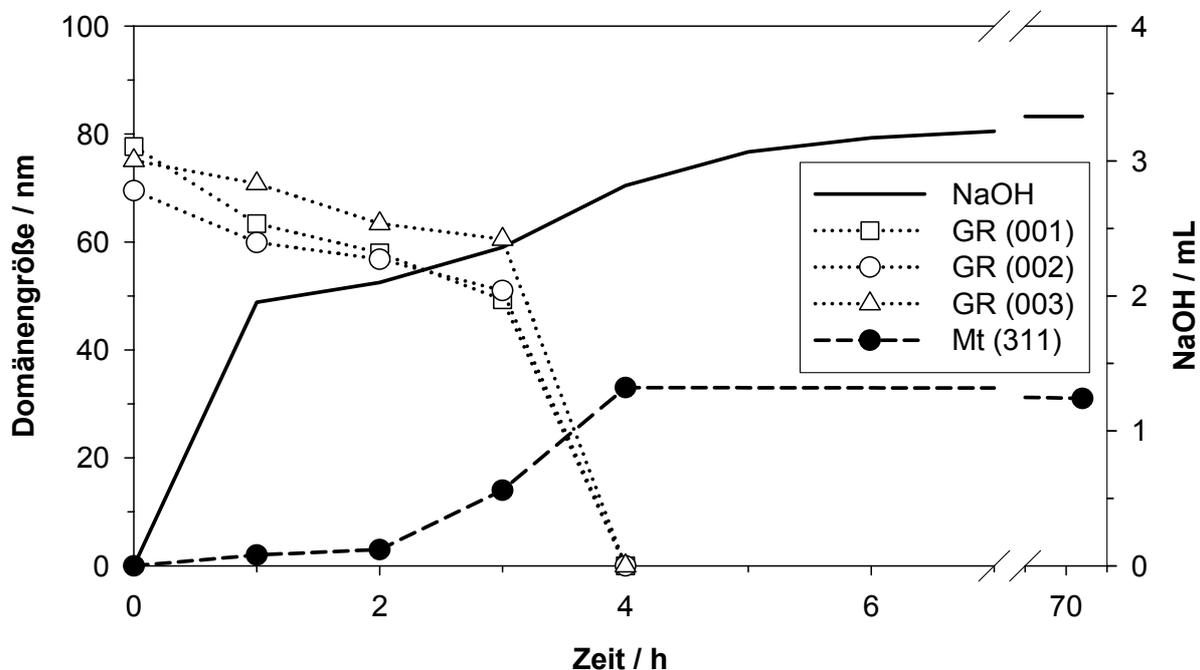
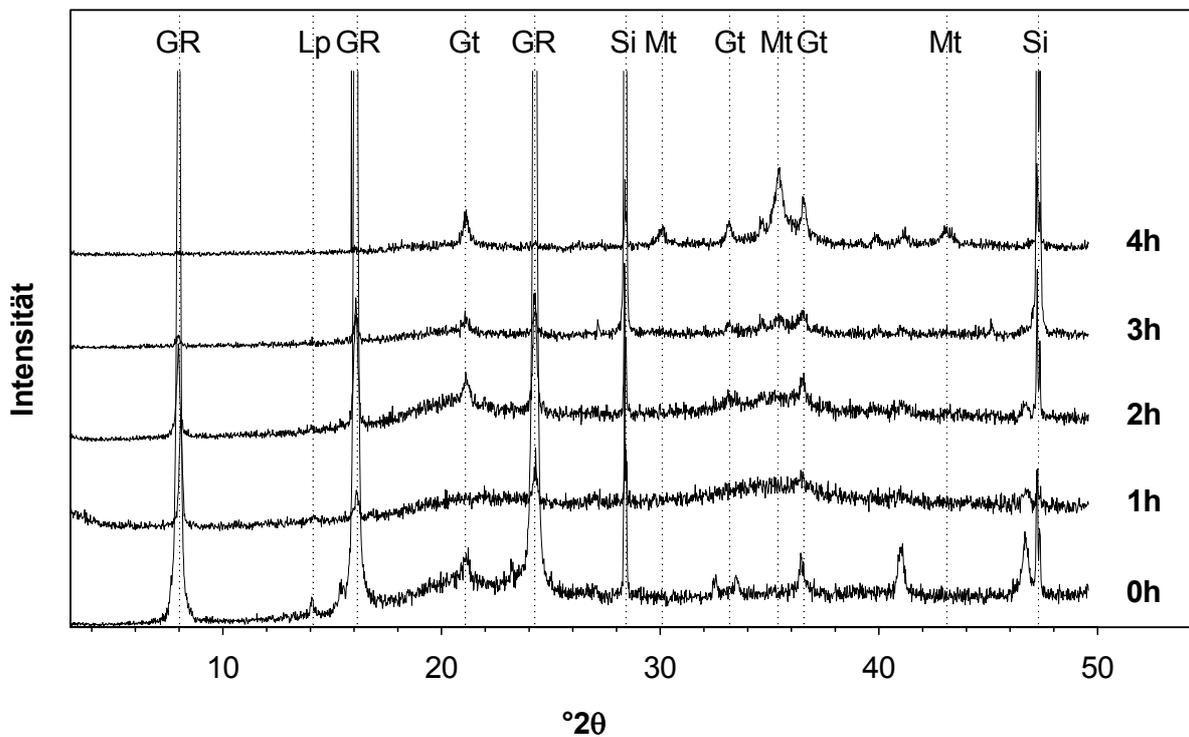


Abbildung 5.21 Vergleich des NaOH-Verbrauchs und der Veränderung der Domänengrößen für die Reflexe (001), (002), (003) bei Grünem Rost (GR) und für (311) bei Magnetit (Mt) bei pH 8 mit 1g Ferrihydrit; $c(\text{NaOH})=1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Tabelle 5.12 Veränderung der Domänengrößen der Kristalle in Phase 2 bei pH 8 mit 1g Ferrihydrit

Zeit in h	Domänengröße in nm			
	GR (001)	GR (002)	GR (003)	Mt (311)
0	78	70	75	0
1	63	60	71	2
2	58	57	63	3
3	49	51	61	14
4	0	0	0	33
72	0	0	0	31

**Abbildung 5.22** Röntgendiffraktogramme der Reaktionsprodukte in Phase 2 bei pH 8 mit 1g Ferrihydrit zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Synthese; Legende: Grüner Rost (GR), Magnetit (Mt), Lepidokrokit (Lp), Goethit (Gt) und Silizium (Si) als Standard zugegeben; zur deutlicheren Darstellung wurden nur die Hauptpeaks gekennzeichnet; Strahlung: $\text{CuK}\alpha$

Oxidationsreihe bei pH 9 mit Ferrihydrit

Zunächst wurden in der ersten Stunde 3,224mL Natronlauge zugegeben (Tabelle 5.13). Im Zeitraum von 1h bis 10h wurden durchschnittlich 0,075mL dosiert. Nach 10h erfolgte keine weitere Basenzugabe. Bereits nach 2h war in diesem Experiment kein Grüner Rost mehr vorhanden (Abbildung 5.23). Für Magnetit betrug die Domänengröße am Ende der Synthese 47nm (Tabelle 5.14). Das Röntgendiffraktogramm ist in Abbildung 5.24 dargestellt.

Tabelle 5.13 Verbrauch von Natronlauge während Phase 2 mit 1g Ferrihydrit bei pH 9; $c(\text{NaOH})=1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Zeit in h	NaOH in mL (gesamt)	NaOH in mL (durchschnittlich)
0-1	3,224	3,224
1-10	3,898	0,075
10-72	3,898	0

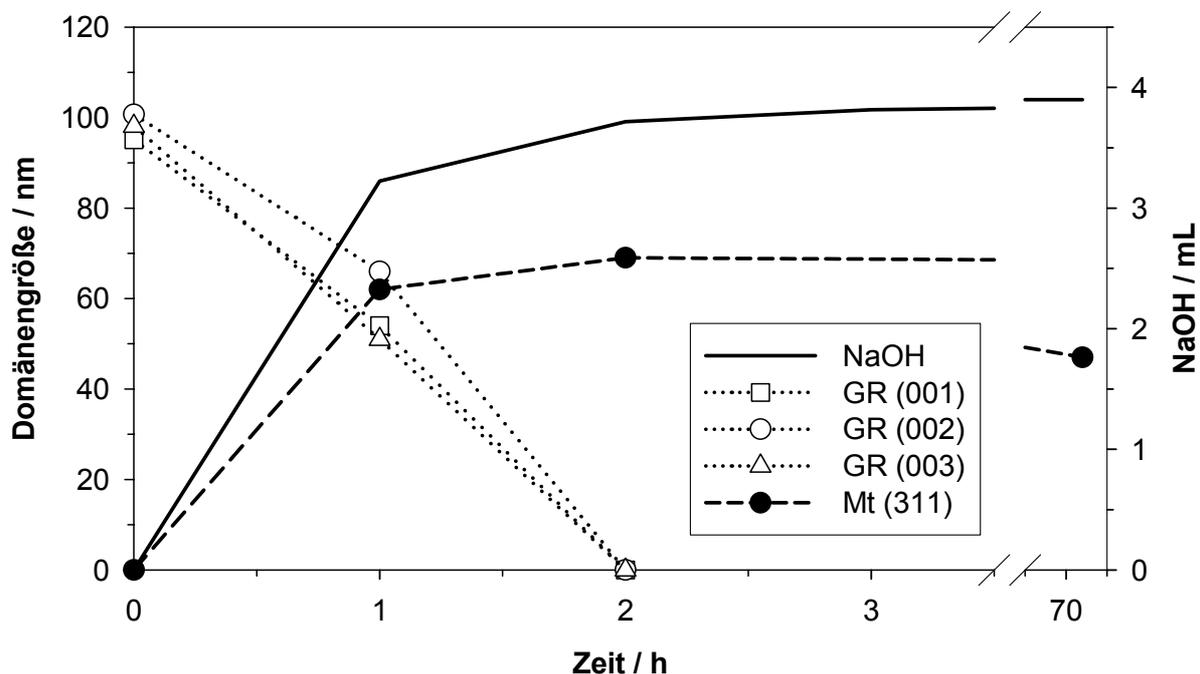


Abbildung 5.23 Vergleich des NaOH-Verbrauchs und der Veränderung der Domänengrößen für die Reflexe (001), (002), (003) bei Grünem Rost (GR) und für (311) bei Magnetit (Mt) bei pH 9 mit Ferrihydrit; $c(\text{NaOH})=1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Tabelle 5.14 Veränderung der Domänengrößen der Kristalle in Phase 2 bei pH 9 mit 1g Ferrihydrit

Zeit in h	Domänengröße in nm			
	GR (001)	GR (002)	GR (003)	Mt (311)
0	95	101	98	0
1	54	66	51	62
2	0	0	0	69
72	0	0	0	47

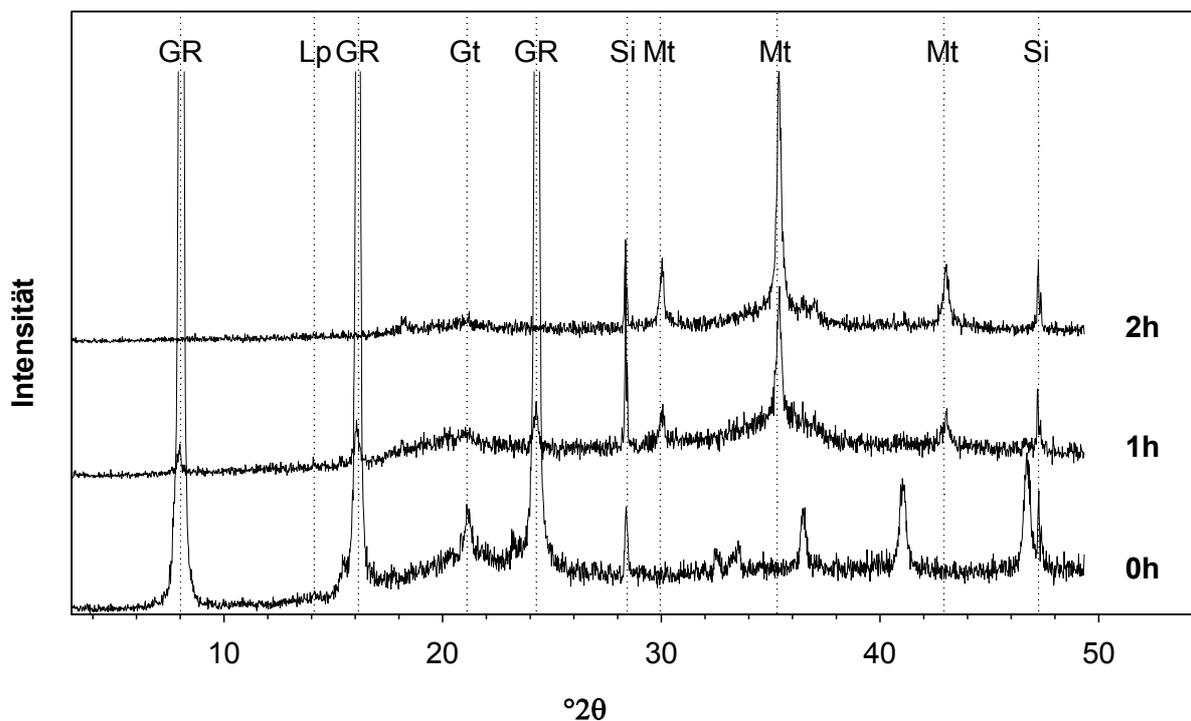


Abbildung 5.24 Röntgendiffraktogramme der Reaktionsprodukte in Phase 2 bei pH 9 mit 1g Ferrihydrit zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Synthese; Legende: Grüner Rost (GR), Magnetit (Mt), Lepidokrokit (Lp), Goethit (Gt) und Silizium (Si) als Standard zugegeben; zur deutlicheren Darstellung wurden nur die Hauptpeaks gekennzeichnet; Strahlung: $\text{CuK}\alpha$

Oxidationsreihe bei pH 10 mit Ferrihydrit

Es wurden 3,566mL Natronlauge in der ersten Stunde zudosiert (Tabelle 5.15). Danach wurden von 1h bis 4h durchschnittlich 0,123mL pro Stunde dosiert. Ein kurzes Plateau lag im Bereich von 4h bis 6h. Im Zeitraum von 6h bis 17h wurde mit 0,004mL pro Stunde nahezu keine Base mehr zugegeben. Abbildung 5.25 und Tabelle 5.16 kann entnommen werden, dass bereits nach 90min kein Grüner Rost mehr vorhanden war. Die durchschnittliche Domänengröße der Magnetite lag bei 43nm. In Abbildung 5.26 sind die Röntgendiffraktogramme dargestellt.

Tabelle 5.15 Verbrauch von Natronlauge während Phase 2 mit 1g Ferrihydrit bei pH 10; $c(\text{NaOH})=1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Zeit in h	NaOH in mL (gesamt)	NaOH in mL (durchschnittlich)
0-1	3,566	3,566
1-4	3,934	0,123
4-6	3,934	0
6-17	3,978	0,004

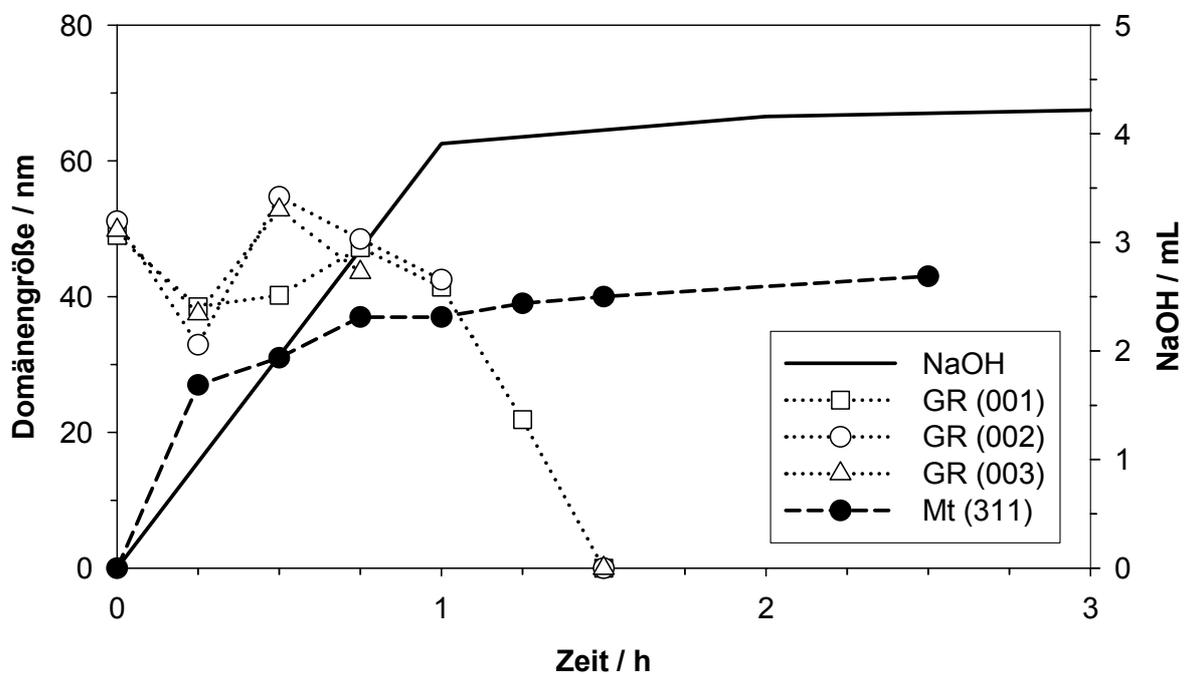
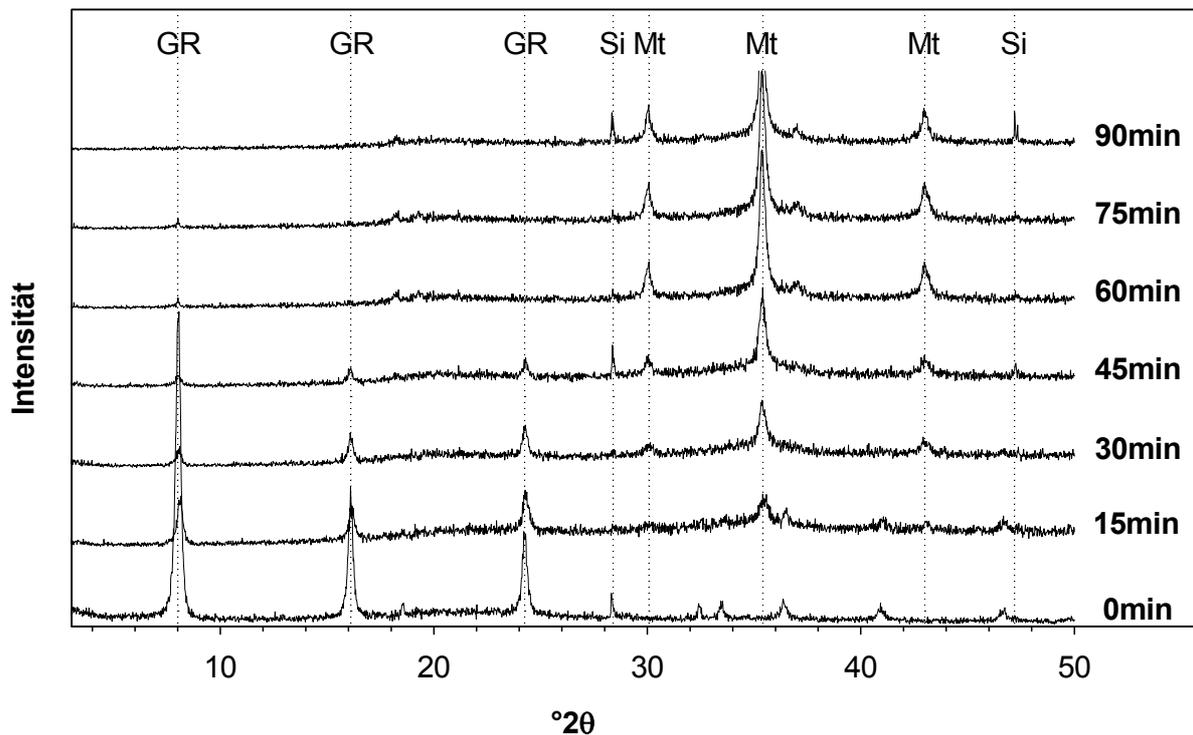


Abbildung 5.25 Vergleich des NaOH-Verbrauchs und der Veränderung der Domänengrößen für die Reflexe (001), (002), (003) bei Grünem Rost (GR) und für (311) bei Magnetit (Mt) bei pH 10 mit Ferrihydrit; $c(\text{NaOH})=1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Tabelle 5.16 Veränderung der Domänengrößen der Kristalle in Phase 2 bei pH 10 mit 1g Ferrihydrit

Zeit in min	Domänengröße in nm			
	GR (001)	GR (002)	GR (003)	Mt (311)
0	49	51	50	0
2	44	44	37	0
15	39	33	38	27
30	40	55	53	31
45	47	49	44	37
60	41	43	-	37
75	22	-	-	39
90	0	0	0	40
150	0	0	0	43

**Abbildung 5.26** Röntgendiffraktogramme der Reaktionsprodukte in Phase 2 bei pH 10 mit Ferrihydrit zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Synthese; Legende: Grüner Rost (GR), Magnetit (Mt) und Silizium (Si) als Standard zugegeben; zur deutlicheren Darstellung wurden nur die Hauptpeaks gekennzeichnet; Strahlung: $\text{CuK}\alpha$

5.2.3 Experimente bei pH 10 mit unterschiedlichen Mengen Ferrihydrit

Abbildung 5.27 macht deutlich, dass sich der Basenbedarf für die Oxidationsreihen bei pH 10 mit Zunahme an zugegebenem Ferrihydrit ebenfalls erhöhte. In allen Experimenten erfolgte die Hauptbasenzugabe in der ersten Stunde. Zusätzlich ergaben die Experimente, dass die Menge an zugegebenem Ferrihydrit stark die Domänengröße von Magnetit beeinflusste. Je höher die Zugabe an Ferrihydrit war, desto größere Magnetitdomänen wurden erhalten (Abbildung 5.28).

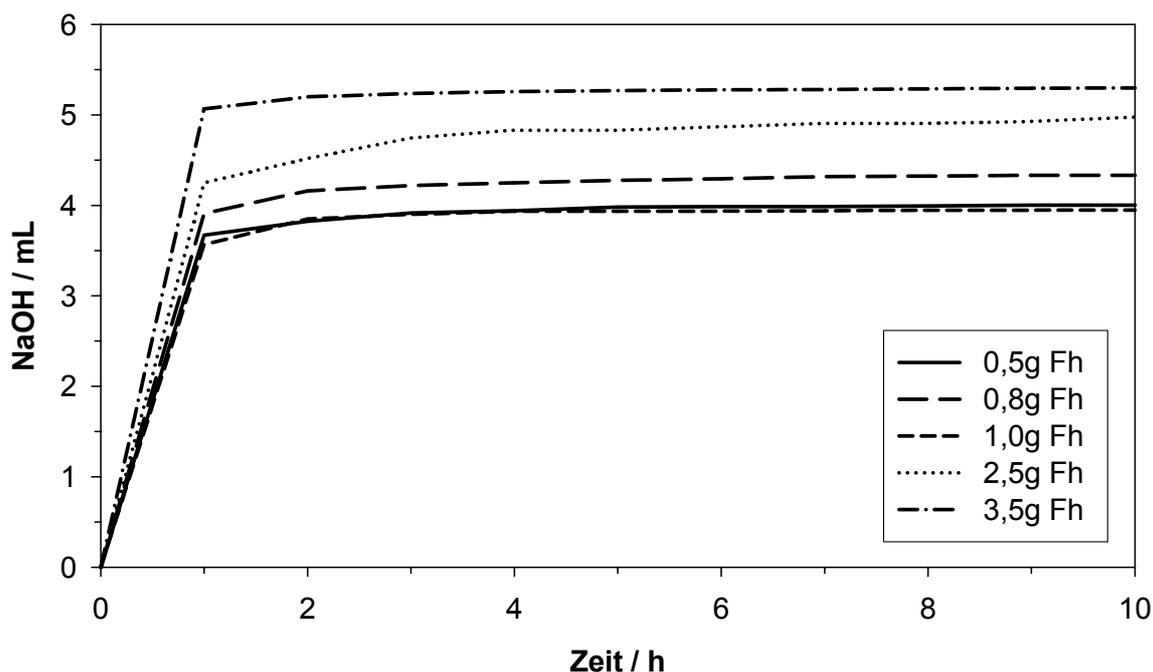


Abbildung 5.27 Zeitlicher Verlauf des Basenverbrauchs bei pH 10 mit unterschiedlichen Mengen Ferrihydrit; $c(\text{NaOH})=1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

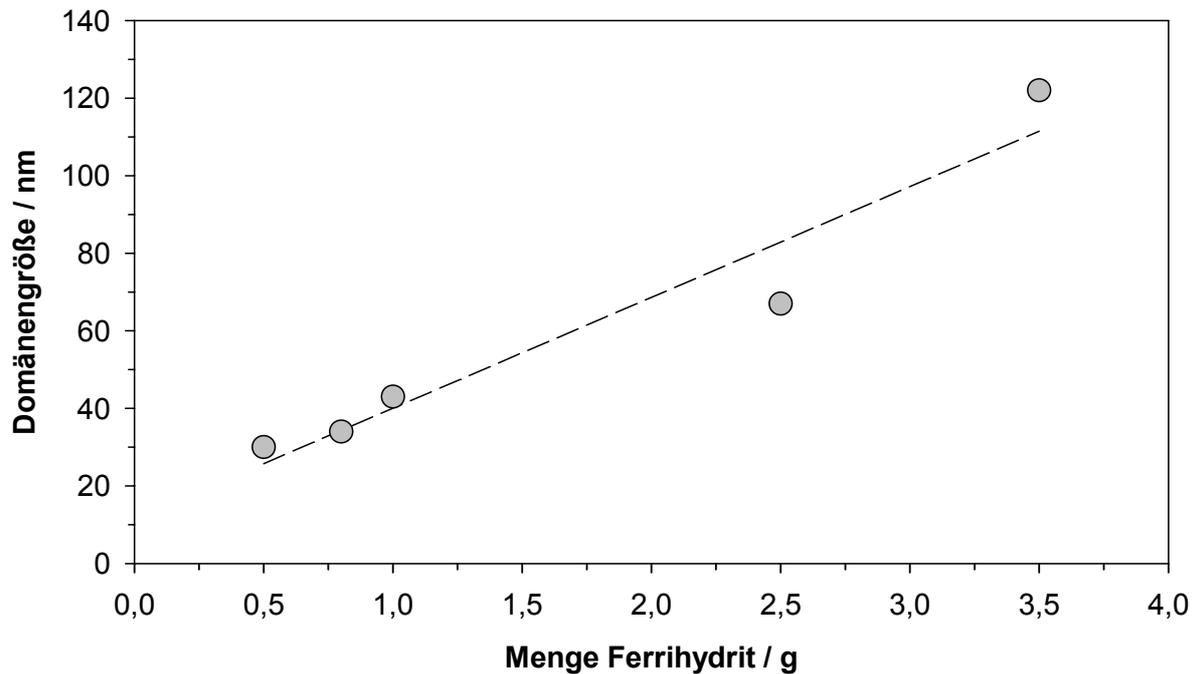


Abbildung 5.28 Domänengrößen der synthetisierten Magnetite in Abhängigkeit von der Menge an zugegebenem Ferrihydrit

Zugabe von 0,5g Ferrihydrit

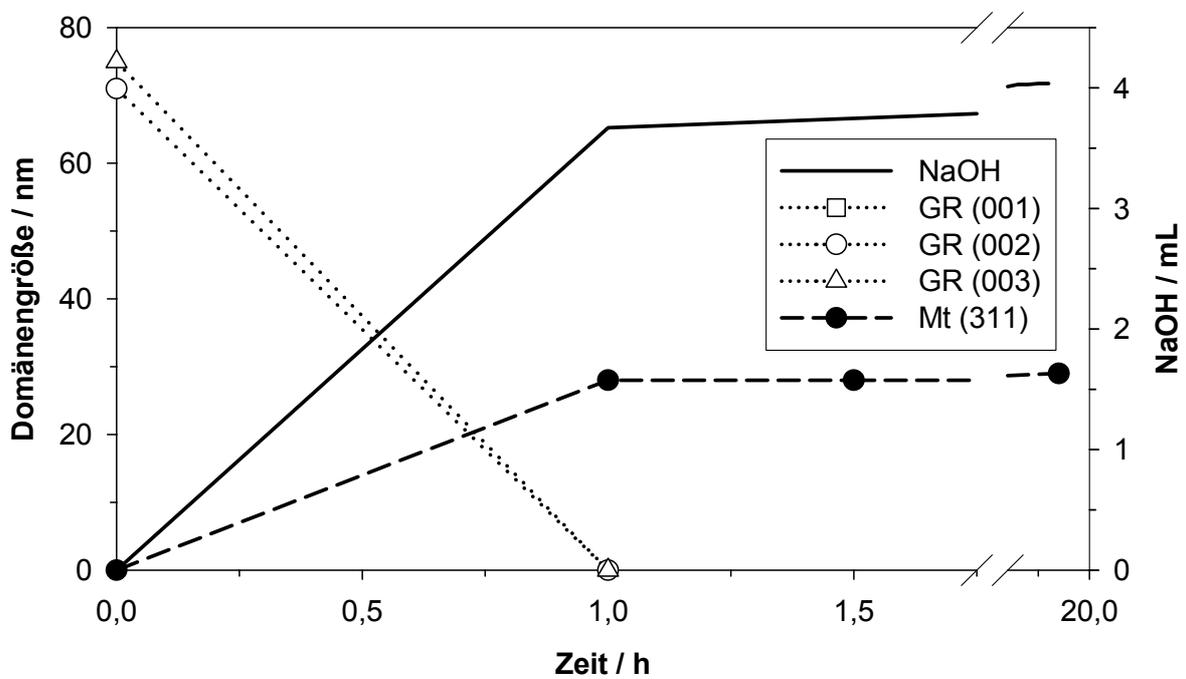
Der Hauptanteil von 0,670mL Base wurde in der ersten Stunde zugegeben (Tabelle 5.17). Anschließend wurden durchschnittlich jede Stunde noch 0,064mL dosiert. Zwischen 6h und 7h erfolgte keine Basenzugabe und anschließend wurden nur noch 0,006mL pro Stunde verbraucht. Wie Abbildung 5.29 und Tabelle 5.18 zeigen, war nach 1h kein Grüner Rost mehr vorhanden. Im Durchschnitt lag die berechnete Domänengröße der Magnetite bei 29nm. Die Röntgendiffraktogramme sind in Abbildung 5.30 dargestellt.

Tabelle 5.17 Verbrauch von Natronlauge während Phase 2 mit 0,5g Ferrihydrit bei pH 10; $c(\text{NaOH})=1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Zeit in h	NaOH in mL (gesamt)	NaOH in mL (durchschnittlich)
0-1	3,670	3,670
1-6	3,988	0,064
6-7	3,988	0
7-17	4,050	0,006

Tabelle 5.18 Veränderung der Domänengrößen der Kristalle in Phase 2 bei pH 10 mit 0,5g Ferrihydrit

Zeit in min	Domänengröße in nm			
	GR (001)	GR (002)	GR (003)	Mt (311)
0	77	71	75	0
60	0	0	0	28
90	0	0	0 </td <td>28</td>	28
150	0	0	0	28
1020	0	0	0	29

**Abbildung 5.29** Vergleich des NaOH-Verbrauchs und der Veränderung der Domänengrößen für die Reflexe (001), (002), (003) bei Grünem Rost (GR) und für (311) bei Magnetit (Mt) bei pH 10 mit 0,5g Ferrihydrit; $c(\text{NaOH})=1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

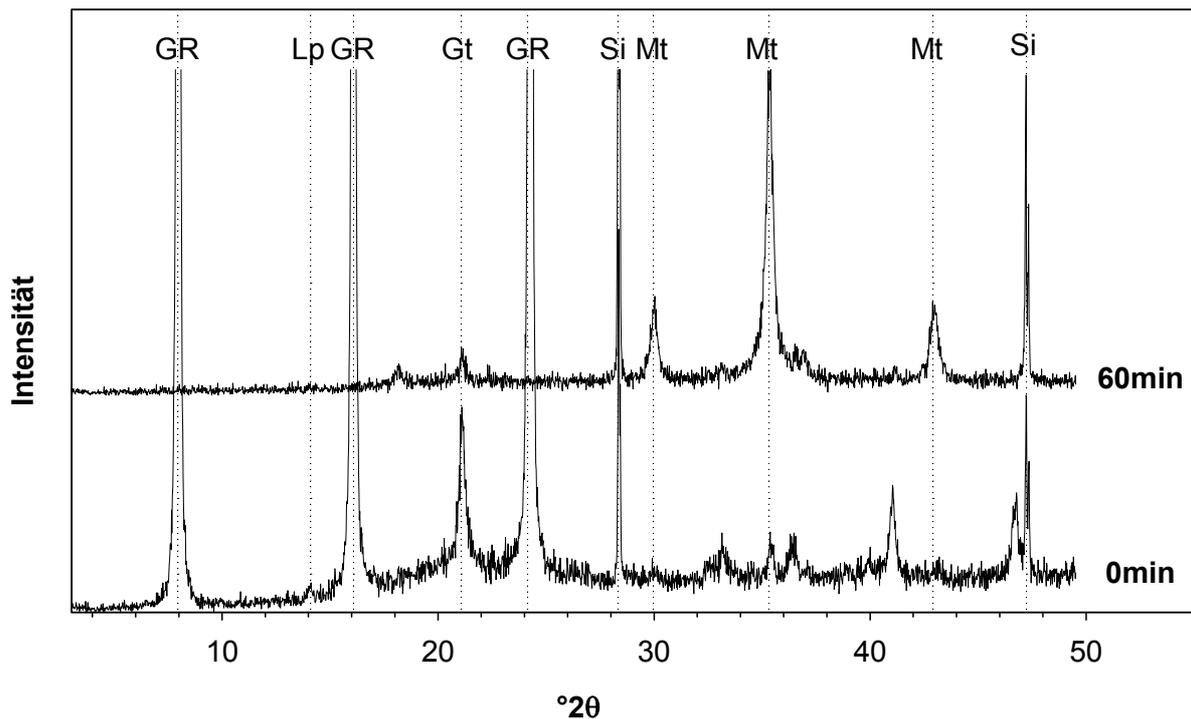


Abbildung 5.30 Röntgendiffraktogramme der Reaktionsprodukte in Phase 2 bei pH 10 mit 0,5g Ferrihydrit zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Synthese; Legende: Grüner Rost (GR), Magnetit (Mt), Lepidokrokit (Lp), Goethit (Gt) und Silizium (Si) als Standard zugegeben; zur deutlicheren Darstellung wurden nur die Hauptpeaks gekennzeichnet; Strahlung: $\text{CuK}\alpha$

Zugabe von 0,8g Ferrihydrit

Auch in diesem Beispiel wurde mit 3,910mL Natronlauge ein großer Teil an Base in der ersten Stunde zugegeben (Tabelle 5.19). Zwischen 1h und 20h wurden stündlich nur noch 0,024mL dosiert und im Anschluss an das Plateau wurden im Zeitraum von 27h bis 43h durchschnittlich 0,004mL und von 43h bis 72h noch 0,001mL pro Stunde dosiert. Nach 3 Stunden war kein Grüner Rost mehr vorhanden (Tabelle 5.20 und Abbildung 5.31). Die mittlere Domänengröße von Magnetit lag am Ende der Synthese bei 34nm. In Abbildung 5.32 sind die Röntgendiffraktogramme dargestellt.

Tabelle 5.19 Verbrauch von Natronlauge während Phase 2 mit 0,8g Ferrihydrit bei pH 10; $c(\text{NaOH})=1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Zeit in h	NaOH in mL (gesamt)	NaOH in mL (durchschnittlich)
0-1	3,910	3,910
1-20	4,370	0,024
20-27	4,370	0
27-43	4,428	0,004
43-72	4,458	0,001

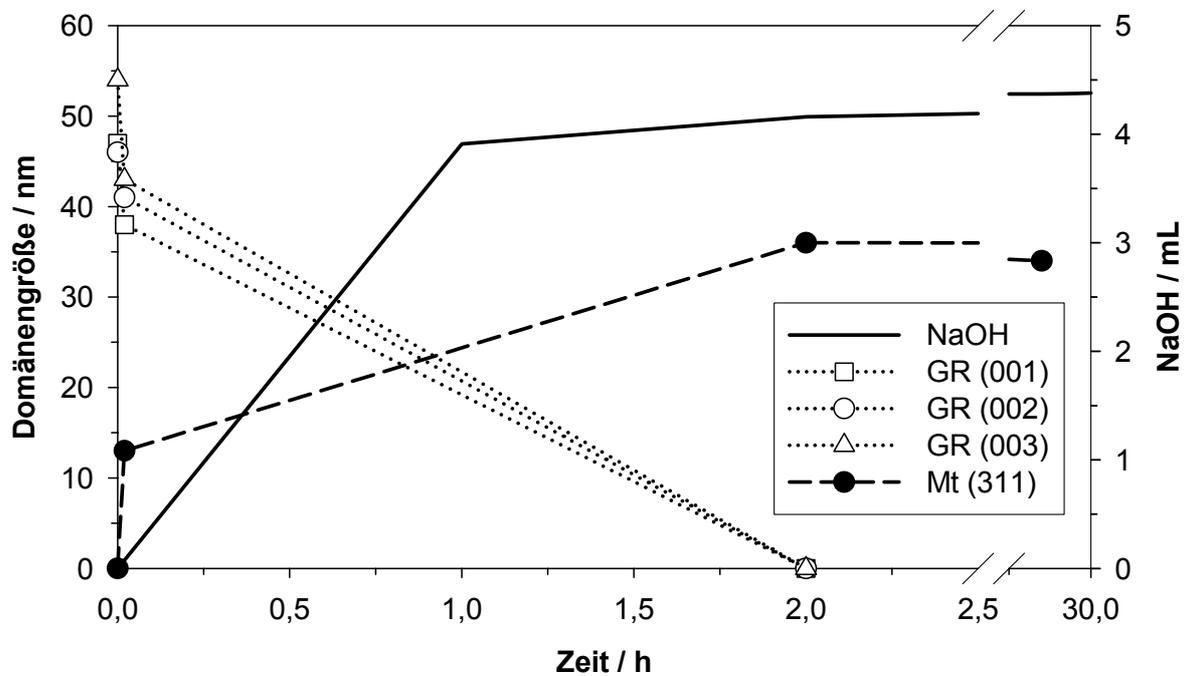


Abbildung 5.31 Vergleich des NaOH-Verbrauchs und der Veränderung der Domänengrößen für die Reflexe (001), (002), (003) bei Grünem Rost (GR) und für (311) bei Magnetit (Mt) bei pH 10 mit 0,8g Ferrihydrit; $c(\text{NaOH})=1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Tabelle 5.20 Veränderung der Domänengrößen der Kristalle in Phase 2 bei pH 10 mit 0,8g Ferrihydrit

Zeit in min	Domänengröße in nm			
	GR (001)	GR (002)	GR (003)	Mt (311)
0	47	46	54	0
2	38	41	43	13
180	0	0	0	36
1620	0	0	0	34

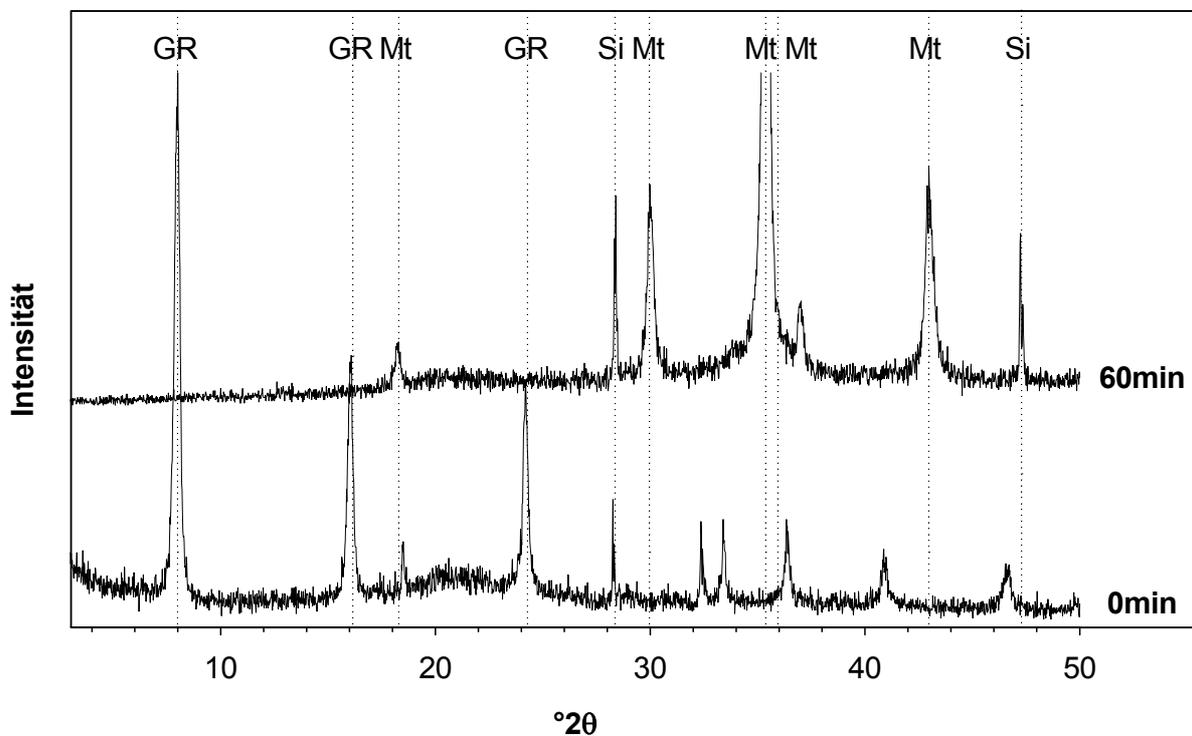


Abbildung 5.32 Röntgendiffraktogramme der Reaktionsprodukte in Phase 2 bei pH 10 mit 0,8g Ferrihydrit zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Synthese; Legende: Grüner Rost (GR), Magnetit (Mt) und Silizium (Si) als Standard zugegeben; zur deutlicheren Darstellung wurden nur die Hauptpeaks gekennzeichnet; Strahlung: $\text{CuK}\alpha$

Zugabe von 1,0g Ferrihydrit

In der ersten Stunde wurden 3,566mL Natronlauge zugegeben (Tabelle 5.21). Anschließend wurden durchschnittlich 0,123mL pro Stunde dosiert und im Zeitraum von 4h bis 6h wurde ein Plateau erreicht. Die restliche Zeit der Synthese lag der Verbrauch bei 0,004mL Lauge pro Stunde. Nach 90 Minuten war der Grüne Rost vollständig aufgelöst und am Ende der Synthese hatten die Magnetite eine Domänengröße von 43nm (Abbildung 5.33 und Tabelle 5.22). Abbildung 5.34 zeigt die Röntgendiffraktogramme.

Tabelle 5.21 Verbrauch von Natronlauge während Phase 2 mit 1,0g Ferrihydrit bei pH 10; $c(\text{NaOH})=1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Zeit in h	NaOH in mL (gesamt)	NaOH in mL (durchschnittlich)
0-1	3,566	3,566
1-4	3,934	0,123
4-6	3,934	0
6-17	3,978	0,004

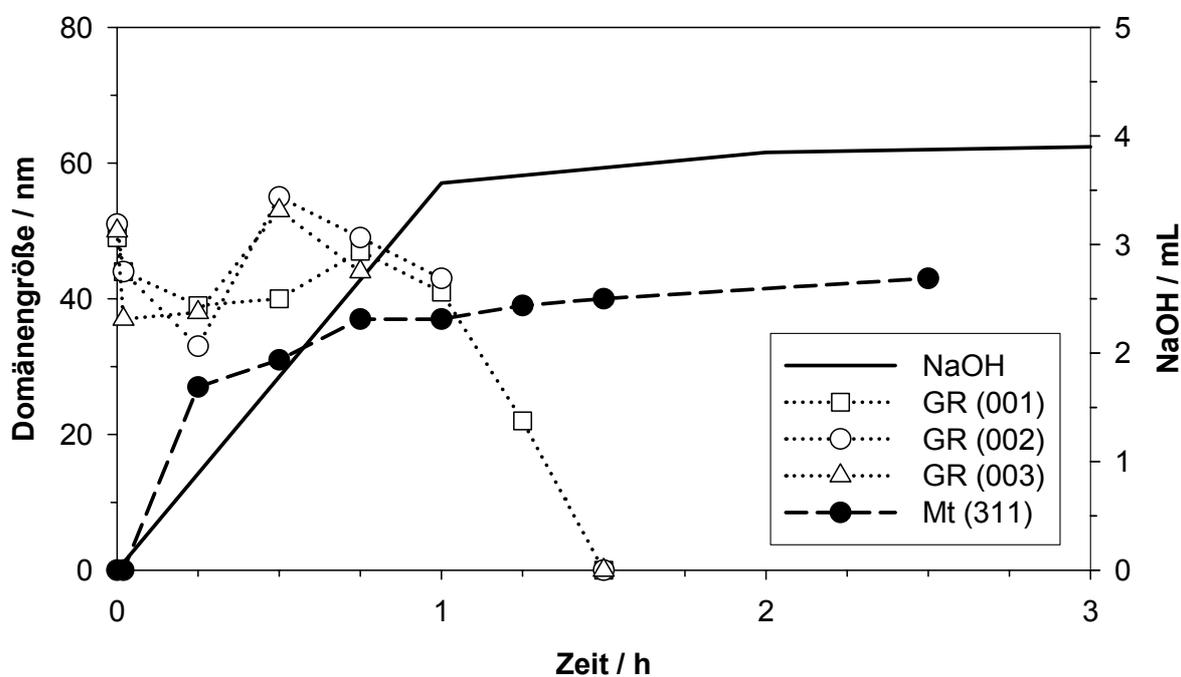
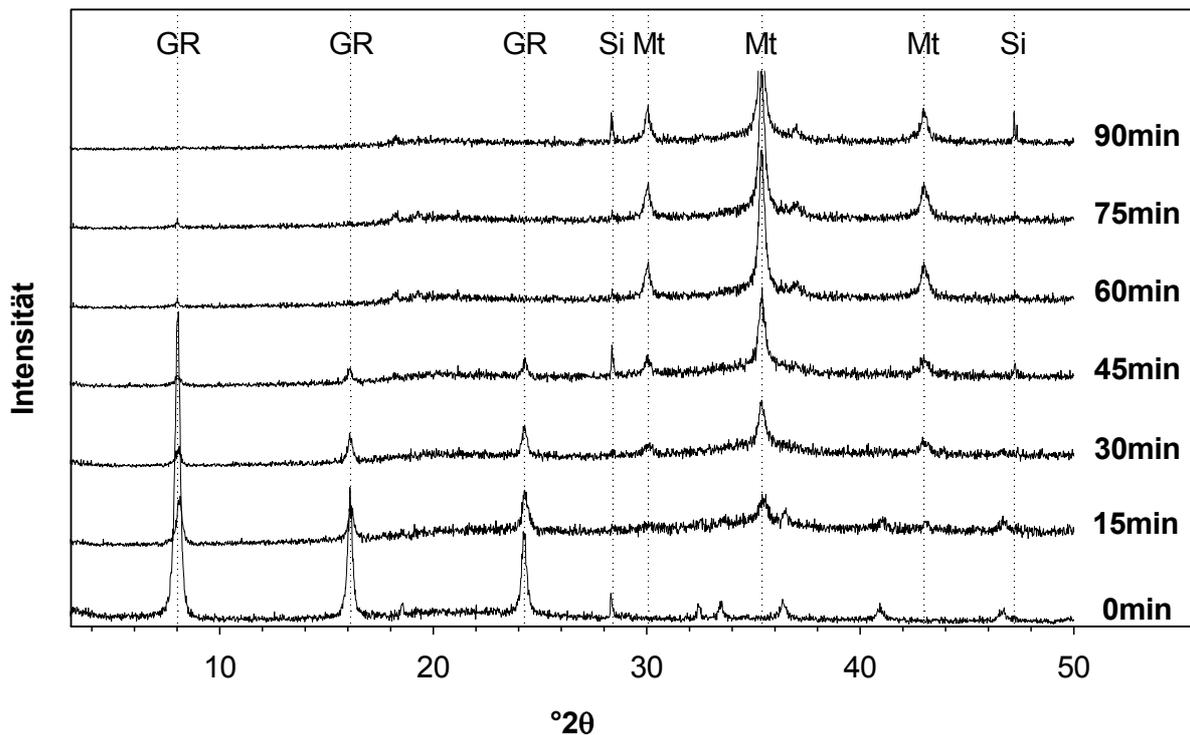


Abbildung 5.33 Vergleich des NaOH-Verbrauchs und der Veränderung der Domänengröße für die Reflexe (001), (002), (003) bei Grünem Rost (GR) und für (311) bei Magnetit (Mt) bei pH 10 mit 1,0g Ferrihydrit; $c(\text{NaOH})=1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Tabelle 5.22 Veränderung der Domänengrößen der Kristalle in Phase 2 bei pH 10 mit 1,0g Ferrihydrit

Zeit in min	Domänengröße in nm			
	GR (001)	GR (002)	GR (003)	Mt (311)
0	49	51	50	0
2	44	44	37	0
15	39	33	38	27
30	40	55	53	31
45	47	49	44	37
60	41	43	n.a.	37
75	22	n.a.	n.a.	39
90	0	0	0	40
150	0	0	0	43

**Abbildung 5.34** Röntgendiffraktogramme der Reaktionsprodukte in Phase 2 bei pH 10 mit 1,0g Ferrihydrit zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Synthese; Legende: Grüner Rost (GR), Magnetit (Mt) und Silizium (Si) als Standard zugegeben; zur deutlicheren Darstellung wurden nur die Hauptpeaks gekennzeichnet; Strahlung: $\text{CuK}\alpha$

Zugabe von 2,5g Ferrihydrit

Der Verbrauch an Natronlauge lag in der ersten Stunde bei 4,25mL (Tabelle 5.23). Im Zeitraum von 1h bis 13h wurden durchschnittlich noch 0,064mL pro Stunde zugegeben. Nach 13h erfolgte keine Dosierung mehr. Es war nach zwei Stunden kein Grüner Rost mehr vorhanden. Magnetit erreichte eine durchschnittliche Domänengröße von 67nm (Abbildung 5.35 und Tabelle 5.24). In Abbildung 5.36 sind die Röntgediffraktogramme dargestellt.

Tabelle 5.23 Verbrauch von Natronlauge während Phase 2 mit 2,5g Ferrihydrit bei pH 10; $c(\text{NaOH})=1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Zeit in h	NaOH in mL (gesamt)	NaOH in mL (durchschnittlich)
0-1	4,250	4,250
1-13	5,014	0,064
13-15	5,014	0

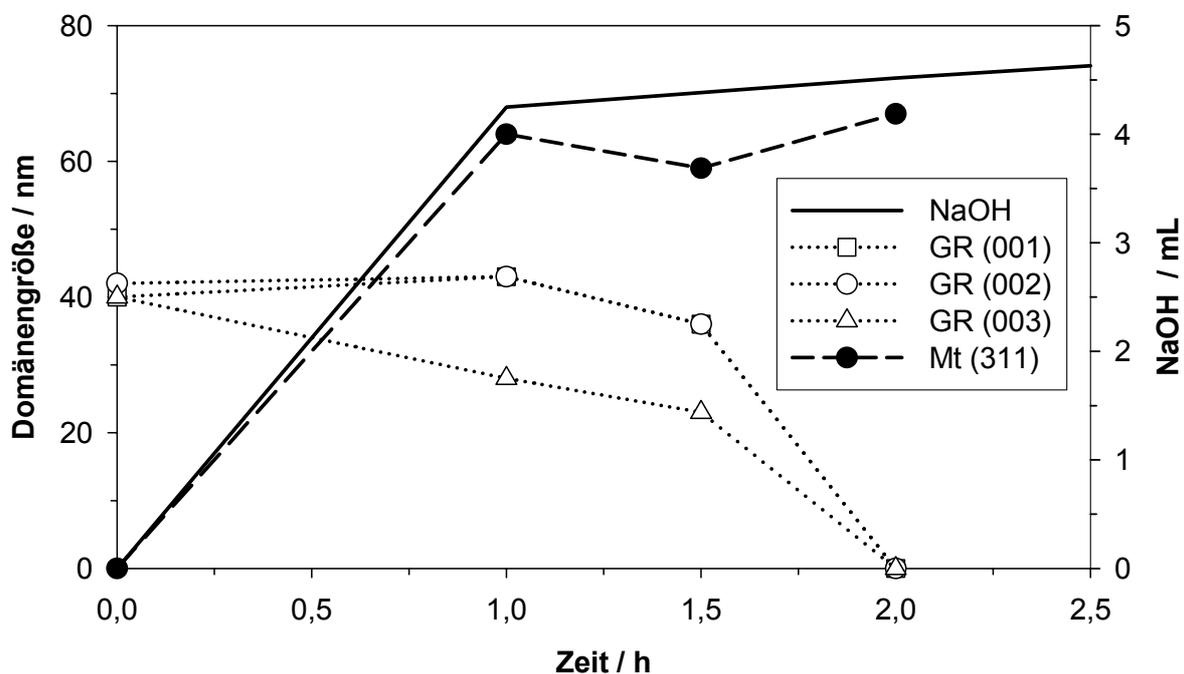
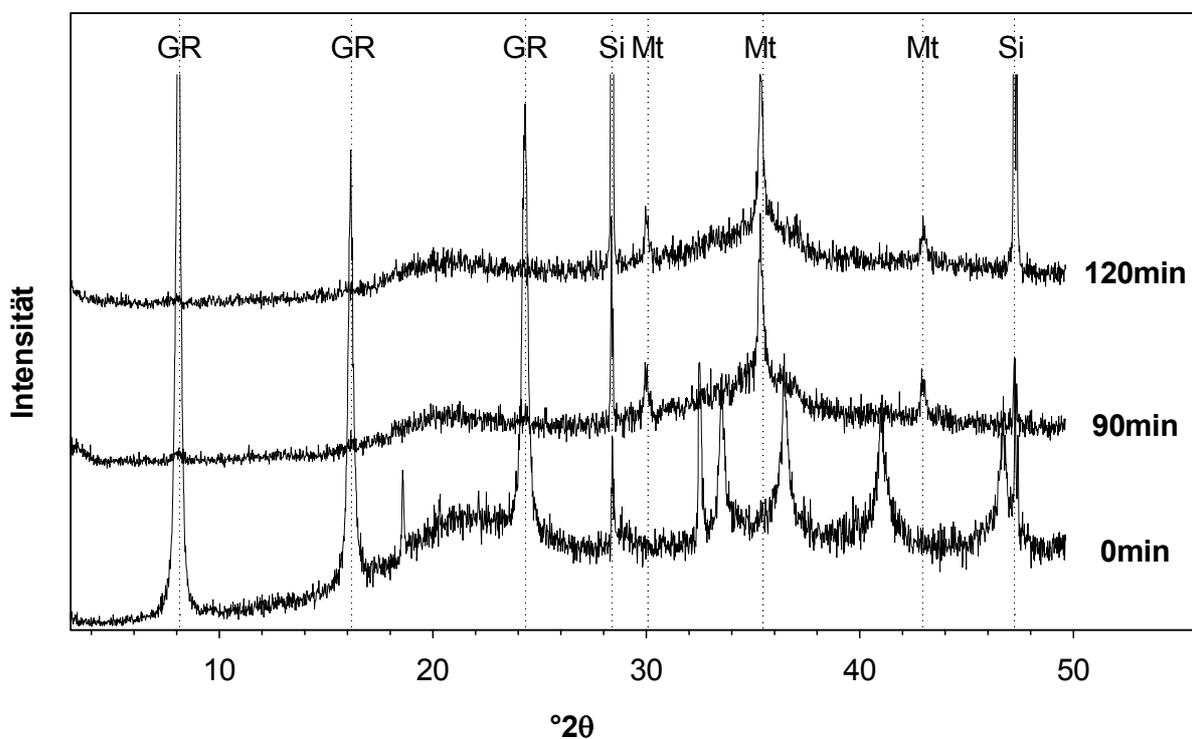


Abbildung 5.35 Vergleich des NaOH-Verbrauchs und der Veränderung der Domänengrößen für die Reflexe (001), (002), (003) bei Grünem Rost (GR) und für (311) bei Magnetit (Mt) bei pH 10 mit 2,5g Ferrihydrit; $c(\text{NaOH})=1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Tabelle 5.24 Veränderung der Domänengrößen der Kristalle in Phase 2 bei pH 10 mit 2,5g Ferrihydrit

Zeit in min	Domänengröße in nm			
	GR (001)	GR (002)	GR (003)	Mt (311)
0	40	42	40	0
60	43	43	28	64
90	35	36	23	59
120	0	0	0	67

**Abbildung 5.36** Röntgendiffraktogramme der Reaktionsprodukte in Phase 2 bei pH 10 mit 2,5g Ferrihydrit zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Synthese; Legende: Grüner Rost (GR), Magnetit (Mt) und Silizium (Si) als Standard zugegeben; zur deutlicheren Darstellung wurden nur die Hauptpeaks gekennzeichnet; Strahlung: CuK α

Zugabe von 3,5g Ferrihydrit

In der ersten Stunde wurden 5,066mL Natronlauge dosiert und bis zum Ende des Experiments wurde weiter mit einer durchschnittlichen Geschwindigkeit von 0,017mL pro Stunde dosiert (Tabelle 5.25). Grüner Rost war bereits nach einer Stunde aufgelöst (Tabelle 5.26 und Abbildung 5.37) und am Ende betrug die Magnetitdomänengröße im Durchschnitt 122nm. Die Röntgendiffraktogramme sind in Abbildung 5.38 dargestellt.

Tabelle 5.25 Verbrauch von Natronlauge während Phase 2 mit 3,5g Ferrihydrit bei pH 10; $c(\text{NaOH})=1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Zeit in h	NaOH in mL (gesamt)	NaOH in mL (durchschnittlich)
0-1	5,066	5,066
1-17	5,338	0,017

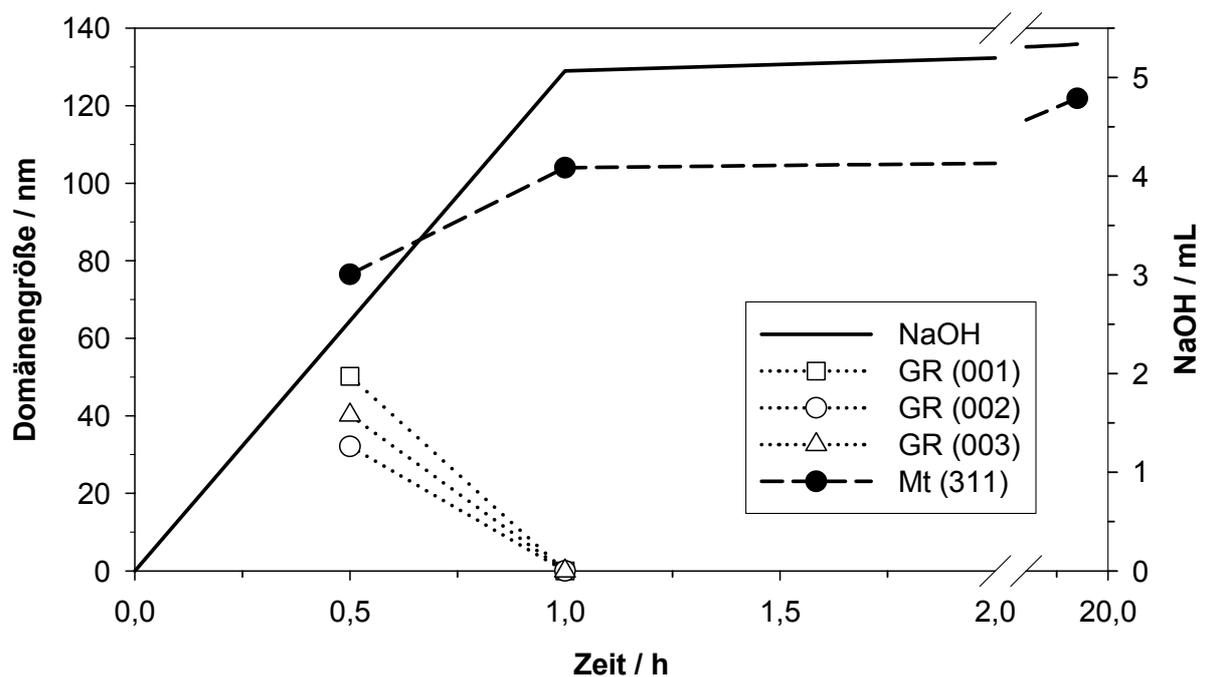


Abbildung 5.37 Vergleich des NaOH-Verbrauchs und der Veränderung der Domänengrößen für die Reflexe (001), (002), (003) bei Grünem Rost (GR) und für (311) bei Magnetit (Mt) bei pH 10 mit 3,5g Ferrihydrit; $c(\text{NaOH})=1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Tabelle 5.26 Veränderung der Domänengrößen der Kristalle in Phase 2 bei pH 10 mit 3,5g Ferrihydrit

Zeit in min	Domänengröße in nm			
	GR (001)	GR (002)	GR (003)	Mt (311)
30	50	32	40	77
60	0	0	0	104
1020	0	0	0	122

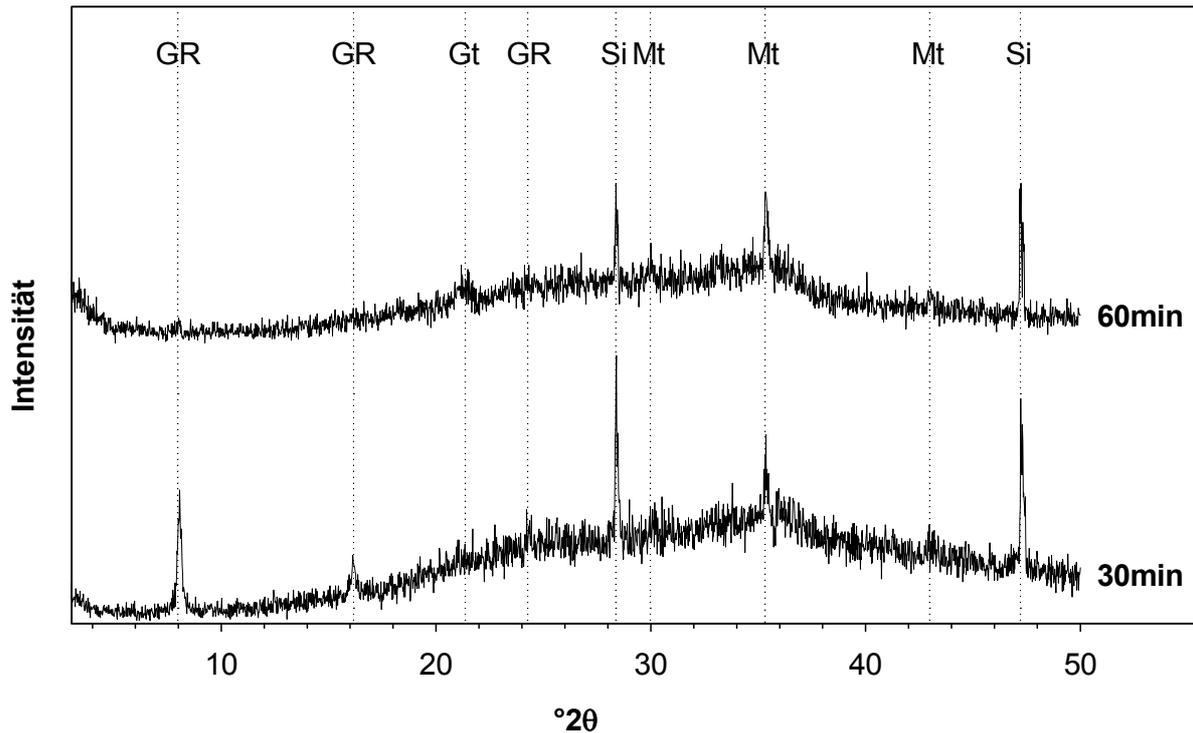


Abbildung 5.38 Röntgendiffraktogramme der Reaktionsprodukte in Phase 2 bei pH 10 mit 3,5g Ferrihydrit zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Synthese; Legende: Grüner Rost (GR), Magnetit (Mt), Goethit (Gt) und Silizium (Si) als Standard zugegeben; zur deutlicheren Darstellung wurden nur die Hauptpeaks gekennzeichnet; Strahlung: $\text{CuK}\alpha$

5.2.4 Experimente bei unterschiedlichen Rührgeschwindigkeiten

Die Aufnahmekapazität für Sauerstoff wurde in 250mL vollentsalztem Wasser bei Raumtemperatur für verschiedene Rührgeschwindigkeiten bei einer Luftdosierung von $0,08\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ untersucht (Abbildung 5.39). Tabelle 5.27 zeigt, dass bei einer langsamen Rührgeschwindigkeit 36,0% des zugegebenen Sauerstoffs aufgenommen wurden. Bei mittleren Rührgeschwindigkeiten liegt die Aufnahmekapazität bei 77,3% und bei hohen Rührgeschwindigkeiten werden 93,3% Sauerstoff aufgenommen.

Aus den TEM-Bildern (Abbildungen 5.42 bis 5.44) geht hervor, dass die Rührgeschwindigkeit einen starken Einfluss auf die Größenverteilung der Kristalle hatte. Es wurden drei verschiedene Rührereinstellungen des Stabrührers mit Rührpropeller untersucht, die im folgenden als langsam (750rpm), mittel (1500rpm) und schnell (2200rpm) bezeichnet werden. Hohe Rührgeschwindigkeiten ergaben monodisperse Magnetite mit einer durchschnittlichen Domänengröße von 95nm. Die berechneten Domänengrößen standen in guter Übereinstimmung mit den Kristallitgrößen der TEM-Aufnahmen (Abbildung 5.44). Bei mittlerer Rührgeschwindigkeit lagen die Größen der Magnetitkristalle zwischen 150nm und 210nm (Abbildung 5.43). Sie hatten eine berechnete durchschnittliche Domänengröße von 191nm. Die langsam gerührte Probe enthielt viele kleine Magnetite mit Kristallitgrößen von 30nm bis 60nm, aber auch deutlich

größere Magnetite, die bis zu 250nm groß waren (Abbildung 5.42). Die mittlere Domänengröße lag bei 85nm. Der Basenverbrauch war bei mittlerem und schnellem Rühren nahezu gleich, während bei langsamem Rühren der Verbrauch etwas höher lag.

Tabelle 5.27 Abhängigkeit der Sauerstoffaufnahme von der Rührgeschwindigkeit bei $0,08\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ Luftzugabe; in 250mL Wasser unter Argonatmosphäre

Rührgeschwindigkeit in rpm	Sauerstoffzugabe in $\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$	Sauerstoffaufnahme in $\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$	gelöster Sauerstoff in %
750	0,75	0,27	36,0
1500	0,75	0,58	77,3
2200	0,75	0,70	93,3

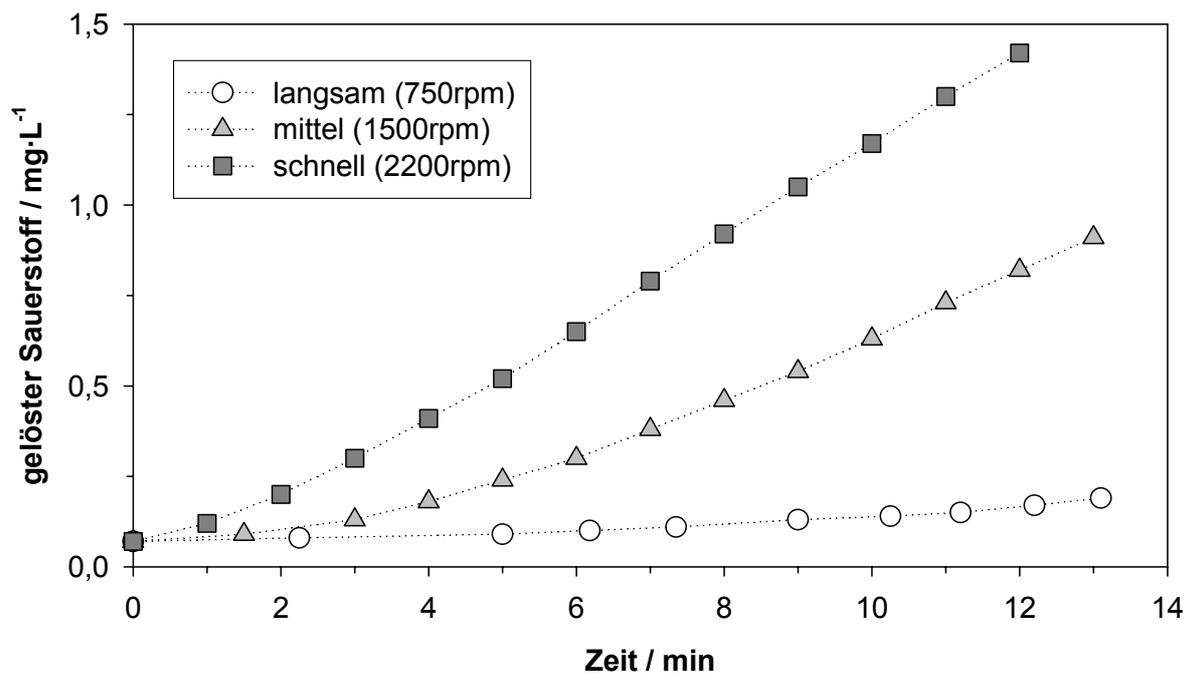


Abbildung 5.39 Zunahme des gelösten Sauerstoffs in Abhängigkeit von der Rührgeschwindigkeit bei $0,08\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ Luftdosierung in 250mL Wasser unter Argonatmosphäre

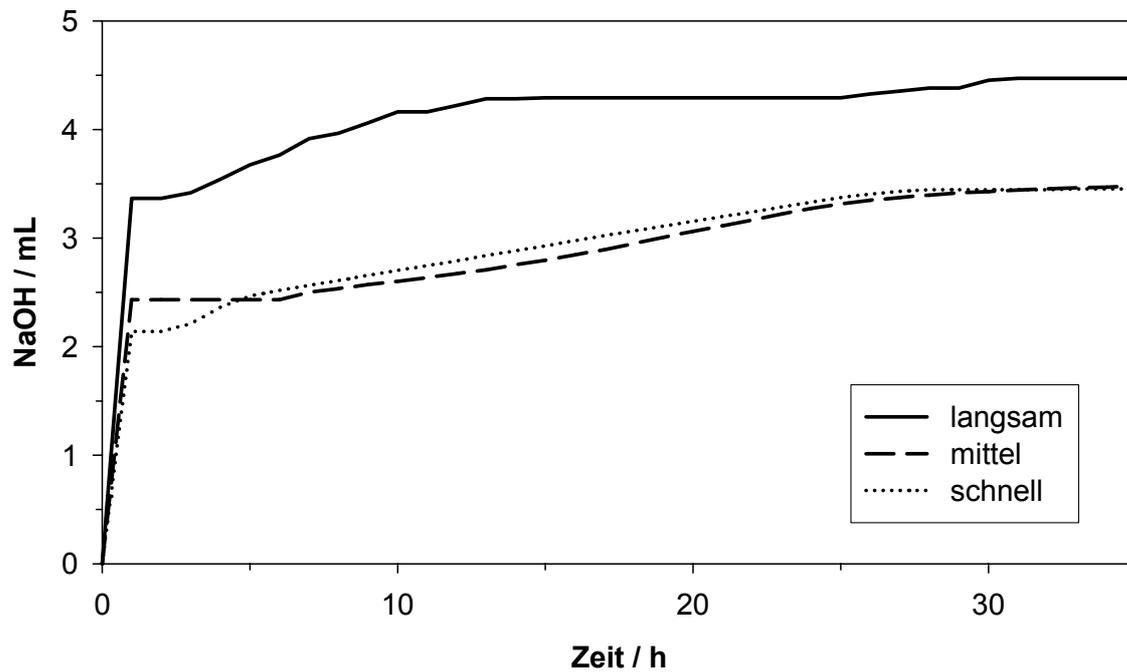


Abbildung 5.40 Zeitlicher Verlauf des Basenverbrauchs bei unterschiedlichen Rührgeschwindigkeiten; $c(\text{NaOH})=1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

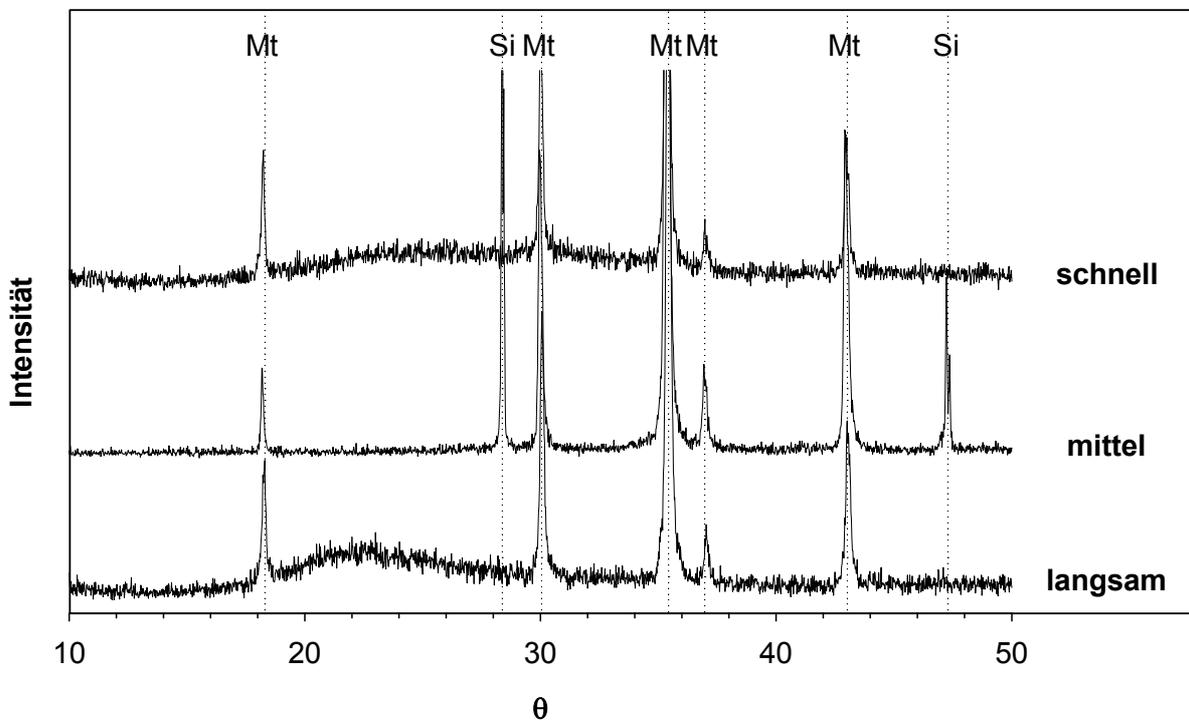


Abbildung 5.41 Röntgendiffraktogramme der Reaktionsprodukte in Phase 2 bei pH 10 mit unterschiedlichen Rührgeschwindigkeiten; Legende: Grüner Rost (GR), Magnetit (Mt), Lepidokrokit (Lp), Goethit (Gt) und Silizium (Si) als Standard zugegeben; zur deutlicheren Darstellung wurden nur die Hauptpeaks gekennzeichnet; Strahlung: $\text{CuK}\alpha$

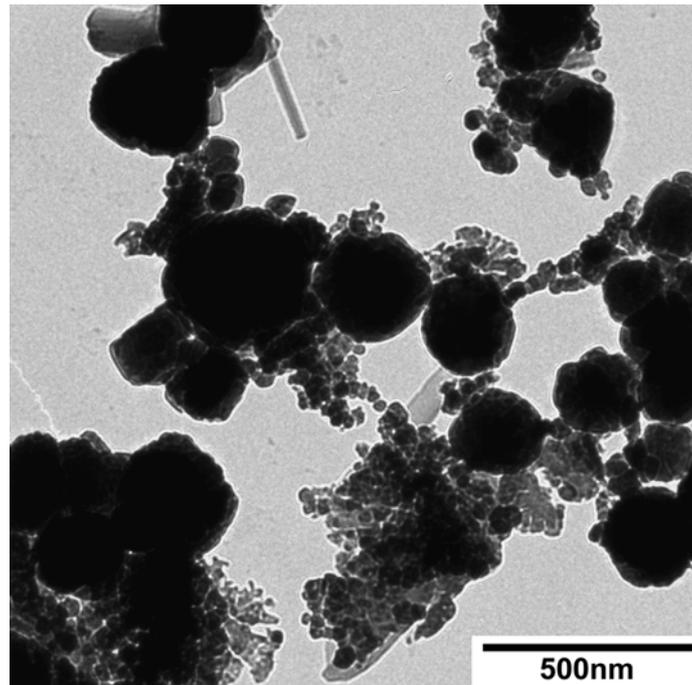


Abbildung 5.42 TEM-Aufnahme von Magnetit; langsam gerührte Synthese; neben Magnetit, mit unterschiedliche Kristallitgrößen, enthält die Probe noch Goethitnadeln

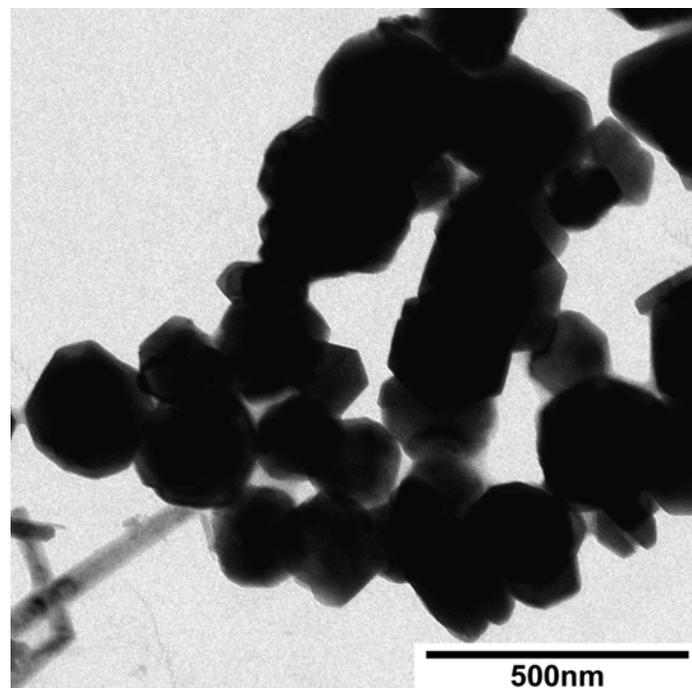


Abbildung 5.43 TEM-Aufnahme von Magnetit; bei mittlerer Geschwindigkeit gerührte Synthese; neben Magnetit enthält die Probe noch Goethitnadeln

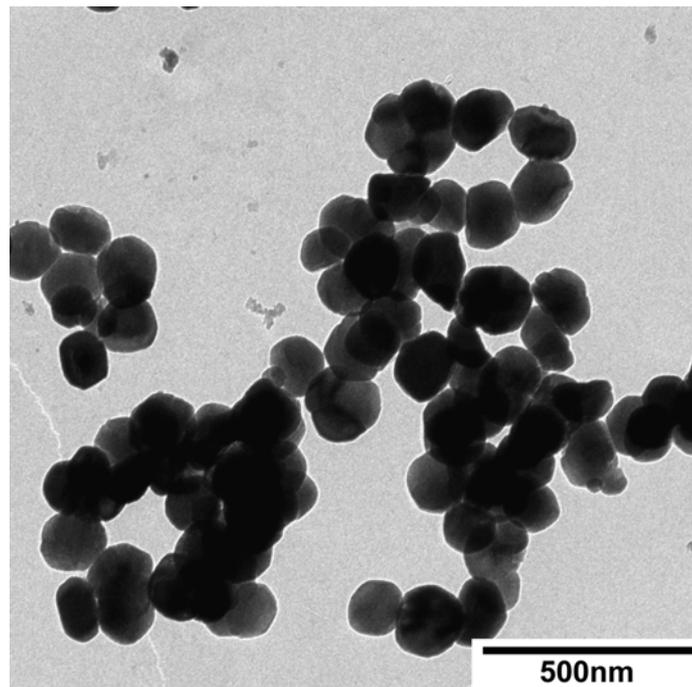


Abbildung 5.44 TEM-Aufnahme von Magnetit; schnell gerührte Synthese

5.2.5 Experimente bei unterschiedlicher Luftdosierung

In Abbildung 5.45 ist die Zunahme des gelösten Sauerstoffs für verschiedene Luftdosierungsraten in Wasser wiedergegeben. Je mehr Luft dosiert wurde, desto mehr Sauerstoff wurde bei gleicher Rührgeschwindigkeit (1500rpm) aufgenommen. Prozentual betrachtet nahm die Aufnahme mit steigender Luftdosierung allerdings ab. Die entsprechenden Werte sind in Tabelle 5.28 wiedergegeben. Wie Abbildung 5.46 zeigt, erhöhte sich der Basenverbrauch mit zunehmender Luftdosierung. Bei einer Luftdosierung von 6,00mL allerdings war der Verbrauch etwas höher als bei 20,00mL. Die Probe mit Zugabe von 0,8g Ferrihydrit lag im Verbrauch am höchsten. Ein Vergleich der Domänengrößen der Magnetite ist in Tabelle 5.29 und in Abbildung 5.48 gegeben. Die Größe nahm mit steigender Luftdosierung zu. Dies war auch in guter Übereinstimmung mit den Kristallitgrößen der im TEM beobachteten Magnetite (Abbildungen 5.49 bis 5.53). Die Röntgendiffraktogramme sind in Abbildung 5.47 dargestellt.

Tabelle 5.28 Abhängigkeit der Sauerstoffaufnahme von der Luftdosierung bei mittlerer Rührgeschwindigkeit in 250mL Wasser unter Argonatmosphäre

Luftdosierung in $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$	Sauerstoffzugabe in $\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$	Sauerstoffaufnahme in $\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$	gelöster Sauerstoff in %
0,08	0,75	0,58	77,3
0,40	3,75	0,53	70,7
6,00	56,21	2,24	4,0
20,00	187,38	4,49	2,4

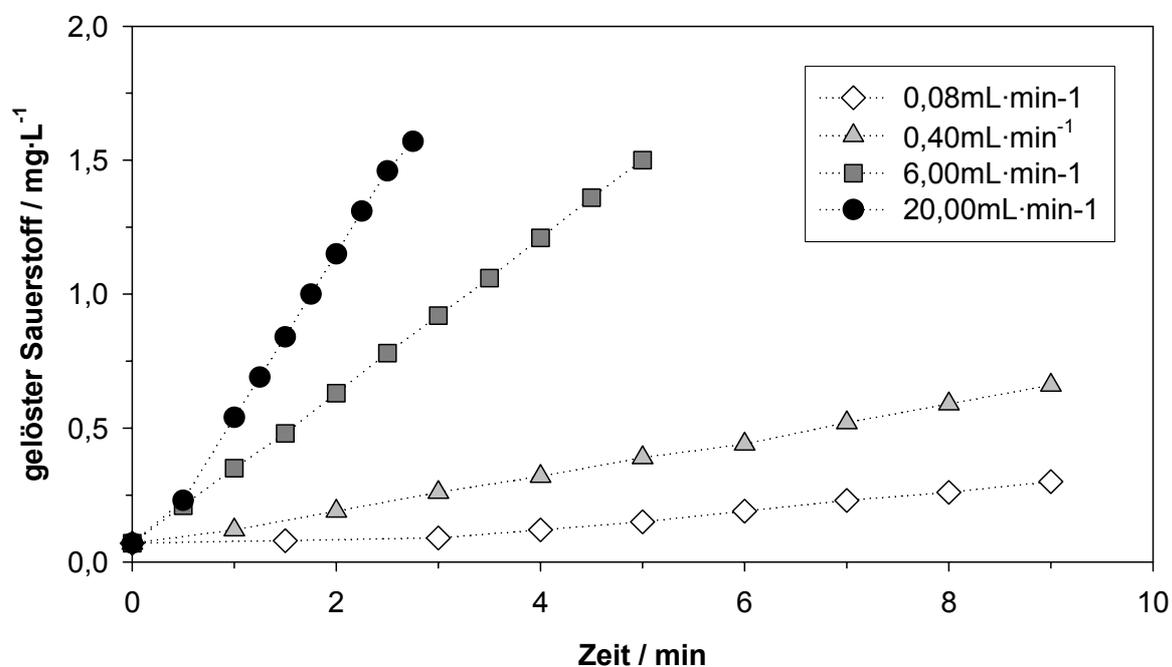


Abbildung 5.45 Zunahme des gelösten Sauerstoffs bei unterschiedlicher Luftdosierung und mittlerer Rührgeschwindigkeit in 250mL Wasser unter Argonatmosphäre

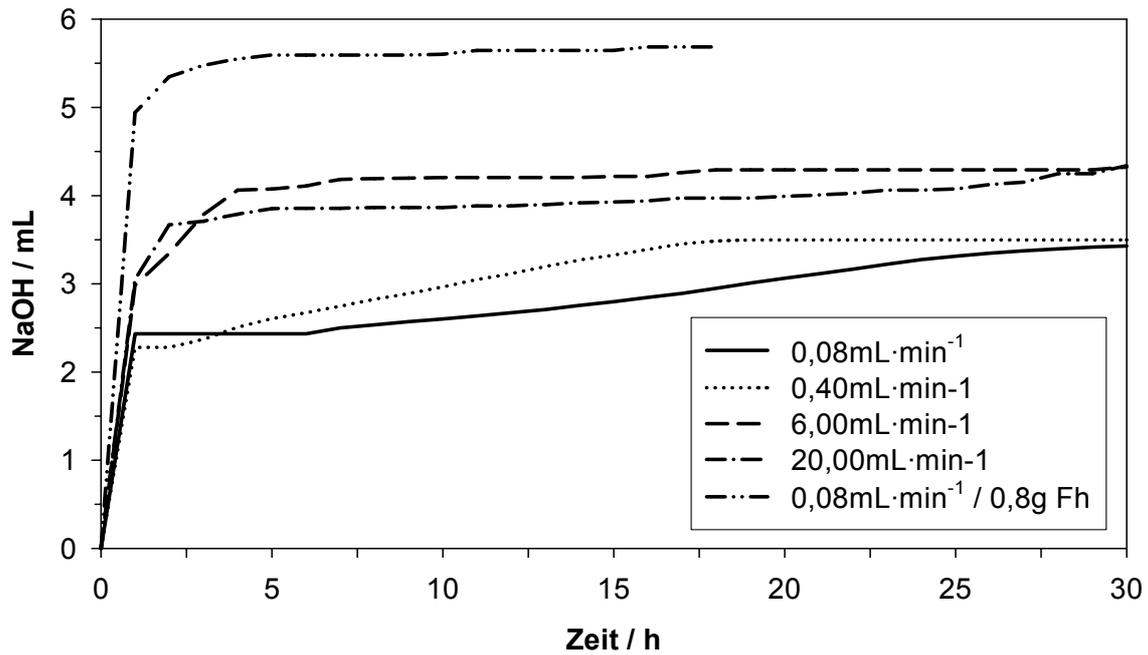


Abbildung 5.46 Verbrauch von Natronlauge während Phase 2 mit unterschiedlicher Luftdosierung bei pH 10; $c(\text{NaOH})=1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

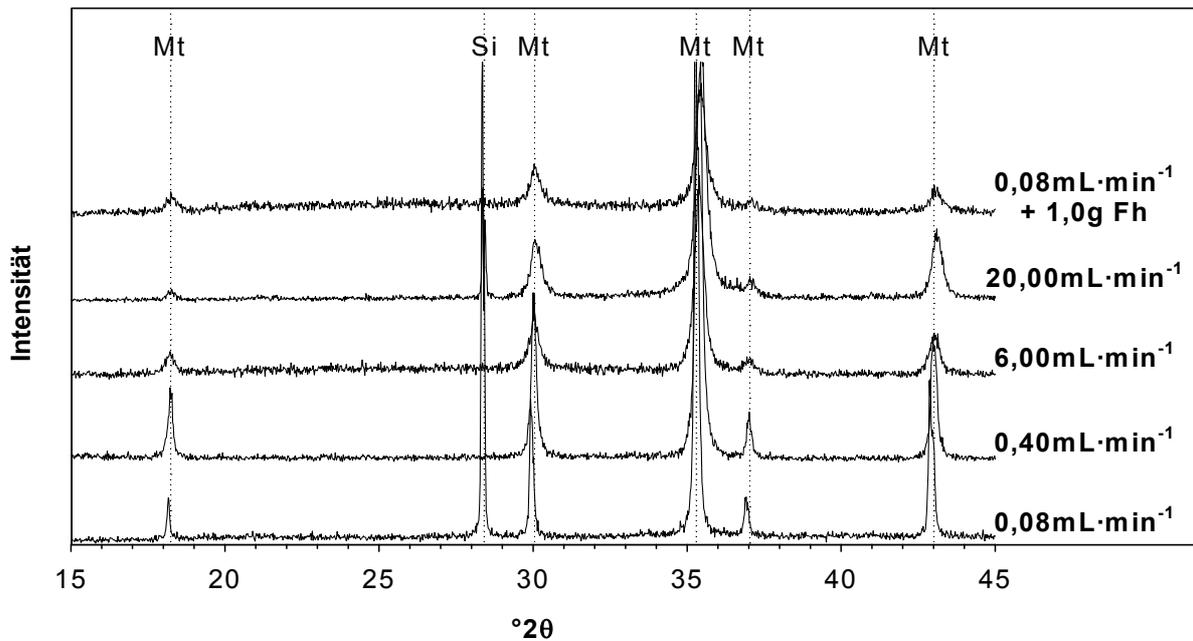


Abbildung 5.47 Röntgendiffraktogramme der Reaktionsprodukte in Phase 2 bei pH 10 mit unterschiedlichen Luftdosierungsraten; Legende: Magnetit (Mt) und Silizium (Si) als Standard zugegeben; zur deutlicheren Darstellung wurden nur die Hauptpeaks gekennzeichnet; Strahlung: $\text{CuK}\alpha$

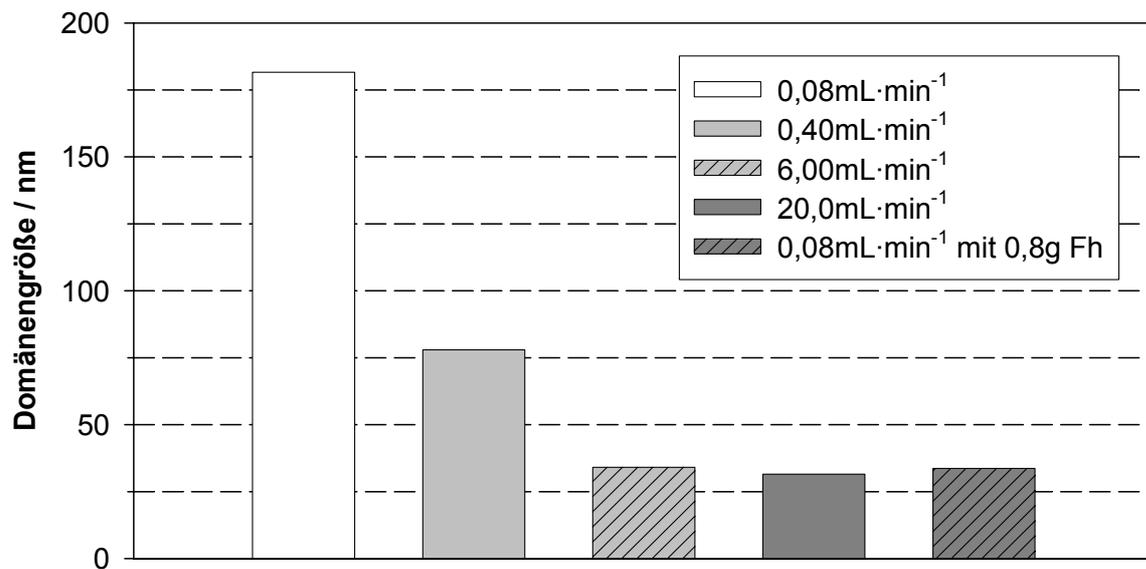


Abbildung 5.48 Vergleich der Domänengrößen von Magnetit mit unterschiedlichen Luftdosierungsraten bei pH 10

Tabelle 5.29 Domänengrößen der Magnetite mit unterschiedlicher Luftdosierung bei pH 10

Luftdosierung in $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	Domänengröße Mt (311) in nm
0,08	182
0,40	78
6,00	34
20,00	32
0,08 (mit Fh)	43

Luftdosierung von $0,08 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$

In der ersten Stunde wurden 2,432 mL Natronlauge dosiert (Tabelle 5.30). Anschließend an ein Plateau wurden im Zeitraum von 6h bis 27h weitere 0,045 mL pro Stunde dosiert. Zwischen 27h und 44h erfolgte mit $0,010 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ nahezu keine Dosierung mehr. Die Domänen der Kristalle lagen bei 182 nm (Tabelle 5.29). Abbildung 5.49 zeigt die gebildeten Magnetite, die alle eine ähnliche Größe besitzen. Die berechneten Domänengrößen sind in guter Übereinstimmung mit den im TEM beobachteten Kristallitgrößen.

Tabelle 5.30 Verbrauch von Natronlauge während Phase 2 mit $0,08\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ Luftdosierung bei einem pH-Wert von 10; $c(\text{NaOH})=1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Zeit in h	NaOH in mL (gesamt)	NaOH in mL (durchschnittlich)
0-1	2,432	2,432
1-6	2,432	0
6-27	3,374	0,045
27-44	3,548	0,010

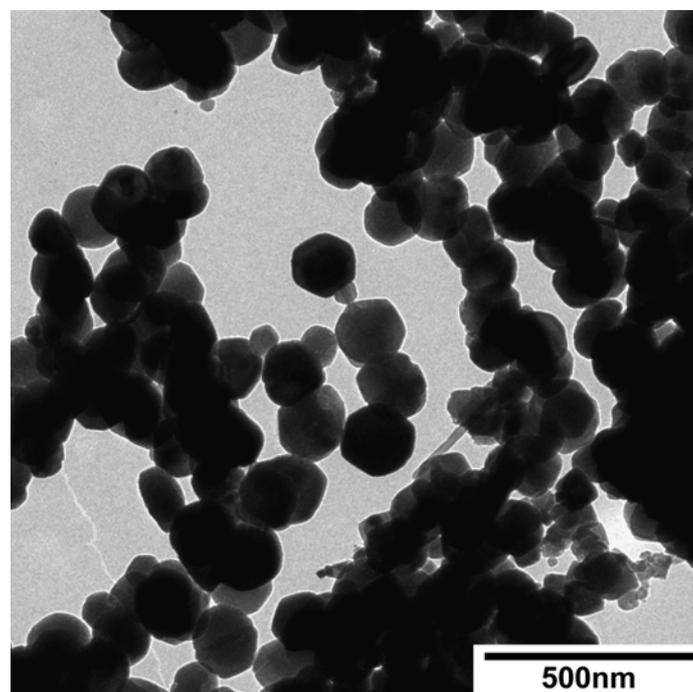


Abbildung 5.49 TEM-Aufnahme der Magnetite bei einer Luftdosierung von $0,08\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$

Luftdosierung von $0,40\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$

In der ersten Stunde wurden $2,278\text{mL}$ Natronlauge dosiert und anschließend wurde eine Stunde lang keine Base mehr dosiert (Tabelle 5.31). Im Zeitraum von 2h bis 18h wurden $0,076\text{mL}$ Luft je Stunde dosiert. Nach 18h erfolgte keine Dosierung von Natronlauge mehr. Die Domänengröße der Magnetite lag bei 78nm , was auch der durchschnittlichen Größe der Kristalle entsprach (Abbildung 5.50).

Tabelle 5.31 Verbrauch von Natronlauge während Phase 2 mit $0,40\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ Luftdosierung bei pH 10; $c(\text{NaOH})=1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Zeit in h	NaOH in mL (gesamt)	NaOH in mL (durchschnittlich)
0-1	2,278	2,278
1-2	2,278	0
2-18	3,498	0,076
18-97	3,498	0

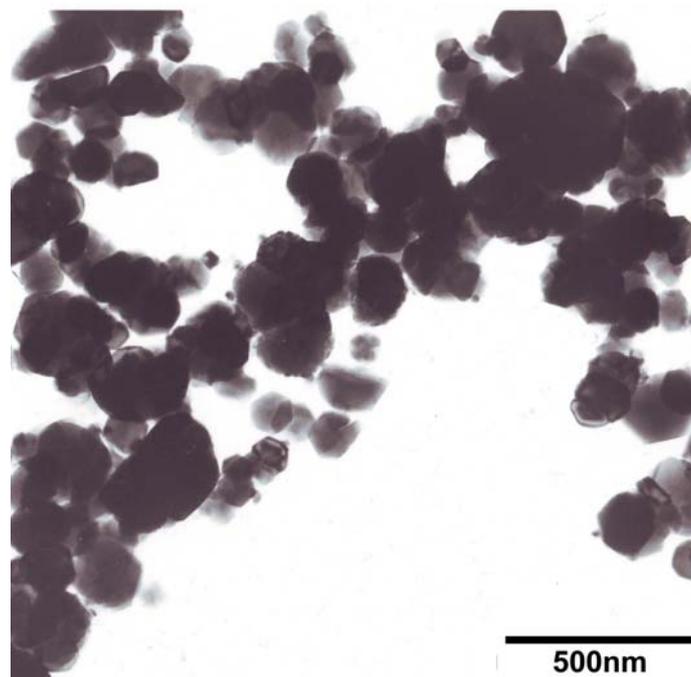


Abbildung 5.50 TEM-Aufnahme der Magnetite bei einer Luftdosierung von $0,40\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$

Luftdosierung von $6,00\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$

In der ersten Stunde wurden $2,984\text{mL}$ Natronlauge zugegeben (Tabelle 5.32). Anschließend wurden stündlich $0,136\text{mL}$ NaOH dosiert. Von 10h bis 33h erfolgte mit $0,011\text{mL}$ pro Stunde nahezu keine Dosierung mehr. Nach 33h wurde keine Base mehr zugegeben. Die Domänen der Magnetite lagen bei 34nm . Dies war in guter Übereinstimmung mit den TEM-Bildern (Abbildung 5.51), wenn man davon ausgeht, dass die berechneten Domänengrößen einen Mittelwert darstellen.

Tabelle 5.32 Verbrauch von Natronlauge während Phase 2 mit $6,00\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ Luftdosierung bei pH 10; $c(\text{NaOH})=1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Zeit in h	NaOH in mL (gesamt)	NaOH in mL (durchschnittlich)
0-1	2,984	2,984
1-10	4,204	0,136
10-33	4,464	0,011
33-39	4,464	0

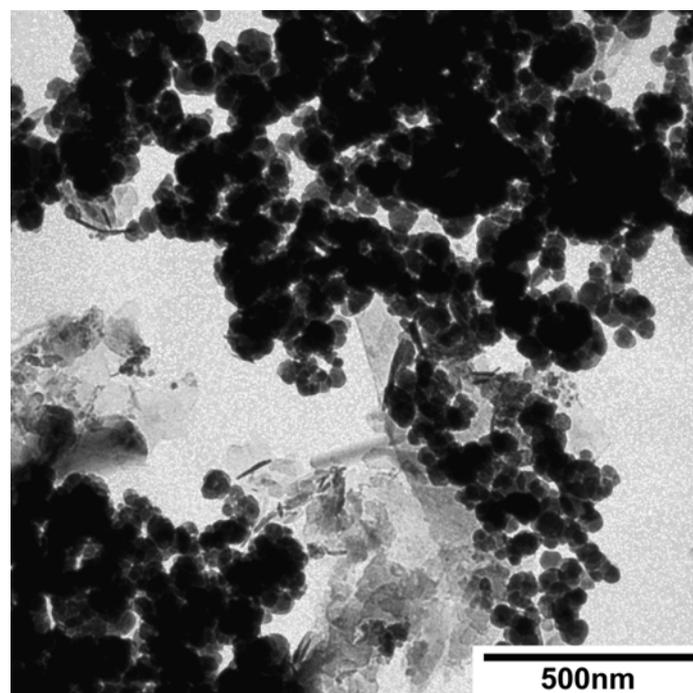


Abbildung 5.51 TEM-Aufnahme der Magnetite bei einer Luftdosierung von $6,00\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$

Luftdosierung von $20,00\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$

Während der ersten Stunde wurden $3,052\text{mL}$ Natronlauge zugegeben (Tabelle 5.33). Anschließend erfolgte eine Dosierung von $0,116\text{mL}$ pro Stunde. Im Zeitraum zwischen 8h bis 39h wurden noch $0,017\text{mL}$ NaOH dosiert. Die Domänengröße der Magnetite lag bei 32nm , was ebenfalls vergleichbar war mit den Kristallitgrößen der TEM-Bilder (Abbildung 5.52).

Tabelle 5.33 Verbrauch von Natronlauge während Phase 2 bei pH 10 mit $20,00\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ Luftdosierung; $c(\text{NaOH})=1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Zeit in h	NaOH in mL (gesamt)	NaOH in mL (durchschnittlich)
0-1	3,052	3,052
1-8	3,864	0,116
8-39	4,432	0,017

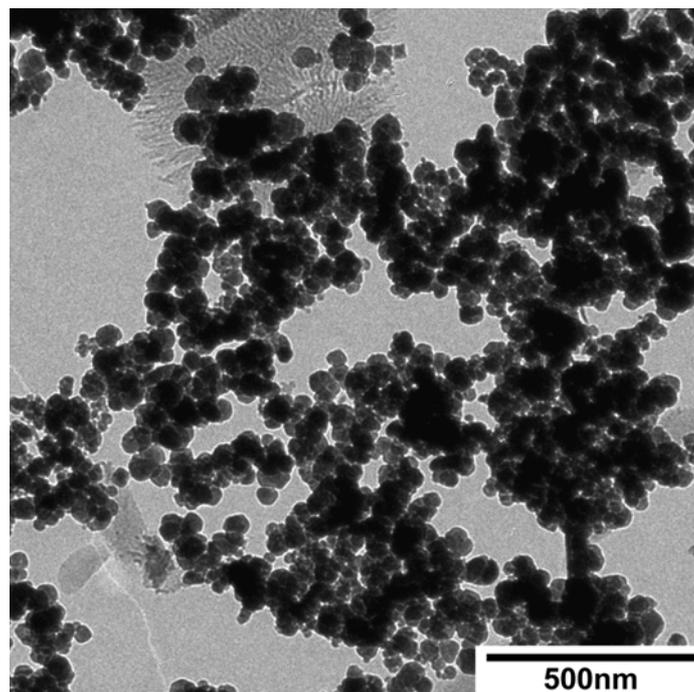


Abbildung 5.52 TEM-Aufnahme der Magnetite bei einer Luftdosierung von $20,00\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$

Luftdosierung von $0,08\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ mit Ferrihydrit

Es wurden $4,940\text{mL}$ Natronlauge in der ersten Stunde zugegeben (Tabelle 5.34). Danach wurden von 1h bis 4h durchschnittlich $0,123\text{mL}$ pro Stunde dosiert. Ein kurzes Plateau lag im Bereich von 4h bis 6h. Im Zeitraum von 6h bis 17h wurde mit $0,004\text{mL}$ pro Stunde nahezu keine Base mehr zugegeben. Bereits nach 90min war kein Grüner Rost mehr vorhanden. Die Domänengröße der Magnetite lag bei 43nm , was in guter Übereinstimmung mit dem TEM-Bildern war (Abbildung 5.53).

Tabelle 5.34 Verbrauch von Natronlauge während Phase 2 mit $0,08\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ Luftdosierung und Zugabe von $0,8\text{g}$ Ferrihydrit bei pH 10; $c(\text{NaOH})=1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Zeit in h	NaOH in mL (gesamt)	NaOH in mL (durchschnittlich)
0-1	4,940	4,940
1-5	5,592	0,163
5-9	5,592	0
9-18	5,684	0,010

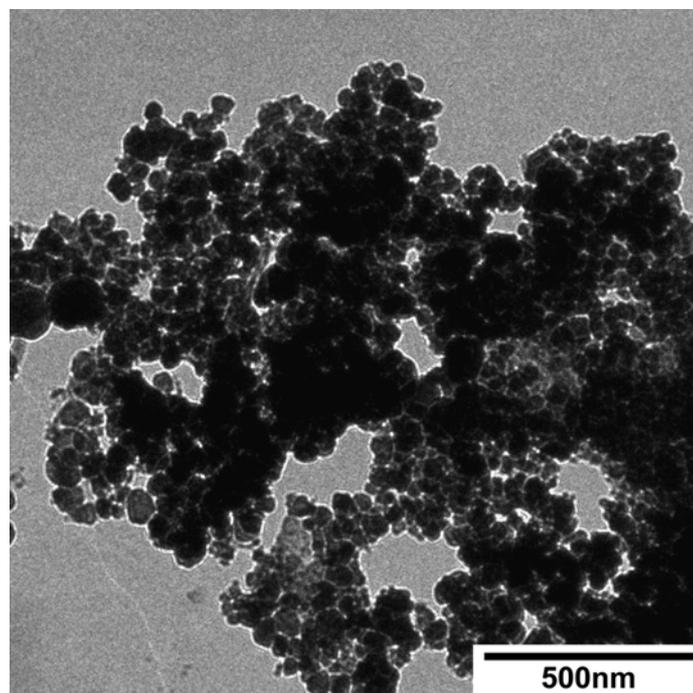


Abbildung 5.53 TEM-Aufnahme der Magnetite bei einer Luftdosierung von $0,08\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ und mit einer Zugabe von $0,8\text{g}$ Ferrihydrit

5.2.6 Experimente mit und ohne Alterung

Die 14h unter Argonatmosphäre gealterte Probe von Grünem Rost zeigte beim Basenverbrauch während Phase 2 deutliche Unterschiede zu der Probe von frisch gefälltem Grünem Rost. Abbildung 5.54 kann entnommen werden, dass der Basenverbrauch für die gealterte Probe geringer war als für die frisch gefällte Probe. Ein weiterer Unterschied bestand zwischen den Domänengrößen der gebildeten Magnetite. Bei der gealterten Probe lag die Domänengröße mit 237nm (Tabelle 5.38) deutlich höher als bei der nicht gealterten Probe mit 142nm (Tabelle 5.36). Ebenfalls erhöhte sich die Reaktionszeit in Phase 2 für die gealterte Probe. Die Synthese dauerte zwischen 25h bis 38h, während die Synthese mit frisch gefälltem Grünem Rost 11h dauerte.

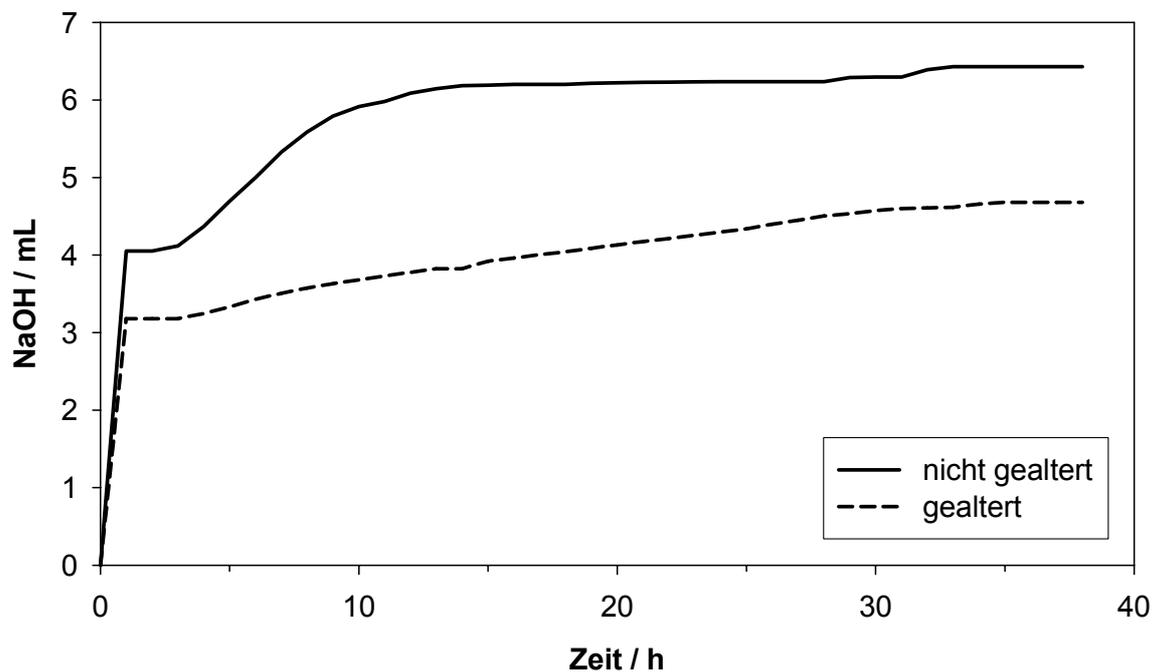


Abbildung 5.54 Verbrauch von Natronlauge während Phase 2 einer gealterten und nicht gealterten Probe bei pH 10; $c(\text{NaOH})=1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Oxidationsreihe einer frisch gefüllten Probe von Grünem Rost bei pH 10

Tabelle 5.35 zeigt, dass innerhalb der ersten Stunde 4,052mL Natronlauge dosiert wurden. In der zweiten Stunde erfolgte keine Zugabe von Natronlauge. Von 2h bis 10h lag der durchschnittliche Basenverbrauch bei 0,233mL pro Stunde. Bereits nach 10h wurden stündlich nur noch 0,048mL Natronlauge zugegeben und im Zeitraum von 16h bis 24h lag die Dosierung bei 0,005mL. Anschließend wurde erst nach 28h erneut Base mit einer mittleren Geschwindigkeit von 0,039mL zugegeben. Nach 33h erfolgte keine Zugabe von Natronlauge mehr. In den ersten 7h schwankten die Domänengrößen von Grünem Rost (Tabelle 5.36, Abbildung 5.55). Erst in der Messung nach 9h wurden die Domänen deutlich kleiner. Nach 11h war kein Grüner Rost mehr vorhanden. Der Wachstum von Magnetit begann bereits nach 3h und die Domänengröße lag nach 26h bei 142nm. Mittels Infrarotdaten kann anhand der Sulfatbande bei 976cm^{-1} (Abbildung 9.5, Anhang B) ebenfalls die Auflösung von Grünem Rost beobachtet werden. Diese Daten korrelieren gut mit den röntgenographischen Untersuchungen (Abbildung 5.56). Der in manchen Röntgendiffraktogrammen enthaltene Buckel geht auf einen höheren Glyceringehalt der Probe zurück.

Tabelle 5.35 Verbrauch von Natronlauge während Phase 2 einer nicht gealterten Probe bei pH 10; $c(\text{NaOH})=1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Zeit in h	NaOH in mL (gesamt)	NaOH in mL (durchschnittlich)
0-1	4,052	4,052
1-2	4,052	0
2-10	5,914	0,233
10-16	6,200	0,048
16-24	6,236	0,005
24-28	6,236	0
28-33	6,430	0,039
33-38	6,430	0

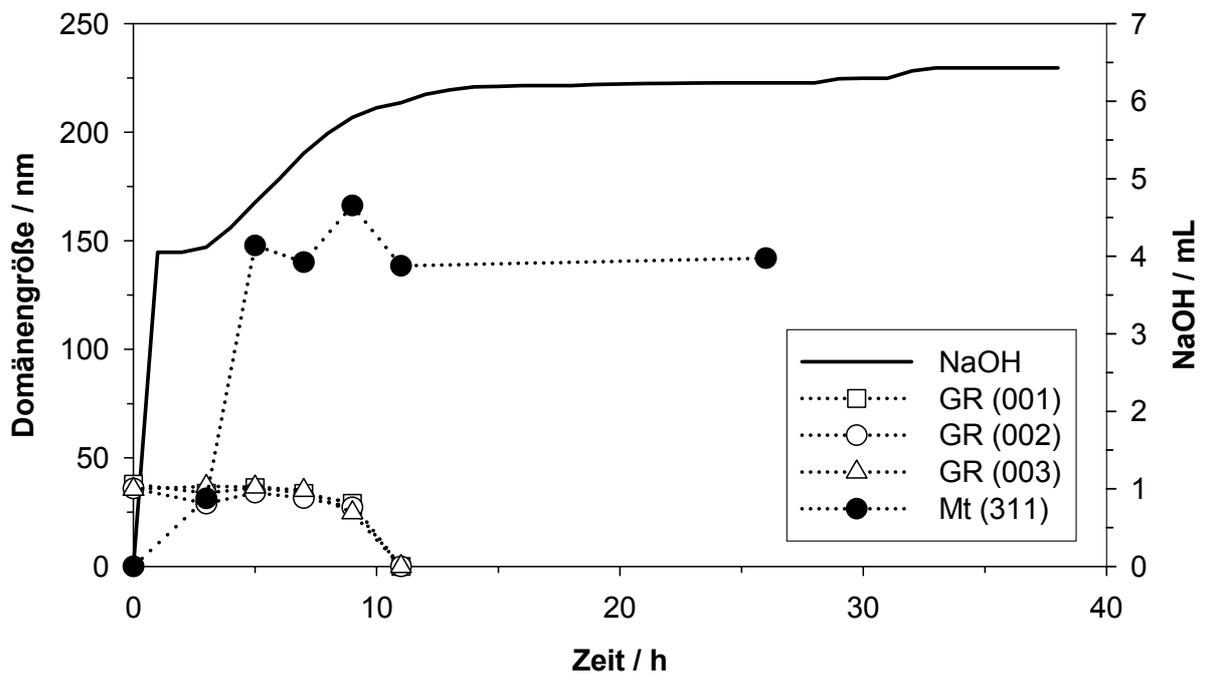
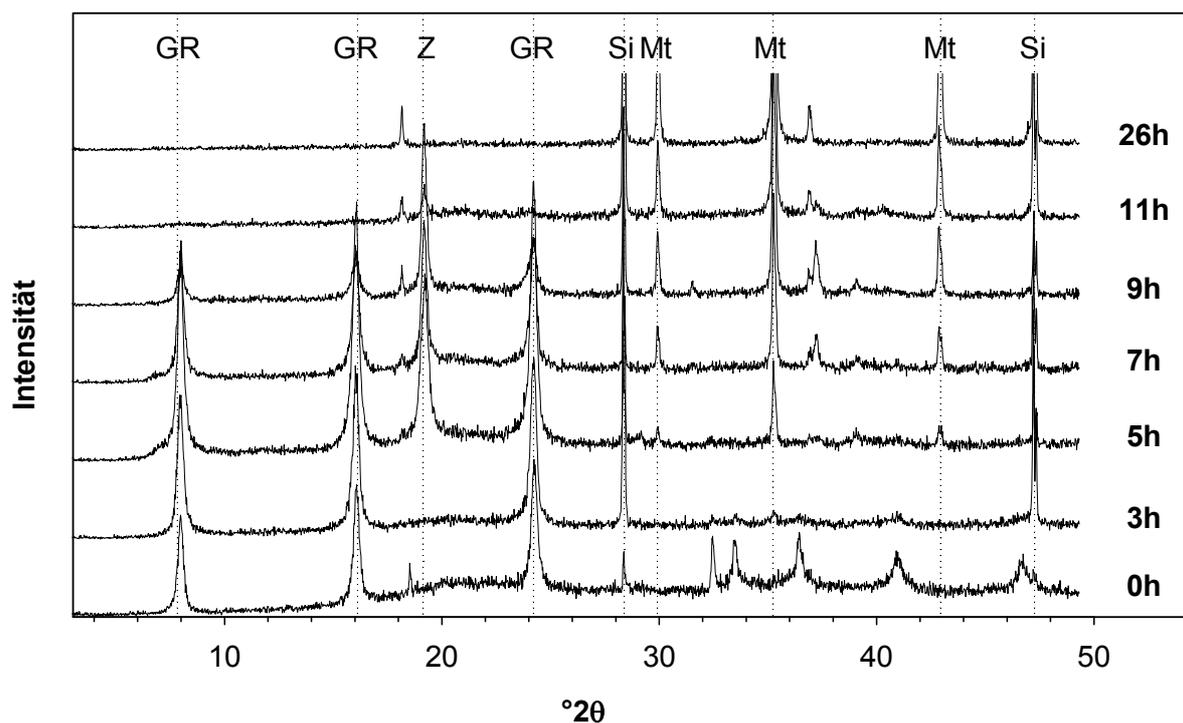


Abbildung 5.55 Vergleich des NaOH-Verbrauchs und der Veränderung der Domänengrößen für die Reflexe (001), (002), (003) von nicht gealtertem Grünem Rost (GR) und für (311) bei Magnetit (Mt) bei pH 10; $c(\text{NaOH})=1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Tabelle 5.36 Veränderung der Domänengrößen der Kristalle einer nicht gealterten Probe während Phase 2 bei pH 10

Zeit in h	Domänengröße in nm			
	GR (001)	GR (002)	GR (003)	Mt (311)
0	38	36	36	0
3	34	29	37	31
5	36	34	37	148
7	34	31	35	140
9	29	27	25	166
11	0	0	0	138
26	0	0	0	142

**Abbildung 5.56** Röntgendiffraktogramme der Reaktionsprodukte einer nicht gealterten Probe in Phase 2 bei pH 10 zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Synthese; Legende: Grüner Rost (GR), Magnetit (Mt), Zwischenphase (Z) und Silizium (Si) als Standard zugegeben; zur deutlicheren Darstellung wurden nur die Hauptpeaks gekennzeichnet; Strahlung: $\text{CuK}\alpha$

Oxidationsreihe einer gealterten Probe von Grünem Rost bei pH 10

Wie Tabelle 5.37 zeigt, wurden in der ersten Stunde 3,180mL Natronlauge zugegeben. Erst nach 3h wurde weiter Natronlauge mit einer durchschnittlichen Geschwindigkeit von 0,047mL zugegeben. Nach 35h erfolgte keine Dosierung mehr. Die Magnetitbildung hat nach 6h begonnen (Tabelle 5.38 und Abbildung 5.57) und nach 38h war kein Grüner Rost mehr vorhanden. In guter Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen sind ebenfalls die Infrarotdaten (Sulfatbande bei 976cm^{-1} , Abbildung 9.6, Anhang B). Für Magnetit lag die Domänengröße bei 237nm. Teilweise zeigten manche XRD-Messungen einen Buckel (Abbildung 5.58), der auf einen etwas höheren Glyceringehalt der jeweiligen Probe zurückgeht.

Tabelle 5.37 Verbrauch von Natronlauge während Phase 2 einer gealterten Probe bei pH 10; $c(\text{NaOH})=1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Zeit in h	NaOH in mL (gesamt)	NaOH in mL (durchschnittlich)
0-1	3,180	3,180
1-3	3,180	0
3-35	4,680	0,047
35-38	4,680	0

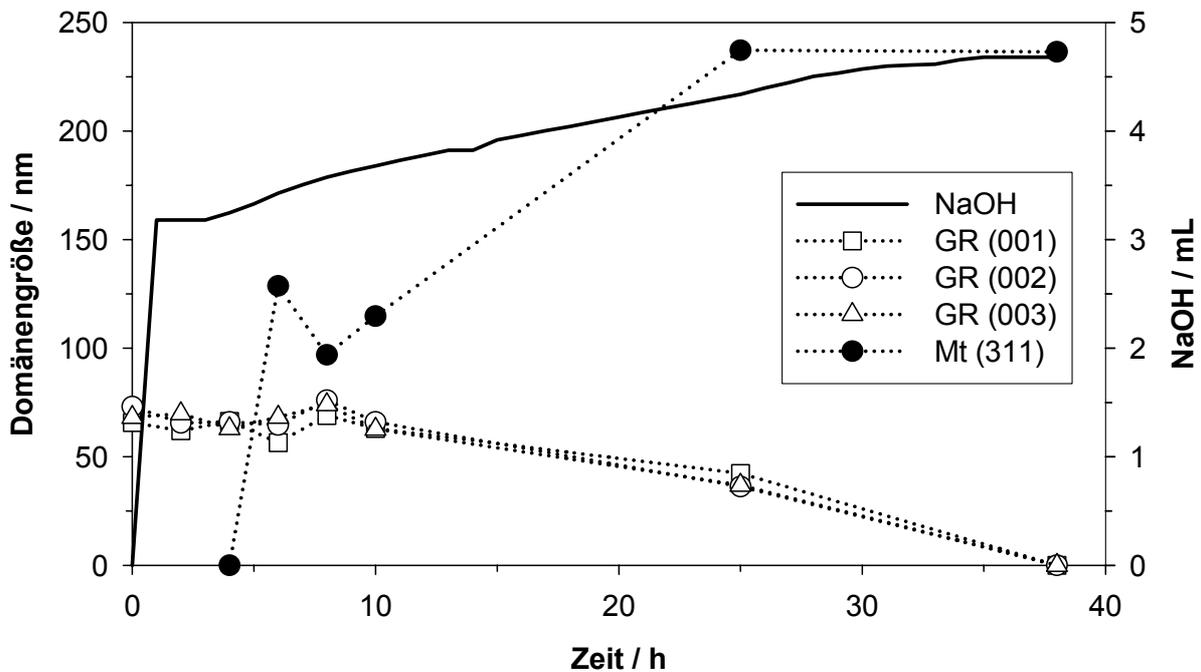
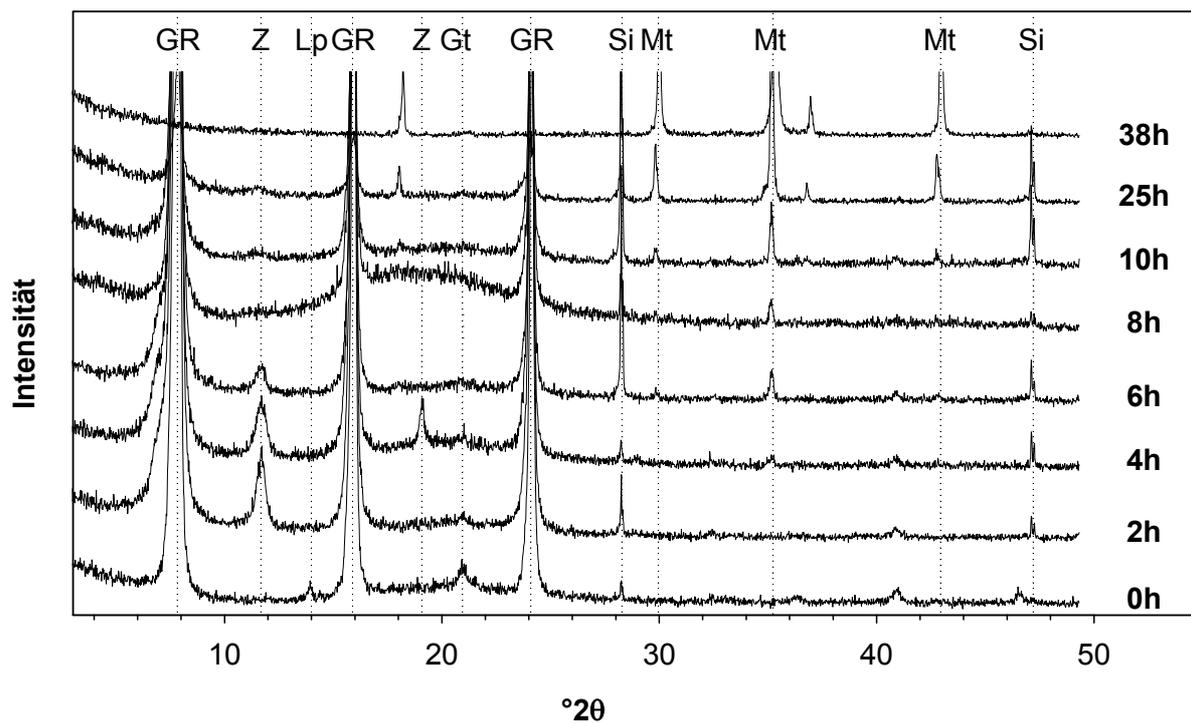


Abbildung 5.57 Vergleich des NaOH-Verbrauchs und der Veränderung der Domänengrößen für die Reflexe (001), (002), (003) von gealtertem Grünem Rost (GR) und für (311) bei Magnetit (Mt) bei pH 10; $c(\text{NaOH})=1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Tabelle 5.38 Veränderung der Domänengrößen der Kristalle einer gealterten Probe während Phase 2 bei pH 10

Zeit in h	Domänengröße in nm			
	GR (001)	GR (002)	GR (003)	Mt (311)
0	66	73	68	0
2	62	66	70	0
4	66	66	63	0
6	57	65	68	129
8	69	76	74	97
10	63	66	63	115
25	42	36	37	237
38	0	0	0	237

**Abbildung 5.58** Röntgendiffraktogramme der Reaktionsprodukte einer gealterten Probe in Phase 2 bei pH 10 zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Synthese; Legende: Grüner Rost (GR), Magnetit (Mt), Lepidokrokit (Lp), Goethit (Gt), Zwischenphase (Z) und Silizium (Si) als Standard zugegeben; zur deutlicheren Darstellung wurden nur die Hauptpeaks gekennzeichnet; Strahlung: CuK α

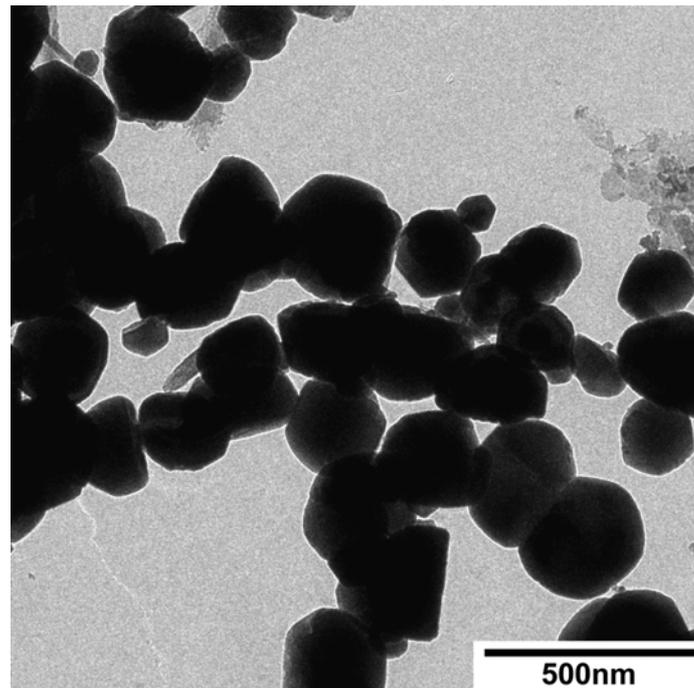


Abbildung 5.59 TEM-Aufnahme der hergestellten Magnetite einer gealterten Probe

5.2.7 Bestimmung der Sättigungsmagnetisierung

Für die Experimente bei unterschiedlichen pH-Werten mit einer Luftdosierung von $0,08 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ und mit einer Luftdosierung von $6,00 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ bei pH 10 und wurde die Sättigungsmagnetisierung bestimmt. Wie aus Tabelle 5.39 hervorgeht, nahm mit steigendem pH-Wert auch die Sättigungsmagnetisierung von $52,4 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ für pH 7 auf $86,4 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ für einen pH-Wert von 9 zu. Bei pH 10 war die Sättigungsmagnetisierung mit $69,1 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ für eine Luftdosierung von $6,00 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ geringer als bei pH 8 und pH 9 für eine Luftdosierung von $0,08 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

Tabelle 5.39 Vergleich der Sättigungsmagnetisierung für verschiedene Experimente

pH-Wert	Luftdosierung in $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	Domänengröße in nm	H_C in $\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$	Remanenz in $\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$	Sättigungsmagnetisierung in $\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$
7	0,08	96	-	-	52,4
8	0,08	75	10,4	19,7	82,0
9	0,08	130	6,9	8,6	86,4
10	6,00	42	5,9	8,0	69,1

5.2.8 Reproduzierbarkeit der Experimente

Im Folgenden wird die Reproduzierbarkeit für unterschiedliche Experimente dargestellt. Generell war die Reproduzierbarkeit gut. Tabelle 5.40 zeigt die Abweichung zur durchschnittlichen Domänengröße von Magnetit für den Reflex (311). Die zugehörigen Röntgendiffraktogramme sind in den Abbildungen 5.60 bis 5.66 dargestellt.

Tabelle 5.40 Durchschnittliche Domänengrößen von Magnetit bei unterschiedlichen Synthesebedingungen

pH-Wert	Luftdosierung in mL·min ⁻¹	Ferrihydritzugabe in g	Domänengröße in nm
7	0,08	-	103 ± 11
8	0,08	-	80 ± 7
9	0,08	-	128 ± 3
10	0,08	-	188 ± 5
10	6,00	-	41 ± 6
10	0,08	0,8	33 ± 1
10	0,08	3,5	116 ± 8

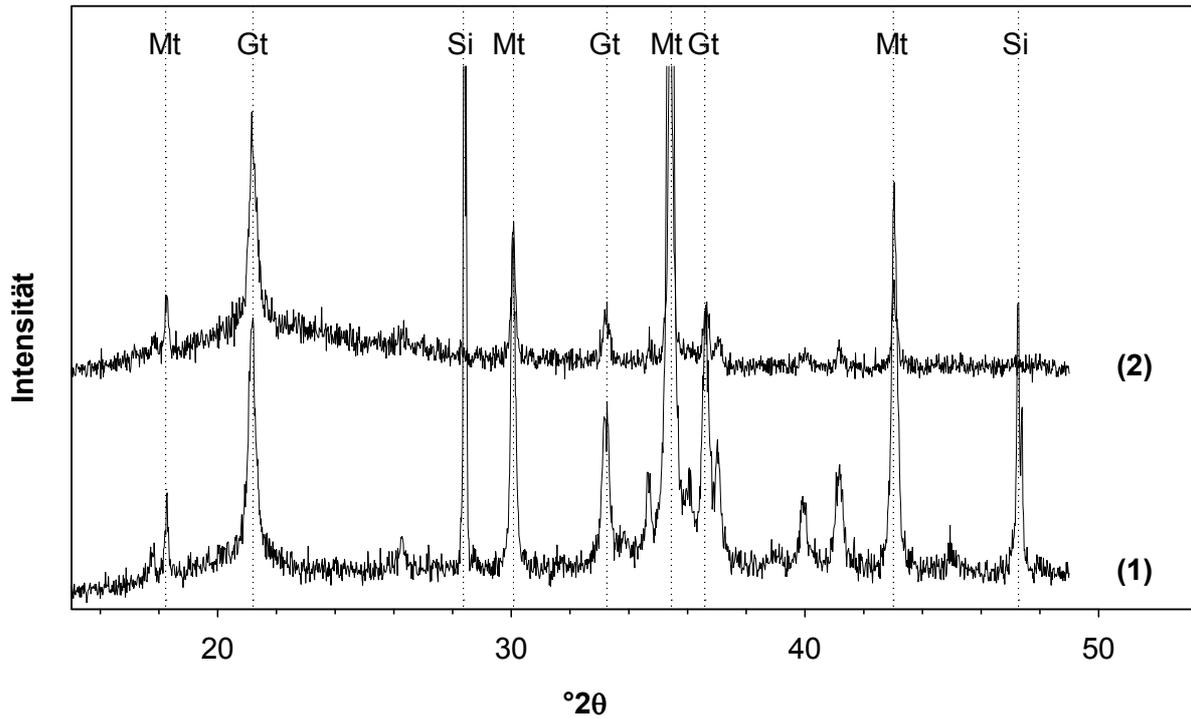


Abbildung 5.60 Vergleich der Röntgendiffraktogramme der Experimente (1) mit 96nm und (2) mit 111nm Domänengröße von Magnetit für den Reflex (311) bei pH 7; Legende: Magnetit (Mt), Goethit (Gt) und Silizium (Si) als Standard zugegeben; nur Hauptpeaks gekennzeichnet; Strahlung: $\text{CuK}\alpha$

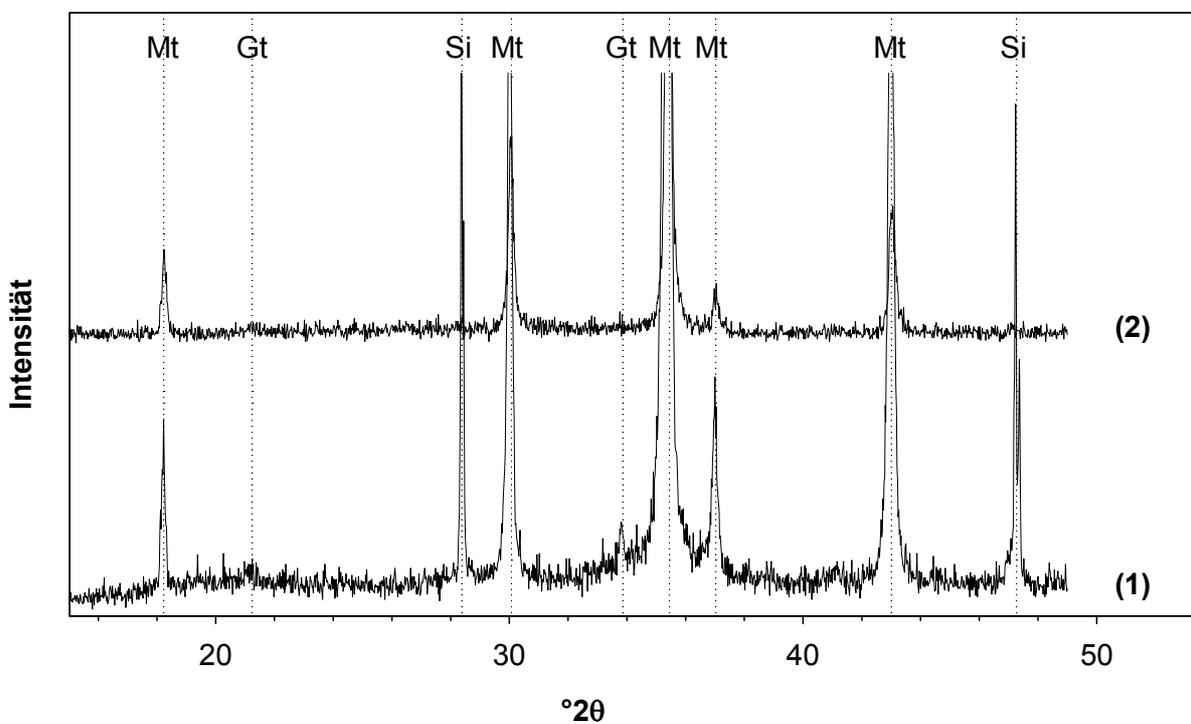


Abbildung 5.61 Vergleich der Röntgendiffraktogramme der Experimente (1) mit 85nm und (2) mit 75nm Domänengröße von Magnetit für den Reflex (311) bei pH 8; Legende: Magnetit (Mt), Goethit (Gt) und Silizium (Si) als Standard zugegeben; nur Hauptpeaks gekennzeichnet; Strahlung: $\text{CuK}\alpha$

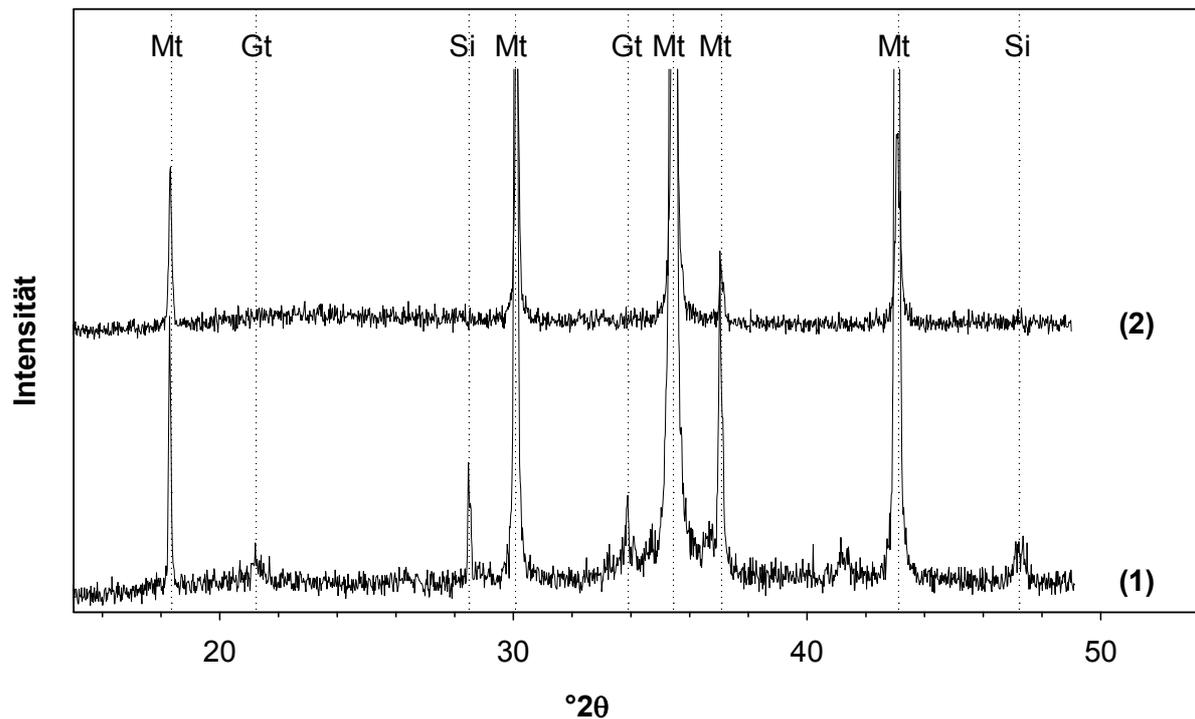


Abbildung 5.62 Vergleich der Röntgendiffraktogramme der Experimente (1) mit 126nm und (2) mit 130nm Domänengröße von Magnetit für den Reflex (311) bei pH 9; Legende: Magnetit (Mt), Goethit (Gt) und Silizium (Si) als Standard zugegeben; nur Hauptpeaks gekennzeichnet; Strahlung: $\text{CuK}\alpha$

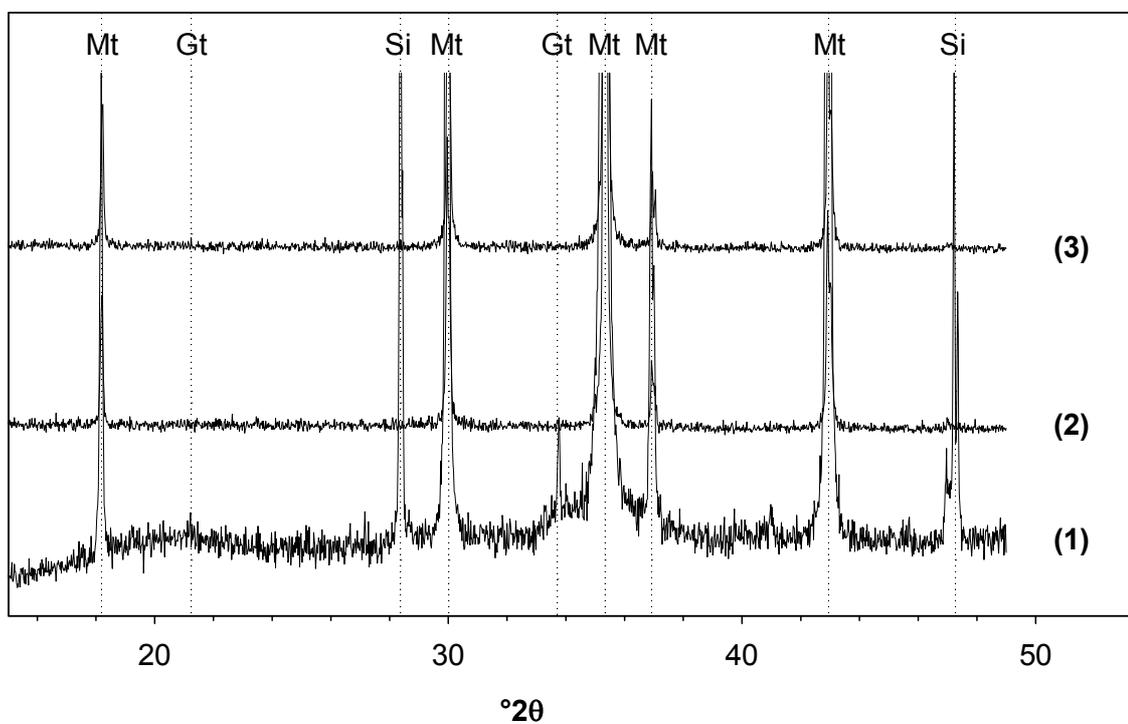


Abbildung 5.63 Vergleich der Röntgendiffraktogramme der Experimente mit (1) 182nm (2) 191nm und (3) 191nm Domänengröße von Magnetit für den Reflex (311) bei pH 10; Legende: Magnetit (Mt) und Silizium (Si) als Standard zugegeben; nur Hauptpeaks gekennzeichnet; Strahlung: $\text{CuK}\alpha$

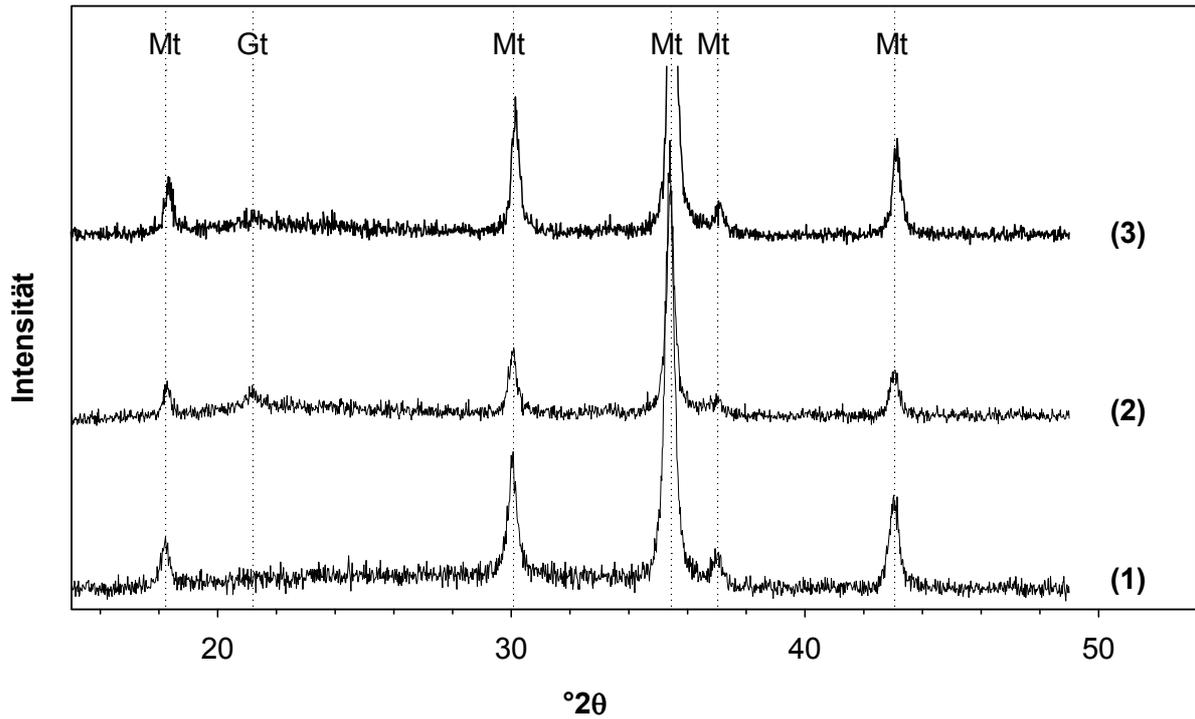


Abbildung 5.64 Vergleich der Röntgendiffraktogramme der Experimente (1) mit 34nm, (2) mit 46nm und (3) mit 42nm Domänengröße von Magnetit für den Reflex (311) bei einer Luftdosierung von $6,00\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$; Legende: Magnetit (Mt) und Goethit (Gt); Strahlung: $\text{CuK}\alpha$

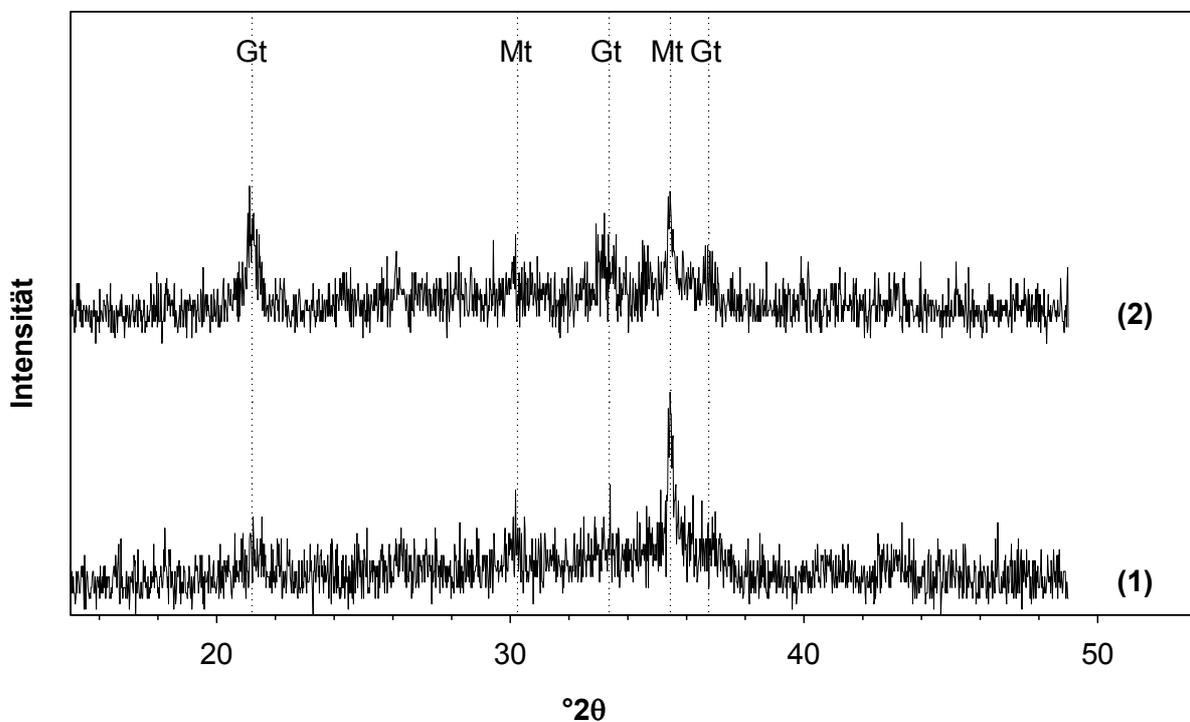


Abbildung 5.65 Vergleich der Röntgendiffraktogramme der Experimente (1) mit 110nm und (2) mit 122nm Domänengröße von Magnetit für den Reflex (311) bei Zugabe von 3,5g Ferrihydrit und einer Luftdosierung von $0,08\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$; Legende: Magnetit (Mt) und Goethit (Gt); Strahlung: $\text{CuK}\alpha$

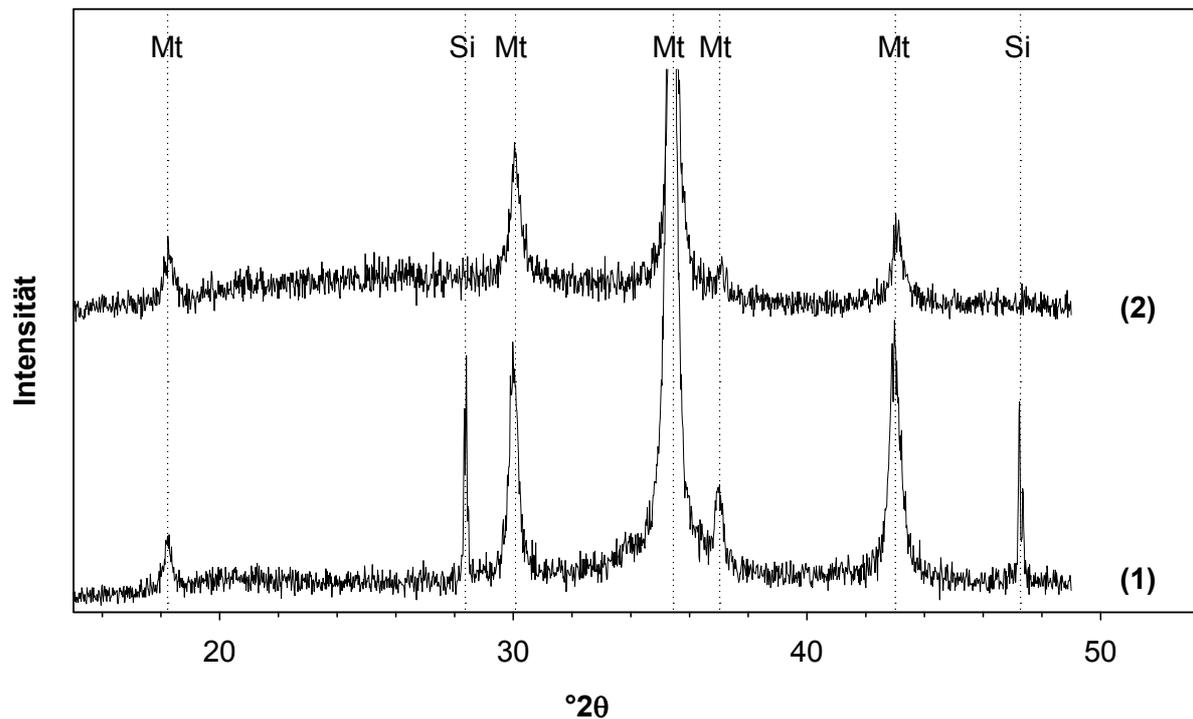


Abbildung 5.66 Vergleich der Röntgendiffraktogramme der Experimente (1) mit 34nm und (2) mit 32nm Domänengröße von Magnetit für den Reflex (311) bei Zugabe von 0,8g Ferrihydrit und einer Luftdosierung von $0,08\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$; Legende: Magnetit (Mt) und Silizium (Si); Strahlung: $\text{CuK}\alpha$

5.3 Diskussion und Zusammenfassung

Es hat sich anhand verschiedener Experimente gezeigt, dass die mit der Scherrergleichung bestimmten Domänengrößen in guter Übereinstimmung mit den im TEM beobachteten Kristallitgrößen sind. Daher kann im Folgenden davon ausgegangen werden, dass es sich bei den gebildeten Kristallen um Einkristalle handelt und somit die ermittelten Domänengrößen auch die Partikelgrößen wiedergeben.

5.3.1 Einfluss des pH-Wertes

Über den Basenverbrauch werden die bei der Reaktion freigesetzten Protonen und somit der Oxidationsprozess in der zweiten Phase überwacht. Anhand dessen kann die Reaktion in der zweiten Phase für pH 7 bis 10 in vier Bereiche untergliedert werden. Für die bei pH 7, 9 und 10 durchgeführten Experimente zeigt der Basenverbrauch zwei Bereiche mit Steigung und zwei Plateaubildungen. Bei pH 8 gibt es eine scheinbare Unterteilung in sechs Bereiche mit drei Steigungen und drei Plateaus. Bei Betrachtung der pH-Kurve (Abbildung 9.4, Anhang B) wird deutlich, dass das erste Plateau bei pH 8 kein Plateau ist, welches durch unterschiedliche Reaktionsbereiche entsteht, sondern durch Übertitration in der ersten Stunde. Somit kann auch für diesen pH-Wert die Reaktion in vier Bereiche unterteilt werden.

1. Steigung

Da in den unterschiedlichen Reaktionslösungen im Anschluss an Phase 1 noch zweiwertiges Eisen vorhanden ist, wird bis zum Erreichen der minimal erforderlichen Fe^{2+} -Konzentration in der Reaktionslösung zunächst weiter Base zugegeben und Grüner Rost bzw. nach Feitknecht und Keller (1950) bei pH-Werten über 8 auch $\text{Fe}(\text{OH})_2$ gebildet. Da die Luftdosierung mit $0,08\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ deutlich niedriger als in Phase 1 ist, dauert es bei pH 7 sechs Stunden bis das erste Plateau und somit das Ende der GR-Bildung erreicht wird. Bei pH 8 wird dieses Plateau erst nach 13h erreicht (2. Plateau in Abbildung 5.1). Für pH 9 und pH 10 wird bei gleicher Luftdosierung jeweils bereits nach einer Stunde keine Base mehr zugegeben. Dies verdeutlicht, dass die Kinetik der Reaktion bei pH 9 und pH 10 schneller ist. Als Ursache kann hierfür angegeben werden, dass zweiwertiges Eisen mit steigendem pH-Wert schneller oxidiert wird (Stumm und Lee, 1961).

Bei einem pH-Wert von 9 wird im Bereich der ersten Steigung weniger Sauerstoff zugegeben, als für die Synthese von Grünem Rost benötigt wird. Selbst für die Herstellung eines Grünen Rosts mit einem Fe^{3+} -Gehalt von 25% ist die Sauerstoffzufuhr, verglichen mit der Basenzugabe, nicht ausreichend. Nach Feitknecht und Keller (1950) beginnt bei pH-Werten über 8 die Bildung von $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Dieser hohe Basenverbrauch ist also damit zu deuten, dass neben GR zusätzlich $\text{Fe}(\text{OH})_2$ gebildet wird. Bestärkt wird dies dadurch, dass während dem ersten Plateau der pH-Wert ohne Basenzugabe ansteigt. Nach Gleichung 5.4 werden bei der Bildung von Grünem Rost aus Sauerstoff und $\text{Fe}(\text{OH})_2$ Hydroxidionen frei. Diese Hydroxidionen sorgen für einen Anstieg des pH-Wertes während dem ersten Plateau bei pH 9.

Das Experiment bei pH 10 hat während der ersten Steigung ebenfalls einen erhöhten Basenverbrauch. Es wird sogar etwas mehr Natronlauge zugegeben, als für die Umsetzung des gesamten Eisens zu GR oder $\text{Fe}(\text{OH})_2$ nötig ist. Anhand des pH-Wertverlaufs (Abbildung 9.4, Anhang B) wird deutlich, dass bei diesem Experiment im Bereich der ersten Steigung übertitriert wird. Zusätzlich werden wie auch bei pH 9 während dem ersten Plateau Hydroxidionen frei, was aus dem weiteren Anstieg des pH-Wertes hervorgeht und ebenfalls auf die Bildung von Grünem Rost aus $\text{Fe}(\text{OH})_2$ und Sauerstoff (Gleichung 5.4) zurückzuführen ist.

1. Plateau

Fällt die Fe^{2+} -Konzentration in der Reaktionslösung unter den erforderlichen Schwellenwert, beginnt Grüner Rost sich aufzulösen, da das Ionenaktivitätsprodukt geringer als das Löslichkeitsprodukt ist (Lewis, 1997). Es erfolgt zunächst keine Basendosierung mehr bzw. nur noch eine geringe Dosierung und es bildet sich ein Gleichgewicht zwischen Grünem Rost und dem zweiwertigen Eisen in der Reaktionslösung. Wie Lewis (1997) gezeigt hat, ist die minimale Eisenkonzentration vom pH-Wert abhängig und nimmt von $10,30\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ für pH 6,8 auf $0,19\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ für pH 8,0 ab. Dies wird auch anhand der bei der Synthese von Grünem Rost insgesamt verbrauchten Menge Natronlauge bis zum Erreichen des ersten Plateaus (2. Plateau für pH 8) deutlich. Mit steigendem pH-Wert wird, abzüglich der zur pH-Werteinstellung erforderlichen Basenmenge, bis zum Erreichen des ersten Plateaus mehr NaOH zugegeben. Dies

zeigt, dass mehr Eisen reagiert und somit in der Reaktionslösung eine geringere Eisenkonzentration vorliegt. Bei pH 7 wird für 16h, bei pH 9 für 9h und bei pH 10 für 5h keine Base dosiert. Während dem 13-stündigen Plateau bei pH 8 wird sehr wenig Base weiter dosiert. Die Ursache sowohl für die schnellere Bildung von Grünem Rost als auch für die kürzere Plateau-dauer bei pH 9 und pH 10 liegt darin begründet, dass zweiwertiges Eisen mit steigendem pH-Wert leichter oxidiert wird (Stumm und Lee, 1961; Cornell und Schwertmann, 1996).

Während dem 1. Plateau bzw. für pH 8 während dem 2. Plateau wird weiterhin Luft in das Reaktionsgefäß dosiert. In dieser Phase findet nach Vins et al. (1987) eine Umwandlung innerhalb des Grünen Rosts statt. Das zweiwertige Eisen wird in der Struktur von GR oxidiert. Nach Schwertmann und Fechter (1994) kann der Gehalt an dreiwertigem Eisen in Grünem Rost Werte bis zu 70% annehmen. Dieser Vorgang wird dadurch bestärkt, dass, verglichen mit dem Basenverbrauch, die Sauerstoffzugabe während der Umwandlung von GR zu Magnetit für das Experiment bei pH 7 zu gering ist, zumal bei pH 7 neben Magnetit auch Goethit gebildet wird. Bei gleichem Basenverbrauch wird zur Bildung von Goethit nach Gleichung 5.3 die doppelte Menge Sauerstoff benötigt wie zur Bildung von Magnetit (Gleichung 5.2). Für die Umwandlung von Grünem Rost mit einem Eisen(III)-Anteil von ungefähr 33% wäre daher eine höhere Sauerstoffzugabe erforderlich (Tabelle 9.1, Anhang B). Bei einem Eisen(III)-Gehalt von 70% hingegen ist die Sauerstoffzugabe ausreichend.

Anhand des pH-Wertverlaufs für das Experiment bei pH 8 (Abbildung 9.4, Anhang B) wird deutlich, dass das erste Plateau nicht durch das Erreichen der minimalen Eisenkonzentration in der Reaktionslösung entsteht. Durch Übertitration wird ein höherer pH-Wert eingestellt und die überschüssigen Hydroxidionen müssen vor erneuter Basenzugabe erst verbraucht werden. Alle drei Probennahmen fallen für das Experiment bei pH 8 in dieses zweite Plateau. Die Bestimmung der Domänengrößen verdeutlicht, dass während dem zweiten Plateau, was für die anderen pH-Werte dem ersten Plateau entspricht, noch kein Magnetit gebildet wird. Selbst in der Probe nach 24h Reaktionszeit ist noch kein Magnetit enthalten. In diesem Bereich verändert sich der Eisengehalt im Grünem Rost (Vins et al. 1987). Zu beobachten ist ebenfalls, dass für die Reflexe (001), (002) und (003) die Domänengrößen von Grünem Rost während der Synthese zunächst zunehmen. An Hand der TEM-Bilder von Grünem Rost (Abbildungen 4.5 und 4.6, Kapitel 4) wird deutlich, dass dieser sowohl kleine als auch große Kristalle enthält. Möglicherweise findet in diesem Bereich der Reaktion eine Art Ostwaldsche Reifung statt und die größeren Kristalle beginnen auf Kosten der kleineren zu wachsen.

Im Gegensatz zu den Experimenten von Lewis et al. (1997), der nur bei pH-Werten unterhalb von 6,9 ein Plateau im Sulfatsystem erhielt, wird hier ein Plateau für alle pH-Werte erhalten. Eine mögliche Ursache hierfür ist die deutlich geringere Luftzufuhr, welche eine Gleichgewichtseinstellung zwischen Grünem Rost und der Reaktionslösung erlaubt.

2. Steigung

Die Oxidation des zweiwertigen Eisens findet im Grünen Rost statt und wird durch Absorption von zweiwertigem Eisen aus der Lösung ausgeglichen. Wird die maximale Eisen(III)-Aufnahmekapazität im Grünen Rost erreicht, so ist die puffernde Funktion des zweiwertigen Eisens erschöpft, was schließlich zur Untersättigung an $[\text{Fe}^{2+}]$ in der Lösung führt (Schwertmann und Fechter, 1994). Grüner Rost beginnt sich langsam zu zersetzen. Neben Fe^{2+} werden auch noch Fe^{3+} , OH^- und SO_4^{2-} -Ionen bei der Auflösung freigesetzt. Wird die kritische Übersättigung erreicht, beginnt die Magnetitbildung. Bei der Bildung von Magnetit werden durch die Reaktion mehr Protonen freigesetzt als Hydroxidionen durch die Auflösung von Grünem Rost in Lösung gehen. Daher werden zur Konstanthaltung des pH-Werts zusätzliche Hydroxidionen während der Synthese benötigt.

Die Probennahmen für die röntgenographische Phasenanalyse fallen für pH 9 und pH 10 in den Bereich der zweiten Steigung, in dem die Magnetitbildung stattfindet. Bereits nach 15h ist in beiden Reaktionslösungen Magnetit enthalten. Für pH 10 nehmen die Domänengrößen von Grünem Rost bereits nach 15h ab, während bei pH 9 die Domänen von Grünem Rost zunächst zunehmen. Da zu diesem Zeitpunkt schon Magnetit gebildet wurde, muss die Auflösung von Grünem Rost bereits begonnen haben. Daher ist das scheinbare Wachstum von Grünem Rost bei pH 9 mit der Auflösung kleinerer Kristalle zu erklären, was eine Verschiebung der Domänengrößen zu höheren Werten bewirkt.

Manche Autoren wie Taylor (1980), Misawa et al. (1974) oder Kassim et al. (1982) zeigten, dass Magnetit topotaktisch aus Grünem Rost gebildet wird. Gegen eine topotaktische Umwandlung von Grünem Rost zu Magnetit spricht jedoch zumindest bei pH 9 und 10, dass die Domänengrößen von Magnetit deutlich größer als die Domänengrößen von Grünem Rost sind, obwohl Magnetit eine höhere Dichte aufweist. Für das Experiment bei pH 10 ist auch die Abnahme der Domänengrößen von Grünem Rost dokumentiert und daher ist eine Auflösungs-Fällungsreaktion eher anzunehmen.

Die Bestimmungen der Domänengrößen und der Verbrauch von Natronlauge während der Umwandlung von Grünem Rost zu Magnetit zeigen, dass die Magnetitbildung bei pH 8 erst nach 24h einsetzt, während bei pH 9 und pH 10 bereits nach 15h Magnetitkristalle vorhanden sind. Anhand des Basenverbrauchs wird deutlich, dass die Magnetitbildung bei pH 7 erst nach 22h einsetzt. Dies bedeutet, dass mit steigendem pH-Wert die Kinetik der Magnetitbildung schneller wird. Es kommt früher zur kritischen Übersättigung und somit auch früher zur Bildung der ersten Kristallisationskeime. Das ist darin begründet, dass die Oxidationsrate von zweiwertigem zu dreiwertigem Eisen mit zunehmendem pH-Wert größer wird (Cornell und Schwertmann, 1996). Somit wird das für die Magnetitbildung benötigte Verhältnis von zweiwertigem zu dreiwertigem Eisen schneller erreicht, was wiederum dazu führt, dass die Kinetik mit steigendem pH-Wert schneller wird, da die ersten Kristallisationskeime früher gebildet werden können.

2. Plateau

In allen Proben ist nach 46h kein Grüner Rost mehr enthalten und somit die Reaktion abgeschlossen. Zu diesem Zeitpunkt wird auch keine Base mehr zugegeben.

Kristallitgrößen der Magnetite

Bei den unterschiedlichen Experimenten hat sich gezeigt, dass die mit der Scherrergleichung bestimmten Domänengrößen in guter Übereinstimmung mit den im TEM beobachteten Kristallitgrößen sind. Die Kristallitgrößen (bzw. Domänengrößen) für den hergestellten Magnetit haben bei pH 8 ein Minimum. Vermutlich wird dieses Minimum von 80 ± 7 nm durch Überlagerung mehrerer Effekte verursacht. Einerseits haben nach Cornell und Schwertmann (1996) die Löslichkeiten von Eisen(hydr)oxiden ein Minimum zwischen pH 7 und pH 8. Das stärkere Wachstum der Magnetite kann daher zumindest für einem pH-Wert oberhalb von 8 darin begründet sein, dass die Löslichkeit für Magnetit hier höher ist und sich somit die kleineren Kristalle durch Ostwaldsche Reifung wieder auflösen und erneut als Bausteine zum Wachstum von Magnetit zur Verfügung stehen. Weiterhin ist es auch denkbar, dass der pH-Wert einen Einfluss auf die Keimbildungszahl ausübt. Ist diese bei geringeren pH-Werten am größten, so kommt es hier vermehrt zur Bildung von Nuklei und somit auch zur Bildung kleinerer Kristalle. Einen weiteren Einfluss auf die Kristallitgröße hat vermutlich auch die Menge an Goethit, die während der Synthese gebildet wird. Dies muss ebenfalls berücksichtigt werden. Bei pH 7 wird am meisten Goethit gebildet, was sowohl aus den Diffraktogrammen als auch aus den TEM-Bildern hervorgeht. Die Ursache ist darin begründet, dass die Synthesebedingungen für Goethit bei einem pH-Wert von 7 aus dem Fe^{2+} -System durch Luftoxidation günstig sind (Cornell und Schwertmann, 1996; Kurokawa und Senna, 1999). Dies bedeutet, dass die Konzentration an Kristallbausteinen in der Reaktionslösung durch die vermehrte Goethitbildung bei pH 7 verringert wird, was eine geringere Keimbildung und ein stärkeres Wachstum von Magnetit zur Folge hat.

5.3.2 Einfluss von Ferrihydrit bei unterschiedlichen pH-Werten

Durch die Zugabe von Ferrihydrit zu Grünem Rost wird für die Magnetitbildung zusätzliches dreiwertiges Eisen bereitgestellt. Dies bewirkt eine Beschleunigung der Reaktion, da weniger Eisen oxidiert werden muss. Bei der Bildung von Magnetit aus Grünem Rost und Ferrihydrit wird zur Konstanthaltung des pH-Werts ebenfalls Base benötigt. Es kommt bei diesen Experimenten für pH 8 bis 10 nicht zur Bildung mehrerer Plateaus.

Im Zeitraum von 5h bis 8h wird Grüner Rost (Tabelle 5.4) bei pH 7 vollständig aufgelöst. Bereits innerhalb der ersten Stunde setzt die Magnetitbildung ein, allerdings findet zwischen 1h und 4h kaum ein Wachstum der gebildeten Magnetite statt. Diese bleiben nur wenige Nanometer groß. Erst zwischen 4h und 8h erfolgt das eigentliche Wachstum der Kristalle. Wie bei dem Experiment bei pH 7 ohne Ferrihydrit wird auch hier ein deutlicher Anteil Goethit gebil-

det. Der pH-Wert steigt während dem ersten Plateau an. Als wieder Base verbraucht wird, ist bereits kein Grüner Rost mehr vorhanden. Daher hängt dieser Verbrauch mit der Goethitbildung zusammen.

Das Experiment bei pH 8 zeigt, dass die Magnetitbildung auch hier bereits in der ersten Stunde einsetzt und die Domänengrößen sich wie im Experiment bei pH 7 zunächst nicht deutlich vergrößert haben. Erst nach 3h setzt hier der Wachstumsschub ein und nach 4h existiert kein Grüner Rost mehr. Der Basenverbrauch verringert sich nach der ersten Stunde. Auch hier bildet sich neben Magnetit Goethit.

Bei pH 9 sind bereits nach 1h größere Domänen von Magnetit vorhanden und nach 2h ist der Grüne Rost vollständig aufgelöst. Das Experiment bei pH 10 zeigt bereits nach 15min ein deutliches Wachstum der Magnetitdomänen, welches kontinuierlich zunimmt, bis der Grüne Rost nach 90min vollständig aufgelöst ist.

Ein Alternieren der Domänengrößen von Grünem Rost wird wie schon für die Oxidationsreihen bei verschiedenen pH-Werten auch für die Experimente mit Ferrihydrit bei pH 7 und 10 beobachtet. Als mögliche Ursache des Alternierens kann, wie auch schon bei den vorherigen Experimenten ohne Ferrihydrit, die Auflösung der kleineren Kristalle angesehen werden. Erst im Anschluss an die Auflösung der kleinen Kristalle werden die größeren aufgelöst. So kommt es zu einem Alternieren zwischen größeren und kleineren Domänengrößen.

Eine ähnliche Wirkung wie bei den Experimenten ohne Ferrihydrit zeigt auch hier die Veränderung des pH-Wertes. Nimmt dieser zu, erhöht sich die Kinetik der Reaktion deutlich. Insgesamt betrachtet ist die Reaktion mit Ferrihydrit wesentlich schneller als bei den Experimenten ohne Ferrihydrit, aber die hergestellten Magnetite sind deutlich kleiner. Als Hauptursache kann die schon zu Beginn vorhandene hohe Konzentration von dreiwertigem Eisen in Form von Ferrihydrit angesehen werden. Zusätzlich bewirkt die Adsorption von zweiwertigem Eisen an der Oberfläche von Ferrihydrit eine schnellere Hydrolyse. Auffällig ist auch, dass die Magnetitbildung bei pH 7 und pH 8 bereits sehr früh einsetzt, aber diese Domänen zunächst klein bleiben. Dies deutet auf eine topotaktische Umwandlung von Ferrihydrit zu Magnetit hin. Zweiseitiges Eisen wird durch Auflösung von Grünem Rost bereitgestellt und in die kleinen reaktiven Ferrihydritkristalle eingebaut. Es kommt zur Umkristallisation von Ferrihydrit zu Magnetit und daher zunächst nicht zum Wachstum. An diese Phase schließt sich eine zweite Phase an, in der die Magnetite wachsen. Für pH 9 und pH 10 wird diese erste Phase nicht beobachtet. Dies kann zwei Gründe haben. Entweder findet die Umwandlung von Ferrihydrit zu Magnetit so schnell statt, dass diese nicht beobachtet wird, oder diese Phase entfällt komplett und sowohl Grüner Rost als auch Ferrihydrit werden aufgelöst.

5.3.3 Einfluss der Zugabemenge von Ferrihydrit

Generell ist die Kinetik schnell, da alle Experimente bei einem pH-Wert von 10 stattfinden und Ferrihydrit eingesetzt wird. Ein Einfluss der eingesetzten Menge Ferrihydrit auf die Kinetik ist allerdings nicht erkennbar, da sowohl bei dem Experiment mit 0,5g Ferrihydrit als auch bei

dem Experiment mit 3,5g bereits nach 1h kein Grüner Rost mehr vorhanden ist. Allerdings zeigt sich ein starker Einfluss der zugegebenen Menge Ferrihydrit auf die Größe der Domänen. Mit zunehmender Menge an Ferrihydrit, der zur Reaktion bereitgestellt wird, nimmt auch die Größe der gebildeten Magnetite zu. Es kann angenommen werden, dass bei geringer Ferrihydritzugabe viele Keime vorhanden sind, aber diese können nicht weiter wachsen, da weniger Ferrihydrit zugegeben wurde und somit auch insgesamt weniger Bausteine für die Reaktion zur Verfügung stehen. Daher kommt es auch zu einem geringeren Wachstum. Diese Ergebnisse zeigen auch, dass die Reaktion bei einem pH-Wert von 10 zumindest teilweise eine Auflösungsreaktion von Ferrihydrit ist und nicht nur eine Umkristallisation, da sonst die Größe der Kristalle nicht mit der eingesetzten Menge an Ferrihydrit korrelieren dürfte. In diesem Fall würden die Ferrihydritkristalle zu Magnetit umgewandelt und es käme nicht zum stärkeren Wachstum in Abhängigkeit von der Menge an zugegebenem Ferrihydrit. Man muss vielmehr annehmen, dass die gleiche Anzahl an Keimen vorliegt und diese in Abhängigkeit von der noch zur Verfügung stehenden Eisenkonzentration wachsen. Je mehr Eisen vorhanden ist, desto größer werden die Kristalle. Bei einer größeren Menge Ferrihydrit erhöht sich ebenfalls der Basenverbrauch, da mehr Bausteine umgesetzt werden können. Die Probe mit 3,5g Ferrihydritzugabe enthält auch wie die anderen Proben nur geringe Mengen an Goethit. Obwohl eine große Menge an dreiwertigem Eisen in Form von Ferrihydrit zur Verfügung steht, ist durch den Grünen Rost immer noch ausreichend zweiwertiges Eisen für die Magnetitbildung vorhanden.

5.3.4 Einfluss der Rührgeschwindigkeit

Man sieht anhand der TEM-Aufnahme (Abbildung 5.42) der langsam gerührten Probe deutlich, dass diese sowohl kleine Kristalle im Bereich von 30nm bis 60nm als auch große Kristalle im Bereich von 200nm bis 250nm enthält. Man muss annehmen, dass durch das langsame Rühren eine schlechtere Durchmischung der Reaktionslösung erfolgt. Dies bewirkt Bereiche von hoher und geringer Konzentration. Im übersättigten Bereich ist die Versorgung mit Bausteinen gewährleistet, so dass sich viele Keime bilden können. Da die Übersättigung so stark ist, werden ständig neue Keime gebildet und es kommt nicht zum Wachstum der Kristalle. Dagegen stehen in den Bereichen mit geringerer Konzentration zunächst für die Keimbildung nicht genügend Bausteine zur Verfügung. Gelangen bereits vorhandene Keime in den Bereich mit geringer Konzentration oder kommt es in diesen Bereichen schließlich zur Keimbildung durch ausreichende Übersättigung, beginnt das Wachstum der Nuklei. Da nach Schwertmann und Cornell (2000) das Wachsen der Kristalle bei einer geringeren Übersättigung als für die Keimbildung stattfindet, kommt es in diesen Bereichen zum Wachstum von großen Kristallen. Die TEM-Aufnahme der schnell gerührten Probe (Abbildung 5.44) zeigt eine homogene Größenverteilung der Magnetite. Man kann davon ausgehen, dass überall in der Reaktionslösung ähnliche Konzentrationsbedingungen vorliegen und deshalb monodisperse Kristalle entstehen können. Daher ist es wichtig, eine Synthese bei entsprechend schneller Rührgeschwindigkeit durchzuführen, damit die Reaktionslösung möglichst homogen durchmischbar wird. Die Mes-

sungen des gelösten Sauerstoffs bei unterschiedlichen Rührgeschwindigkeiten zeigen, wie stark dieser Lösungsprozess von der Rührgeschwindigkeit abhängt. Je stärker gerührt wird, um so mehr Sauerstoff wird bei gleicher Zugabemenge gelöst. Dies hängt damit zusammen, dass die Blasen dabei besser zerschlagen werden und kleinere Blasen langsamer in der Reaktionslösung zur Oberfläche aufsteigen. Bei langsamer Rührgeschwindigkeit verlässt ein großer Teil des zugegebenen Sauerstoffs die Reaktionslösung.

5.3.5 Einfluss der Luftdosierung

Die Luftdosierung hat einen großen Einfluss auf die Größe der gebildeten Kristalle. Je mehr Luft dosiert wird, desto mehr Sauerstoff wird bei gleicher Rührgeschwindigkeit in die Reaktionslösung eingetragen. Aus diesem Grund steht mehr dispergierter Sauerstoff für die Oxidation des zweiwertigen Eisens zur Verfügung und die Kinetik der Reaktion nimmt daher mit steigender Luftdosierung zu.

Für die Experimente bei $0,08\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ und $0,40\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ wird wie bei den Experimenten mit unterschiedlichen pH-Werten eine Einteilung der Reaktion in 4 Bereiche beobachtet. Sowohl die Oxidation des zweiwertigen Eisens im Grünen Rost, als auch die Bildung von Magnetit verläuft bei höherer Dosierung schneller. Bei Luftdosierungsraten von $6,00\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ und $20,00\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ entfällt die erste Plateaubildung und es ergibt sich ein ähnlicher Verlauf wie bei den Experimenten von Lewis et al. (1997). Der Übergang von der GR-Bildung zur Magnetitbildung zeigt sich im Basenverbrauch lediglich durch eine geringere Dosierungsrate.

So lange eine geringe Übersättigung der Reaktionslösung vorliegt werden nach Schwertmann und Cornell (2000) die vorhandenen Bausteine für das Wachstum der bereits gebildeten Keime und nicht für die Keimbildung eingesetzt. Wird nur wenig Luft dosiert, kommt es erst später zur kritischen Übersättigung. Erst nachdem die kritische Übersättigung erreicht ist, werden Nuklei gebildet. Da die Nachlieferung von Bausteinen langsamer geht, wird die kritische Übersättigung nicht oder langsamer erreicht. Bei hoher Luftzufuhr findet eine schnellere Oxidation und Auflösung von Grünem Rost statt. Die daraus resultierende stärkere Übersättigung bewirkt wiederum eine höhere Keimbildungszahl. Da alle Experimente unter sonst gleichen Bedingungen stattfinden, stehen für das Wachstum der Keime bei höherer Keimbildungszahl insgesamt weniger Bausteine zur Verfügung und somit werden die gebildeten Kristalle insgesamt kleiner.

5.3.6 Alterungseinfluss

Bei dem Experiment mit frisch gefälltem Grünem Rost bilden sich bereits nach 3h die ersten Magnetite und nach 5h sind große Domänen vorhanden. Der Grüne Rost ist nach 11h vollständig aufgelöst. Dagegen schwanken die Domänengrößen der gealterten Probe von Grünem Rost innerhalb der ersten 10h zwischen 57nm und 69nm. Das Wachstum der Magnetite setzt erst nach 10h ein. Eine Erklärung hierfür ist, dass bei der gealterten Probe weniger kleine Kristalle von Grünem Rost vorhanden sind, da diese innerhalb des Reifungsprozesses zugunsten der

großen Kristalle aufgelöst werden (Ostwaldsche Reifung). Die größeren Kristalle sind weniger reaktiv, da sie eine kleinere spezifische Oberfläche besitzen. Eine Folge dessen ist, dass die Auflösung der gealterten Probe langsamer geht und daher weniger Eisen zur Verfügung steht. Es kommt später zur kritischen Übersättigung und daher erst später zur Keimbildung. Zusätzlich werden weniger Keime gebildet, da das freigesetzte Eisen für das Wachstum der bereits vorhandenen Nuklei verwendet wird. Bei der frisch gefällten Probe hingegen wird das Eisen schneller freigesetzt und die kritische Übersättigung wird deshalb früher erreicht. Da für ausreichend Nachschub an Bausteinen gesorgt wird, werden mehr Kristallisationskeime als bei der gealterten Probe gebildet und daher stehen für das Wachstum der Kristalle weniger Bausteine zur Verfügung. Auch in diesem Zusammenhang deuten die Ergebnisse auf eine Bildung von Magnetit über Auflösung von Grünem Rost hin. Sowohl für Bildung von Magnetit aus der gealterten Probe als auch aus der frisch gefällten Probe gilt, dass die Magnetite jeweils mehr als dreimal so groß wie der Grüne Rost sind. Für beide Experimente wurde eine Abnahme der Domänengrößen von Grünem Rost während der Synthese beobachtet. Dies bestärkt die Vermutung, dass es sich zumindest für die Experimente bei pH 10 nicht um eine topotaktische Umwandlung von Grünem Rost zu Magnetit handelt.

5.3.7 Sättigungsmagnetisierung

Die maximale Sättigungsmagnetisierung für reinen Magnetit liegt bei ungefähr $92,2 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$. Vergleichbare Werte zeigen die mit einer Luftdosierung von $0,08 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ hergestellten Proben für einen pH-Wert von 8 mit $82,0 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$ und für einen pH-Wert von 9 mit $86,4 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$. Aus den Ergebnissen wird deutlich, dass die Sättigungsmagnetisierung mit steigendem pH-Wert zunimmt und mit steigender Luftdosierung abnimmt. Dies ist darin begründet, dass die Sättigungsmagnetisierung unter anderem von der Partikelgröße abhängt (Franzreb, 2003). Je kleiner die gebildeten Magnetite sind, desto geringer ist die Sättigungsmagnetisierung. Da die bei pH 7 hergestellte Probe noch einen beträchtlichen Anteil an antiferrimagnetischem Goethit enthält, wird deren Sättigungsmagnetisierung gegenüber der bei pH 8 hergestellten Probe deutlich erniedrigt, obwohl die Partikel größer sind und die Probe daher eine größere Sättigungsmagnetisierung haben müsste. Anhand von Tabelle 5.39 wird ebenfalls deutlich, dass es mit der Methode möglich ist, die magnetischen Eigenschaften über die Synthesebedingungen gezielt zu beeinflussen.

5.3.8 Zusammenfassung

Abschließend kann gesagt werden, dass die Herstellung von Magnetit über Grünen Rost viele Möglichkeiten bietet, um die Syntheseparameter und somit auch die Eigenschaften der Magnetite, wie beispielsweise die Kristallitgrößen, zu beeinflussen. Dies ist auch von besonderer Bedeutung für die Synthese magnetischer Aggregate, da hier eine Anpassung der Kristallitgrößen von Magnetit an die Nanopartikel vorgenommen werden kann und somit die Herstellung homogener Aggregate ermöglicht wird.

Anhand der Ergebnisse verschiedener Experimente wurde deutlich, dass die berechneten Domänengrößen den Kristallitgrößen entsprechen.

Es hat sich gezeigt, dass die Kristallitgröße bzw. Domänengröße eine Funktion ist von:

- dem pH-Wert
- der Luftdosierung
- der Rührgeschwindigkeit
- der Domänengrößen der Vorläufersubstanz Grüner Rost
- zusätzlichem dreiwertigem Eisen in Form von Ferrihydrit
- der Menge an zusätzlichem dreiwertigem Eisen in Form von Ferrihydrit

Da die magnetischen Eigenschaften auch von der Domänengröße der Magnetite abhängen, können so über die Syntheseparameter die magnetischen Eigenschaften gezielt beeinflusst werden. Die Kinetik zur Bildung von Magnetit ist vom pH-Wert, der Luftdosierung und der Verfügbarkeit an zusätzlichem Eisen in Form von Ferrihydrit abhängig.

6 Synthese und Anwendung magnetischer Aggregate

Nach der Herstellung von magnetischen Aggregaten wurden deren Oberflächeneigenschaften untersucht und mit den Eigenschaften der Ausgangssubstanzen verglichen. Zusätzlich wurde die mechanische Stabilität der Aggregate im Hochgradienten-Magnetseparator getestet. Eine Verknüpfung von Magnetit erfolgte jeweils mit Titandioxid- und Akaganéitpartikeln. Titandioxid wurde von der Firma Degussa-Hüls AG (Titandioxid P25, Nr. 2293) verwendet. Akaganéit wurde im Labor hergestellt (U. Schwertmann und R.M. Cornell, 2000). Die Synthese der magnetischen Aggregate erfolgte mit dem bereits beschriebenen Verfahren. Unter Aggregaten wird im Folgenden ein poröser Verbund aus magnetischen und nichtmagnetischen Partikeln verstanden.

6.1 Titandioxid

Das in diesen Experimenten eingesetzte Titandioxid P25 von der Firma Degussa-Hüls AG wird weltweit als Fotokatalysator zum Abbau organischer Substanzen aus Wässern verwendet. Es besteht aus 75% Anatas und 25% Rutil. Abbildung 6.1 zeigt eine TEM-Aufnahme der Partikel und in Abbildung 6.2 ist das Röntgendiffraktogramm dargestellt. Für Anatas wurde eine Domänengröße für den Reflex (101) von 38nm und für Rutil wurde für den Reflex (110) eine Domänengröße von 51nm berechnet. Weitere Reflexe sind in den Tabellen 6.1 und 6.2 gegeben.

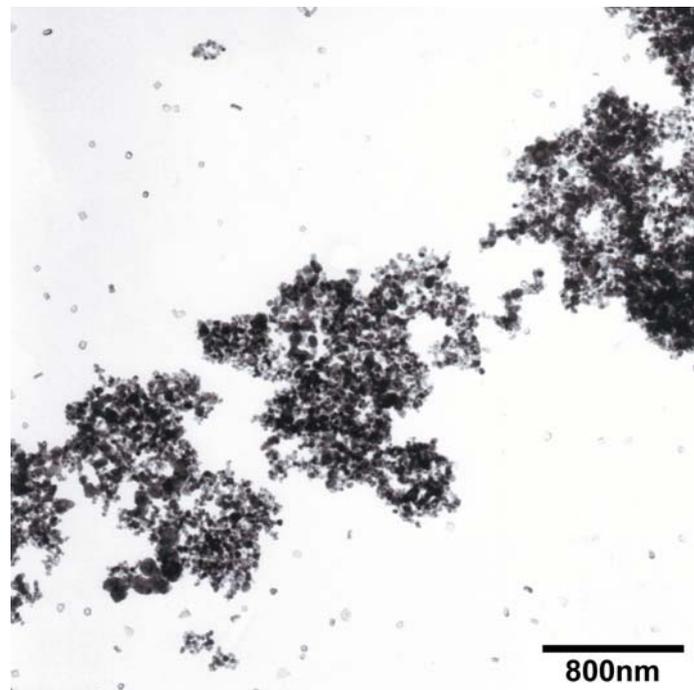


Abbildung 6.1 TEM-Aufnahme von reinem Titandioxid P25

Die gemessene spezifische Oberfläche des P25 lag bei $51,7\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Für die Messung wurde die Probe 24h bei 150°C ausgeheizt. Als grobe Abschätzung wurde aus den Domänengrößen die spezifische Oberfläche für Quader berechnet. Dabei hat Rutil eine spezifische Oberfläche von $35,6\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ und Anatas $50,1\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Für das P25 ergibt dies eine berechnete spezifische Oberfläche von $46,5\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

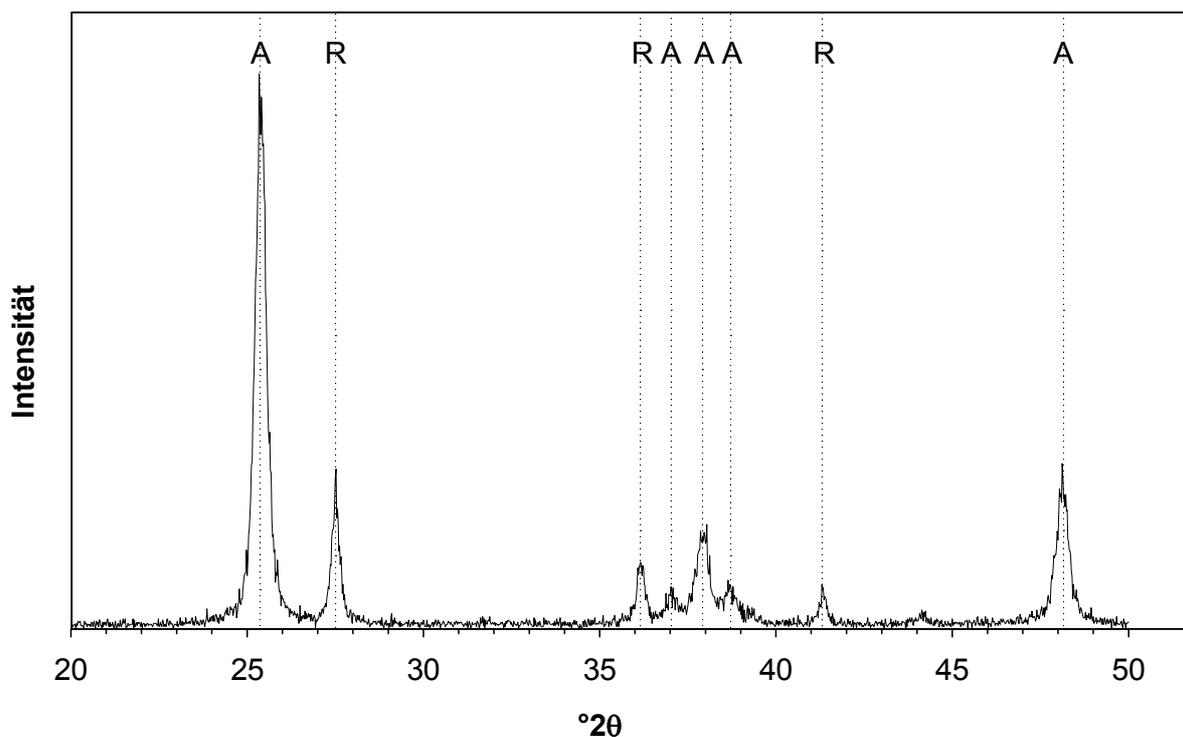


Abbildung 6.2 Röntgendiffraktogramm von reinem Titandioxid P25; Legende: Rutil (R) und Anatas (A); zur deutlicheren Darstellung wurden nur die Hauptpeaks gekennzeichnet; Strahlung: $\text{CuK}\alpha$

Tabelle 6.1 Domänengrößen für verschiedene Reflexe von Anatas

Reflex	(101)	(103)	(004)	(200)
Domänengröße in nm	38	35	33	40

Tabelle 6.2 Domänengrößen für verschiedene Reflexe von Rutil

Reflex	(110)	(101)
Domänengröße in nm	51	63

6.1.1 Synthese und Charakterisierung von Magnetit-Titandioxid-Aggregaten

Die Aggregate wurden mit dem bereits in Kapitel 4 beschriebenen Verfahren synthetisiert. Je nach Experiment variierte die zugegebene Menge Titandioxid (P25) von 1g bis 4g. Zusätzlich wurde das Titandioxid je nach Experiment vor der Synthese von Grünem Rost oder nach der Synthese von Grünem Rost zugefügt. Für Phase 2 wurden pH-Werte zwischen 7 und 10 gewählt. Tabelle 6.3 zeigt die durchgeführten Synthesen. Die Aggregate wurden mittels röntgenographischer Phasenanalyse und Transmissionselektronenmikroskopie charakterisiert.

Tabelle 6.3 Synthesen von Magnetit-Titandioxid-Aggregaten

pH-Wert Phase 2	Zugabemenge TiO ₂ in g	Zugabezeitpunkt	Ansatz-Nr.
7	1	vor GR-Synthese	1
8	3	nach GR-Synthese	2
8	2	nach GR-Synthese	3
8	4	nach GR-Synthese	4
8	3	vor GR-Synthese	5
9	4	nach GR-Synthese	6
9	4	vor GR-Synthese	7
10	1	vor GR-Synthese	8
10	3 + 1g Fh	vor GR-Synthese	9
10	3 + 1g Fh	nach GR-Synthese	10
10	3	nach GR-Synthese	11
10	3	nach GR-Synthese	12

Synthese bei pH 7

Bei einem pH-Wert von 7 wurde 1g Titandioxid vor der Synthese von Grünem Rost zugegeben. Sowohl die TEM-Aufnahme als auch das Röntgendiffraktogramm (Abbildung 6.3 und 6.4) zeigen, dass die Probe neben Magnetit auch einen großen Anteil an Goethitkristallen enthält.

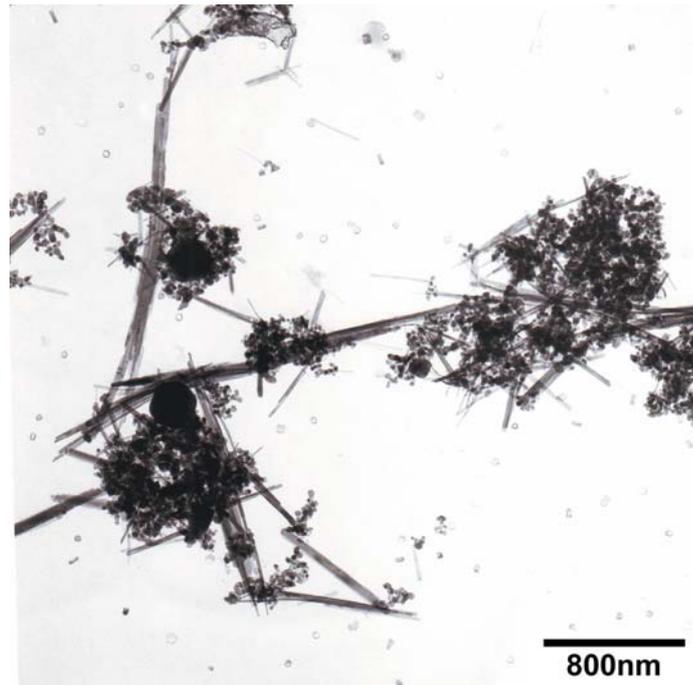


Abbildung 6.3 TEM-Aufnahme von Titandioxid, Magnetit (größere Kristalle) und Goethit (Nadeln); Aggregate bei pH 7 hergestellt; Zugabe von 1g TiO_2 vor der Synthese von Grünem Rost; Ansatz 1

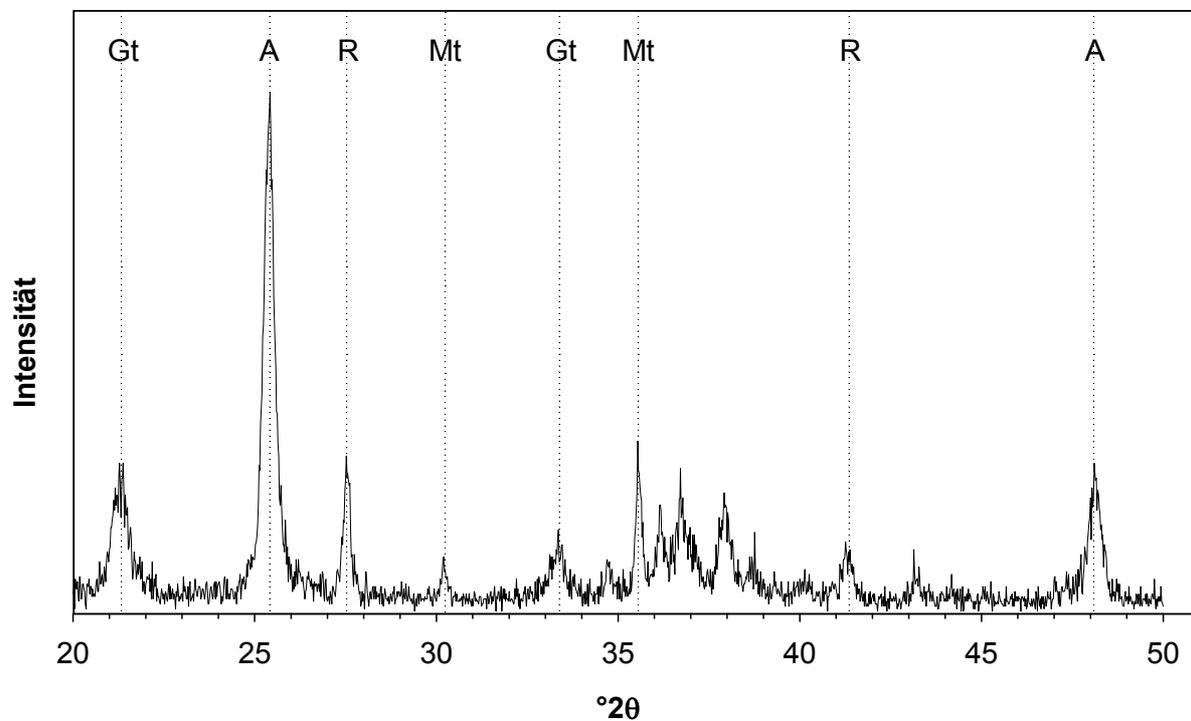


Abbildung 6.4 Röntgendiffraktogramm von Ansatz 1 bei pH 7 mit Zugabe von 1g Titandioxid vor der Synthese von Grünem Rost; Legende: Anatas (A), Rutil (R), Magnetit (Mt) und Goethit (Gt); zur deutlicheren Darstellung wurden nur die Hauptpeaks gekennzeichnet; Strahlung: $\text{CuK}\alpha$

Synthesen bei pH 8

Bei einem pH-Wert von 8 wurden insgesamt vier Synthesen durchgeführt. Für den zweiten Ansatz erfolgte die Zugabe von 3g Titandioxid nach der Synthese von Grünem Rost. Zu Ansatz 3 wurden 2g und zu Ansatz 4 wurden 4g TiO_2 nach der Synthese von Grünem Rost gegeben. Vor der Synthese von Grünem Rost wurden 3g Titandioxid zu Ansatz 5 zugegeben. Aus den Röntgendiffraktogrammen (Abbildung 6.7) geht hervor, dass in Ansatz 2 bis 5 neben Magnetit auch Goethit gebildet wurde. Die Abbildungen 6.5 und 6.6 zeigen TEM-Bilder mit Magnetit-Titandioxid-Aggregaten von Ansatz 2 und 4. Sowohl im zweiten als auch im vierten Ansatz sind neben Magnetit und Titandioxid Goethitnadeln erkennbar.

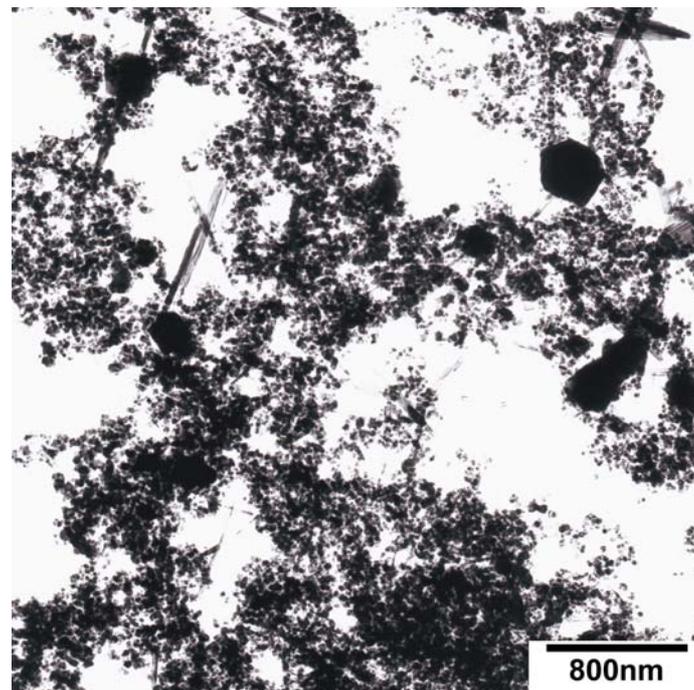


Abbildung 6.5 TEM-Aufnahme von Titandioxid, Magnetit (größere Kristalle) und Goethit (Nadeln); Aggregate wurden bei pH 8 hergestellt; Zugabe von 3g TiO_2 nach der Synthese von Grünem Rost; Ansatz 2

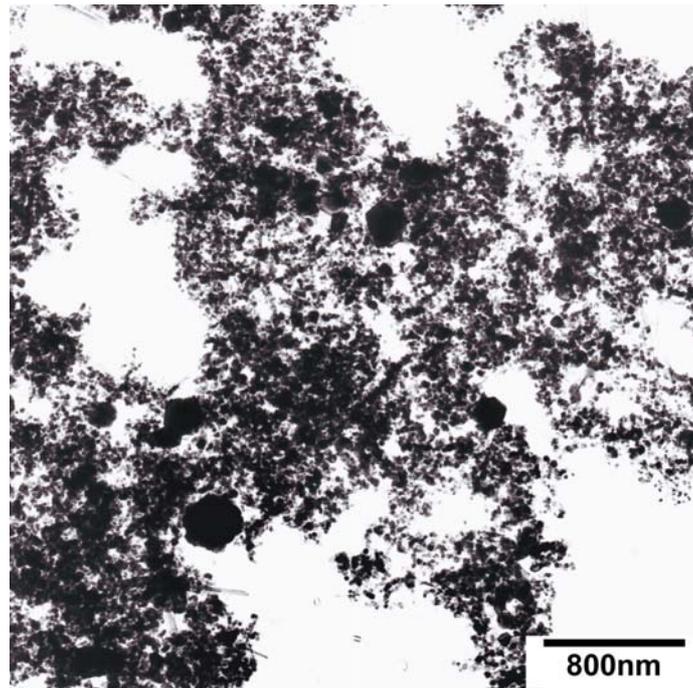


Abbildung 6.6 TEM-Aufnahme von Titandioxid, Magnetit (größere Kristalle) und Goethit (sehr feine Nadeln; Aggregate wurden bei pH 8 hergestellt; Zugabe von 4g TiO_2 nach der Synthese von Grünem Rost; Ansatz 4

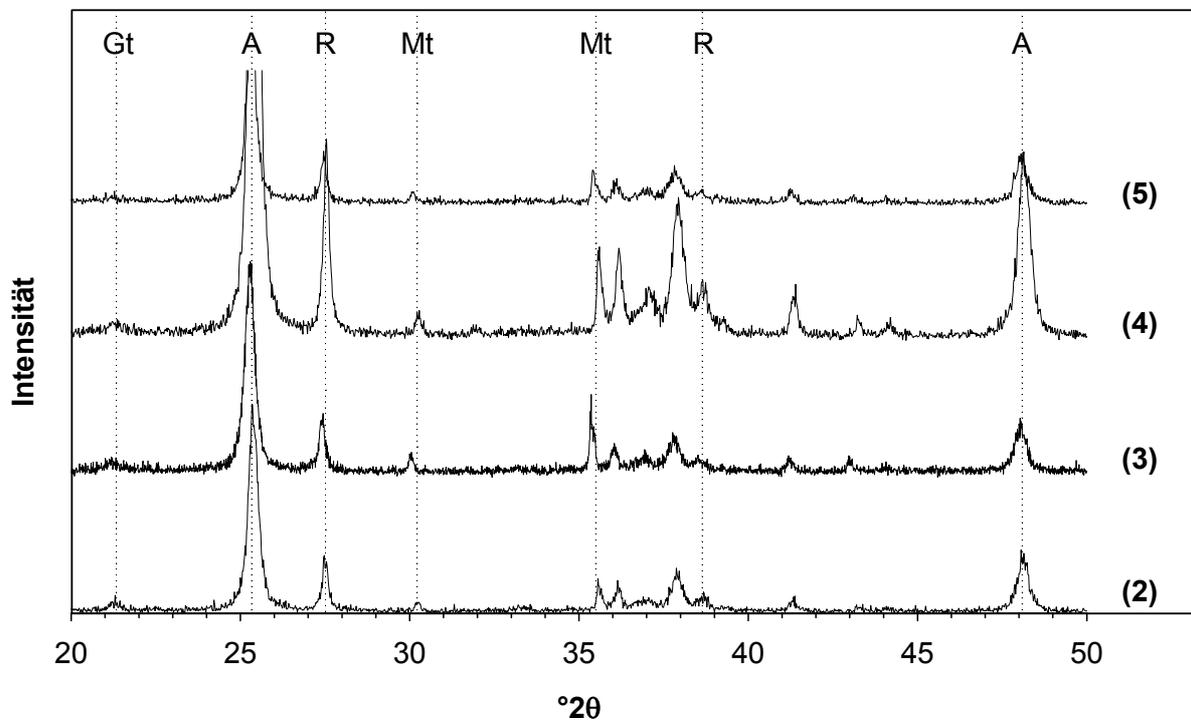


Abbildung 6.7 Röntgendiffraktogramme von Ansatz (2) bis (5) bei pH 8; (2): 3g TiO_2 nach GR-Synthese; (3): 2g TiO_2 nach GR-Synthese; (4): 4g TiO_2 nach GR-Synthese; (5): 3g TiO_2 vor GR-Synthese; Legende: Rutil (R), Anatas (A), Magnetit (Mt) und Goethit (Gt); zur deutlicheren Darstellung wurden nur die Hauptpeaks gekennzeichnet; Strahlung: $\text{CuK}\alpha$

Synthesen bei pH 9

Bei einem pH-Wert von 9 wurden zum sechsten Ansatz 4g Titandioxid nach der Synthese von Grünem Rost und zum siebten Ansatz 4g vor der Synthese von Grünem Rost gegeben.

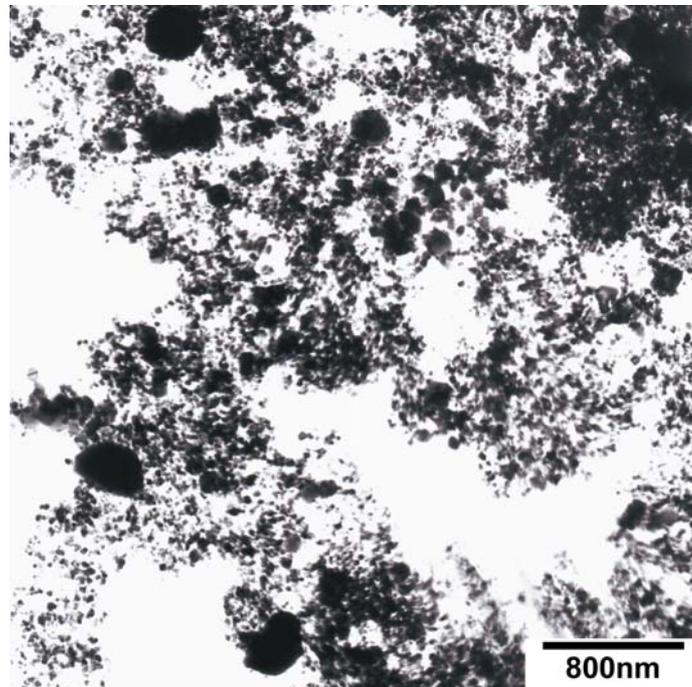


Abbildung 6.8 TEM-Aufnahme von Titandioxid und Magnetit (größere Kristalle); Aggregate wurden bei pH 8 hergestellt; Zugabe von 4g TiO_2 nach der Synthese von Grünem Rost; Ansatz 6

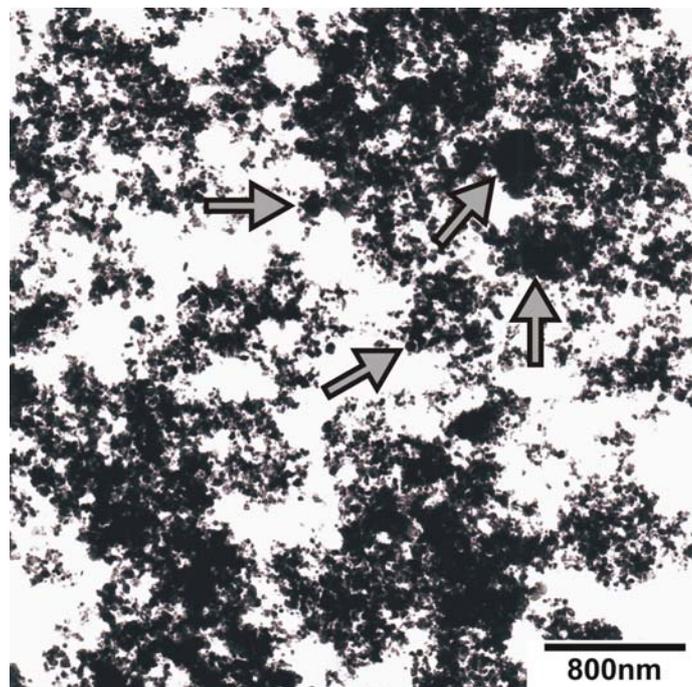


Abbildung 6.9 TEM-Aufnahme von Titandioxid und Magnetit (Pfeile); Aggregate wurden bei pH 9 hergestellt; Zugabe von 4g TiO_2 vor der Synthese von Grünem Rost; Ansatz 7

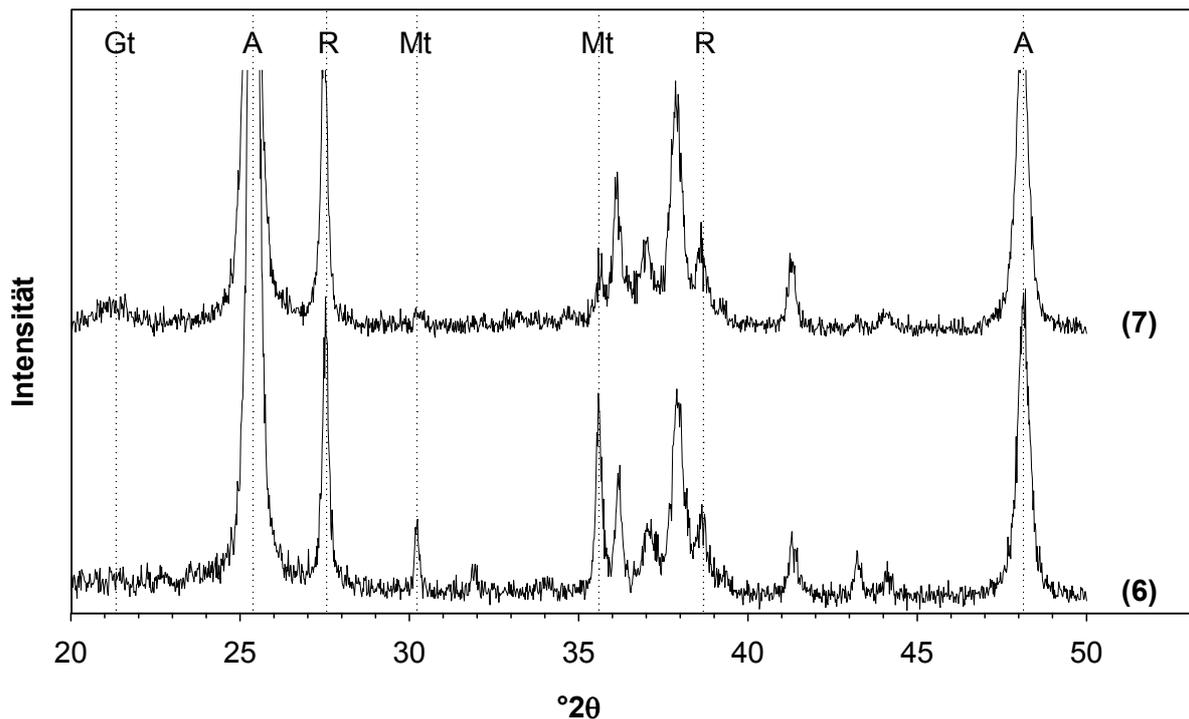


Abbildung 6.10 Röntgendiffraktogramme von Ansatz (6) und (7) bei pH 9; (6): Zugabe von 4g Titandioxid nach GR-Synthese; (7): Zugabe von 4g Titandioxid vor GR-Synthese; Legende: Anatase (A), Rutile (R), Magnetit (Mt) und Goethit (Gt); zur deutlicheren Darstellung wurden nur die Hauptpeaks gekennzeichnet; Strahlung: $\text{CuK}\alpha$

Abbildung 6.10 zeigt die Röntgendiffraktogramme der gebildeten Aggregate mit Magnetit und Titandioxid. Im siebten Ansatz wurde Magnetit und zusätzlich etwas Goethit gebildet, was in der abgebildeten TEM-Aufnahme (Abbildung 6.9) nicht erkennbar ist. Da die Probe einen hohen Anteil an kleinen Magnetitkristallen in der Größe von Rutile und Anatase enthielt, sind die kleinen Magnetite auf dem Foto nur schwer zu erkennen. In Abbildung 6.8 sind die Aggregate von Ansatz 6 zu sehen.

Synthesen bei pH 10

Bei einem pH-Wert von 10 wurden die Titandioxidpartikel zu den Ansätzen 8 und 9 vor der Synthese von Grünem Rost und zu den Ansätzen 10 bis 12 nach der Synthese von Grünem Rost zugegeben. Dabei lag die Menge an TiO_2 für den Ansatz 8 bei 1g und für alle anderen Ansätze bei 3g. In Ansatz 10 wurden zusätzlich nach der Synthese von Grünem Rost 20mL Suspension mit 1g Ferrihydrit überführt. Dieselbe Menge Ferrihydrit wurde in Ansatz 9 vor der Synthese von Grünem Rost zugegeben. Die TEM-Aufnahme (Abbildung 6.11) zeigt die Aggregate für Ansatz 8. In Ansatz 10 sind nur sehr kleine Magnetite mit einer für den Reflex (311) berechneten Domänengröße von 26nm entstanden.

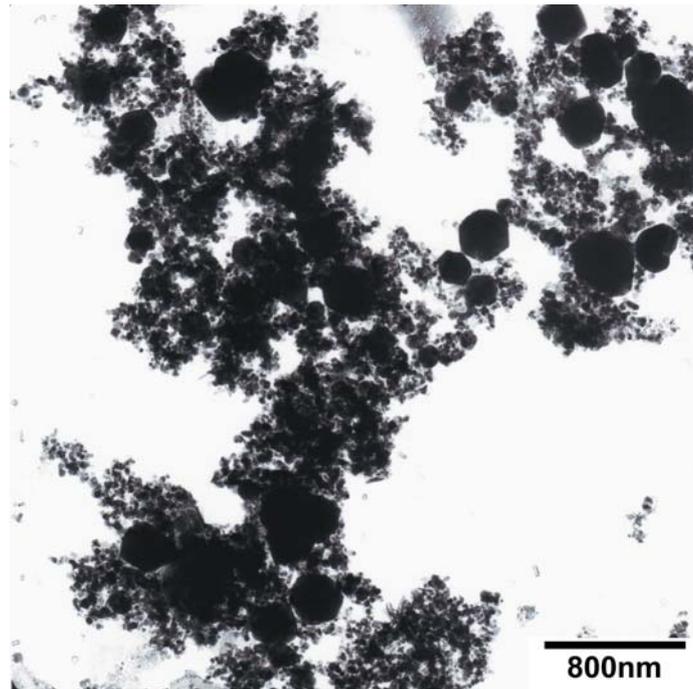


Abbildung 6.11 TEM-Aufnahme von Titandioxid und Magnetit (größere Kristalle); Aggregate wurden bei pH 10 hergestellt; Zugabe von 1g TiO_2 vor der Synthese von Grünem Rost; Ansatz (8)

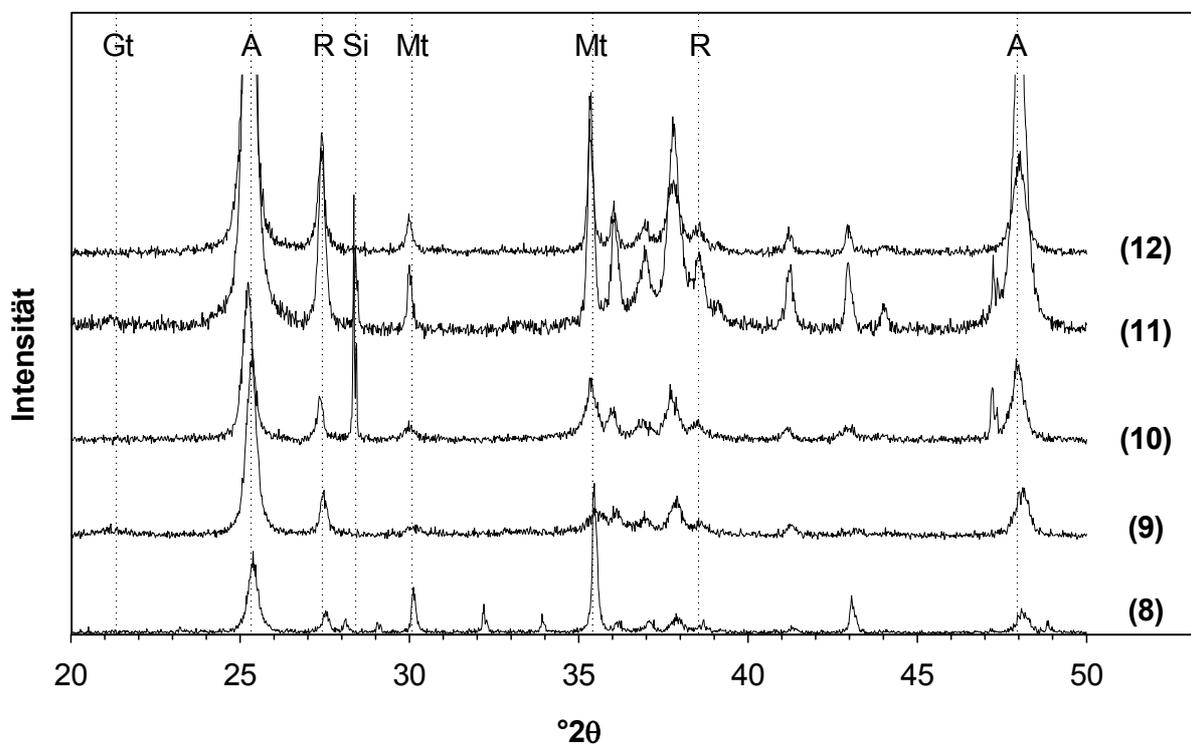


Abbildung 6.12 Röntgendiffraktogramme von Ansatz (8) bis (12) bei pH 10; (8): Zugabe von 1g TiO_2 vor GR-Synthese; (9): Zugabe von 3g TiO_2 und 1g Ferrihydrit vor GR-Synthese; (10): Zugabe von 3g TiO_2 und 1g Ferrihydrit vor GR-Synthese; (11): Zugabe von 3g TiO_2 nach GR-Synthese; (12): Zugabe von 3g TiO_2 nach GR-Synthese; Legende: Anatas (A), Rutil (R), Magnetit (Mt) und Goethit (Gt); zur deutlicheren Darstellung wurden nur die Hauptpeaks gekennzeichnet; Strahlung: $\text{CuK}\alpha$

6.1.2 Fotokatalyse

Zunächst wurde der fotokatalytische Abbau der Modellsubstanzen Tartronsäure und Äpfelsäure mit den Magnetit-Titandioxid-Aggregaten untersucht und mit den Abbauraten von reinem Titandioxid, Magnetit und der reinen Modellsubstanz ohne Katalysator verglichen. Bei dem Abbau von Tartronsäure wurden zusätzlich zwei Katalysatoren mit unterschiedlichem Anteil an Magnetit eingesetzt. Anschließend wurden die Abbauraten unterschiedlich hergestellter Aggregate miteinander verglichen. In weiteren Experimenten wurde die Fotokatalyse der Aggregate nach mechanischer Beanspruchung durch Rühren unter Sauerstoffbegasung im Reaktionsreaktor bzw. nach 8 Magnetseparationszyklen untersucht. Je nach zugegebener Menge Titandioxid variierte das Verhältnis von TiO_2 zu Magnetit. Die Aggregate enthielten zwischen 77% für 1g TiO_2 -Zugabe bis 93% für 4g TiO_2 -Zugabe Titandioxid. Der pH-Wert der Suspensionen wurde mit Natronlauge zwischen 7 und 8 eingestellt. Vom Boden her wurde der Reaktor aus Duranglas mit einer UV-Lampe (UVA-HAND 250, Hönle, Plandegg) bei einer Photonenrate von $7 \cdot 10^{-6} \text{ Einstein} \cdot \text{s}^{-1}$ bestrahlt. Während der Experimente wurde die Suspension gerührt und dabei in die Lösung reiner Sauerstoff eingetragen. Zwischen Reaktor und UV-Lampe befand sich ein Filter, welcher nur für Strahlung mit einer Wellenlänge größer 360nm durchlässig war. Die Bestimmung der Ausgangsverbindung und der Reaktionsprodukte erfolgte mittels Isotachophorese. Dazu wurden aus der Reaktionslösung zu verschiedenen Zeitpunkten während der Fotokatalyse 4mL entnommen und sofort filtriert. Da diese Experimente lediglich zur Untersuchung des Einflusses von Magnetit bzw. der Magnetitsynthese auf die fotokatalytischen Eigenschaften der Titandioxidpartikel diente, wurden nur Einfachbestimmungen durchgeführt. Die Strukturformeln der beiden eingesetzten Modellsubstanzen sind in Abbildung 6.13 dargestellt.



Abbildung 6.13 Strukturformeln der Modellsubstanzen; a) Tartronsäure, b) Äpfelsäure

Vergleich des fotokatalytischen Abbaus verschiedener Modellsubstanzen durch unterschiedliche Katalysatoren

In ein thermostatisiertes Reaktionsgefäß (20°C) wurden 400mL Lösung mit Modellsubstanz, die eine Ausgangskonzentration von $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ hatte, eingebracht. In die 400mL zu bestrahlende Lösung mit Tartronsäure wurden 400mg des entsprechenden Katalysators zugegeben, während in die Lösung mit Äpfelsäure 200mg Katalysator gegeben wurden. Bei dem Abbau von Tartronsäure wurde ein Katalysator bei pH 9 mit 4g Titandioxid (Ansatz 6) und der andere bei pH 8 mit 3g Titandioxid (Ansatz 2) hergestellt. Bei beiden Katalysatoren erfolgte die

Zugabe von Titandioxid nach der Synthese von Grünem Rost. Für den Abbau von Äpfelsäure wurden die Aggregate bei pH 8 mit 2g Titandioxid hergestellt und ebenfalls nach der Synthese von Grünem Rost zugegeben (Ansatz 3).

Wie die Abbildungen 6.14 und 6.15 zeigen, wurde bei dem Experiment mit reinem Magnetit (Mt), der nur mit Tartronsäure untersucht wurde, und bei dem Experiment ohne Katalysator keine Tartronsäure bzw. Äpfelsäure abgebaut. Für beide Modellsubstanzen waren die Abbauraten mit reinem Titandioxid und mit den unterschiedlichen Magnetit-Titandioxid-Aggregaten sehr ähnlich.

In Abbildung 6.16 ist ein Vergleich der katalytischen Wirkung von Titandioxid bei unterschiedlichen Konzentrationen mit der Modellsubstanzen Malonsäure bei pH 3 dargestellt. Der Abbildung kann entnommen werden, dass die Menge an eingesetztem Katalysator im Konzentrationsbereich von $0,5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ bis $2,0\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ keinen Einfluss hatte. Da das Verhalten der drei angewandten Säuren bei der fotokatalytischen Zersetzung ähnlich ist, können die Ergebnisse untereinander verglichen werden.

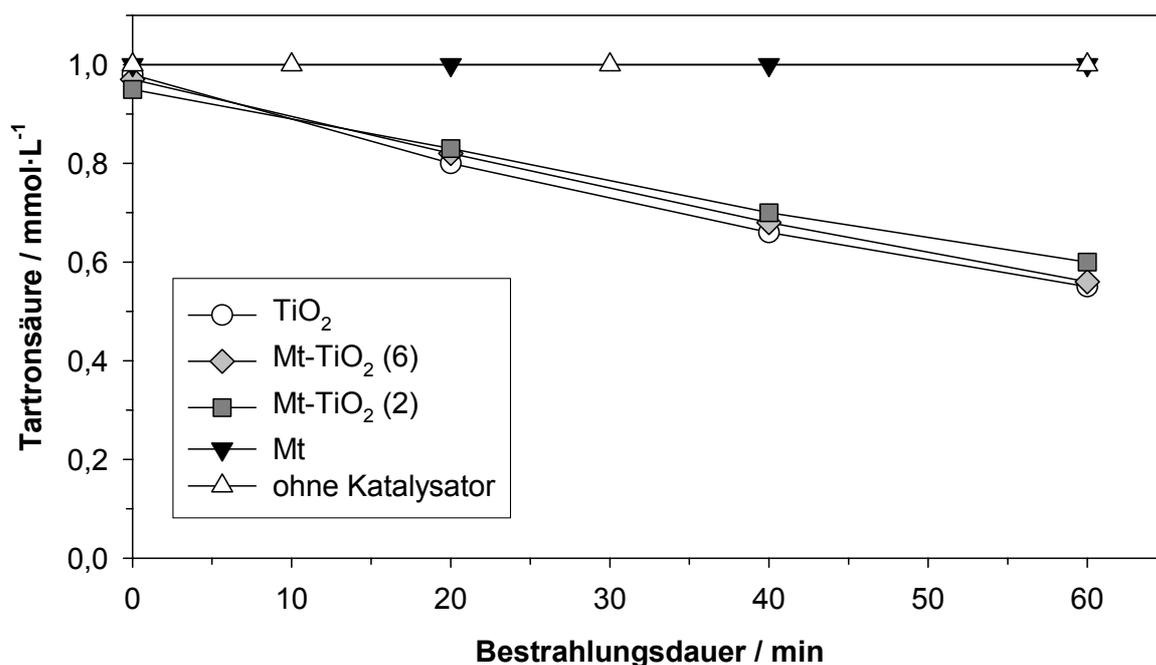


Abbildung 6.14 Fotokatalytischer Abbau von Tartronsäure; TiO₂: $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ P25; Mt-TiO₂ (6): $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Aggregate von Ansatz 6; Mt-TiO₂ (2): $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Aggregate von Ansatz 2; Mt: $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ reiner Magnetit; ohne Katalysator: nur Tartronsäure; $c_0(\text{Tartronsäure})=1\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

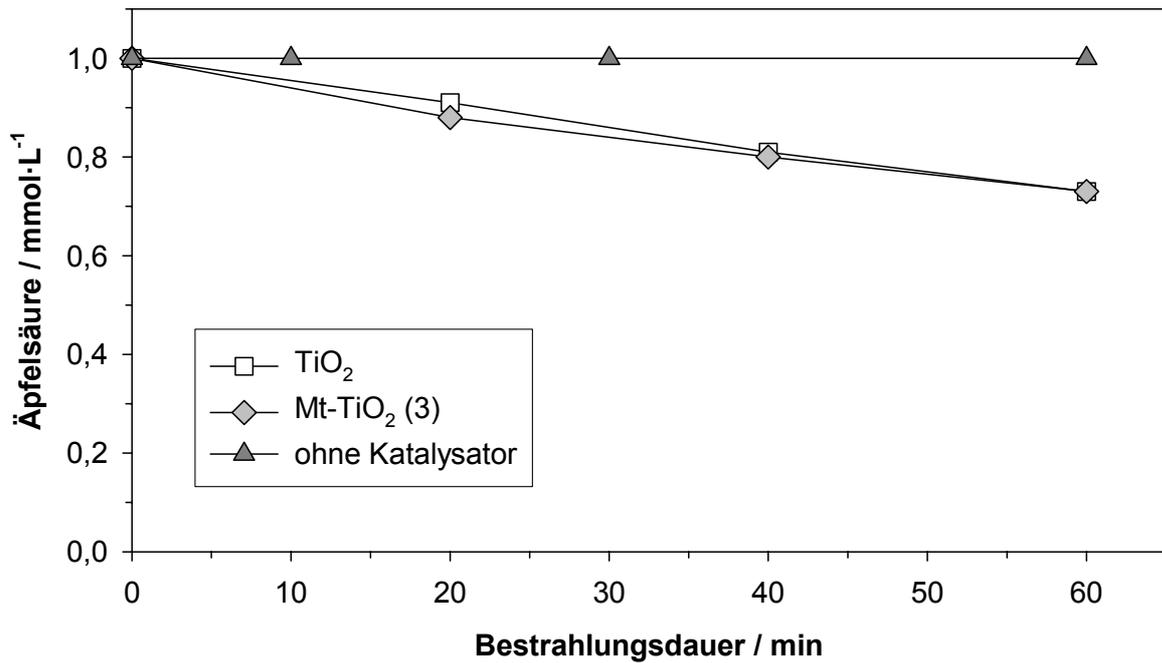


Abbildung 6.15 Fotokatalytischer Abbau von Äpfelsäure; TiO₂: 0,5g·L⁻¹ P25; Mt-TiO₂ (3): 0,5g·L⁻¹ Aggregate von Ansatz 3; ohne Katalysator: nur Äpfelsäure; c₀(Äpfelsäure)=1mmol·L⁻¹

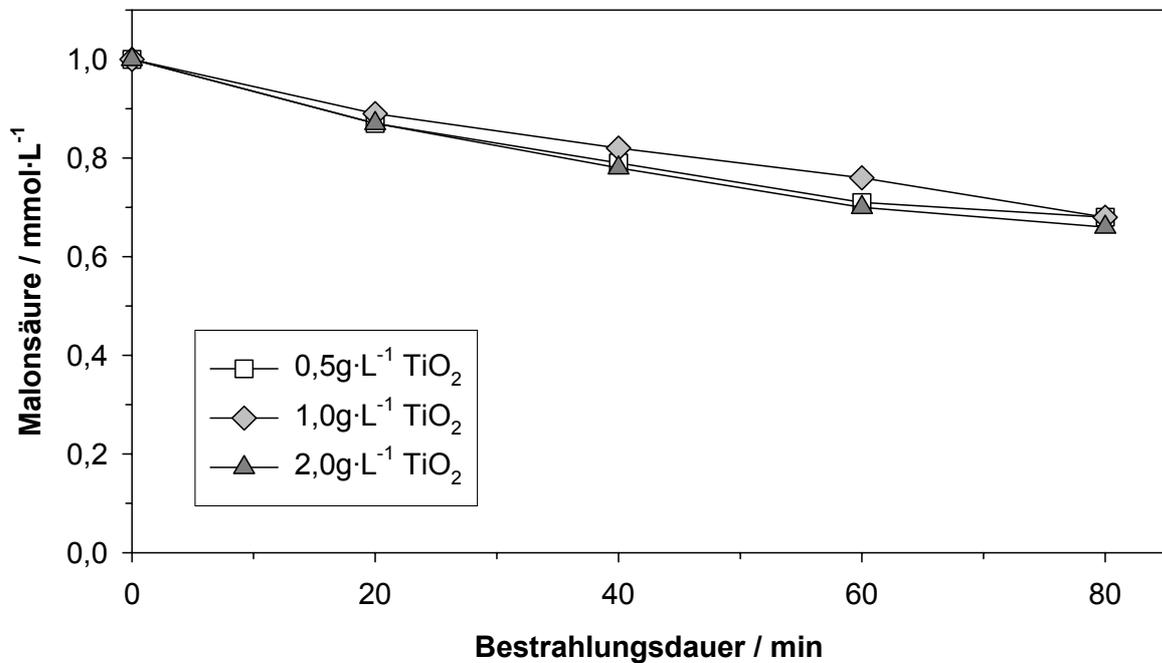


Abbildung 6.16 Fotokatalytischer Abbau von Malonsäure bei unterschiedlichen Mengen an TiO₂; c₀(Malonsäure)=1mmol·L⁻¹

Vergleich der Fotokatalyse unterschiedlicher Magnetit-Titandioxid-Aggregate

Abbildung 6.17 zeigt den Abbau von Tartronsäure mit unterschiedlich hergestellten Katalysatoren. Die Aggregate von Ansatz 6 wurden bei pH 9 mit Zugabe von 4g TiO_2 nach der Synthese von Grünem Rost hergestellt. Für den Ansatz 4 wurden bei pH 8 nach der Synthese von Grünem Rost 4g Titandioxid zugegeben. Der Ansatz 6 unterschied sich von Ansatz 5 nur darin, dass 3g TiO_2 vor der Synthese von Grünem Rost zugegeben wurden. Tartronsäure wurde mit allen 3 Ansätzen ähnlich gut abgebaut wie mit reinem Titandioxid.

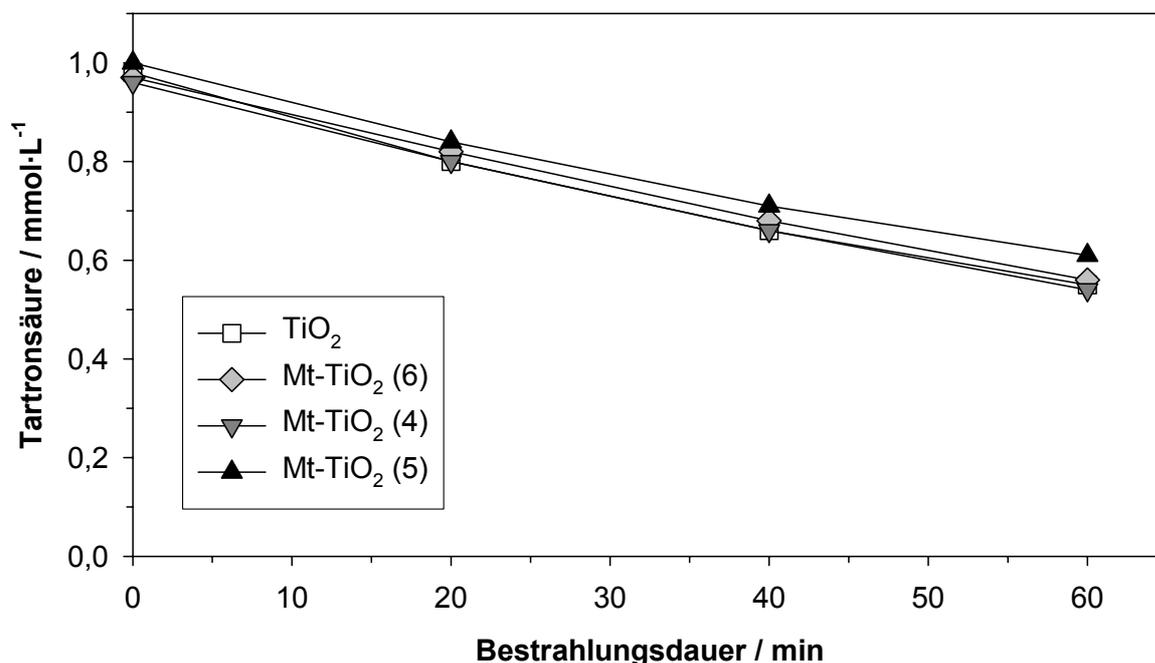


Abbildung 6.17 Fotokatalytischer Abbau von Tartronsäure mit reinem TiO_2 als Katalysator und von unterschiedlich hergestellten Aggregaten; Mt- TiO_2 (6): $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Aggregate von Ansatz 6; Mt- TiO_2 (4): $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Aggregate von Ansatz 4; Mt- TiO_2 (5): $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Aggregate von Ansatz 5; TiO_2 : $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ P25; $c_0(\text{Tartronsäure})=1\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

Fotokatalyse nach mechanischer Beanspruchung durch Rühren im Reaktor

Bei diesen Experimenten wurden Magnetit-Titandioxid-Aggregate vor dem Rühren, nach 80h Rühren mit Sauerstoffbegasung im Reaktor und nach 160h Rühren mit Sauerstoffbegasung untersucht. Hergestellt wurden die Aggregate bei pH 9 und einer Zugabe von 4g Titandioxid nach der Synthese von Grünem Rost (Ansatz 6). Die Fotokatalyse erfolgte mit der Modellsubstanz Tartronsäure. Durch Sedimentation auf einer Magnetplatte wurde der nichtmagnetische Anteil abgetrennt. Im Überstand waren jeweils ca. 2,5mg Abrieb enthalten, was ungefähr 0,3 Gewichts-% entsprach. Diese Experimente wurden ebenfalls mit einer $1\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Tartronsäurelösung durchgeführt. Die Konzentration der Suspension lag für das reine Titandioxid bei $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ und für die Aggregate bei $2\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Abbildung 6.18 zeigt den Vergleich der Fotokatalyse

vor und nach dem Rühren. Als Vergleichswert wurde ebenfalls eine Bestimmung mit reinem Titandioxid eingefügt. Es geht daraus hervor, dass die Umsetzung von Tartronsäure sich durch das Rühren nicht verändert hatte und der magnetische Katalysator mechanisch stabil war.

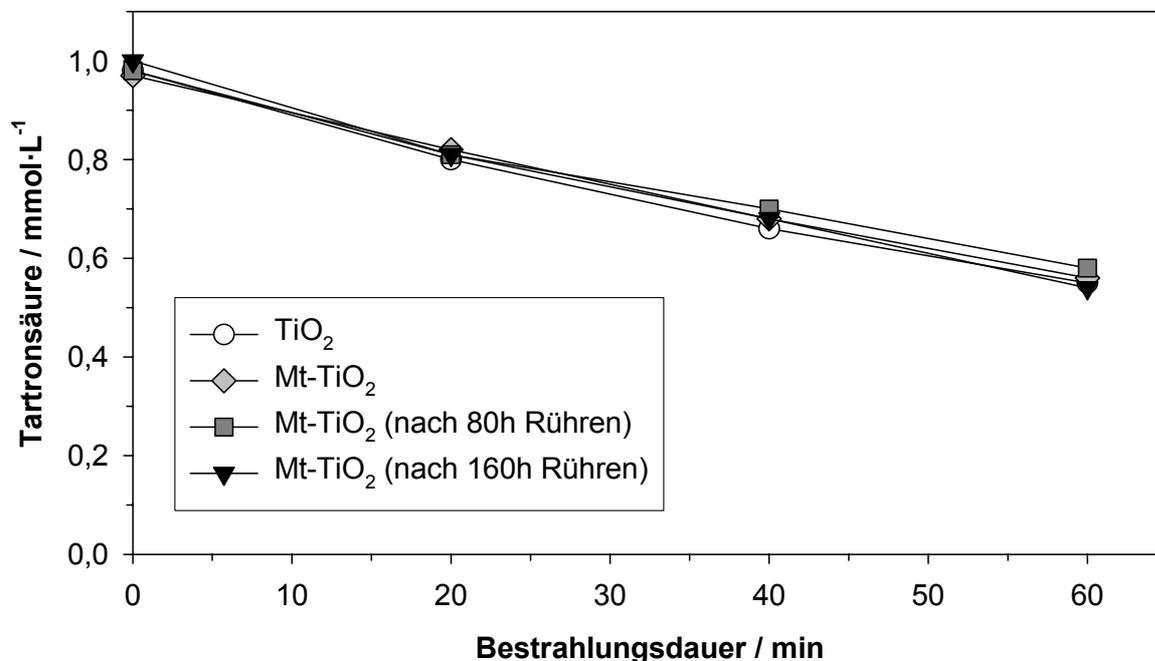


Abbildung 6.18 Fotokatalytischer Abbau von Tartronsäure mit reinem TiO₂ und mit Aggregaten vor dem Rühren, nach 80h und nach 160h Rühren im Reaktor bei Begasung mit Sauerstoff; TiO₂: 1g·L⁻¹ P25; Mt-TiO₂: 2g·L⁻¹ Aggregate; c₀(Tartronsäure)=1mmol·L⁻¹

Fotokatalyse nach mechanischer Beanspruchung durch Magnetseparation

In diesen Experimenten wurde die Fotokatalyse nach acht Separationszyklen im Magnetseparator untersucht. Um die Reproduzierbarkeit der Produktspektren aufzuzeigen wurde derselbe Katalysator sieben mal zum Abbau einer 1mmol·L⁻¹ konzentrierten Tartronsäurelösung eingesetzt. Hergestellt wurde dieser Katalysator bei pH 8 mit 3g Titandioxid, die vor der Synthese von Grünem Rost zugegeben wurden (Ansatz 5). Die Suspensionen enthielten 400mg·L⁻¹ Magnetit-Titandioxid-Aggregate. Für die in Abbildung 6.19 dargestellten Wiederholungen Nr. 5 und Nr. 7 wurden in Abbildung 6.20 über den Zeitraum von 180min neben Tartronsäure zusätzlich das Zwischenprodukt Glyoxylsäure und die Endprodukte Oxalsäure und Ameisensäure der Fotokatalyse bestimmt.

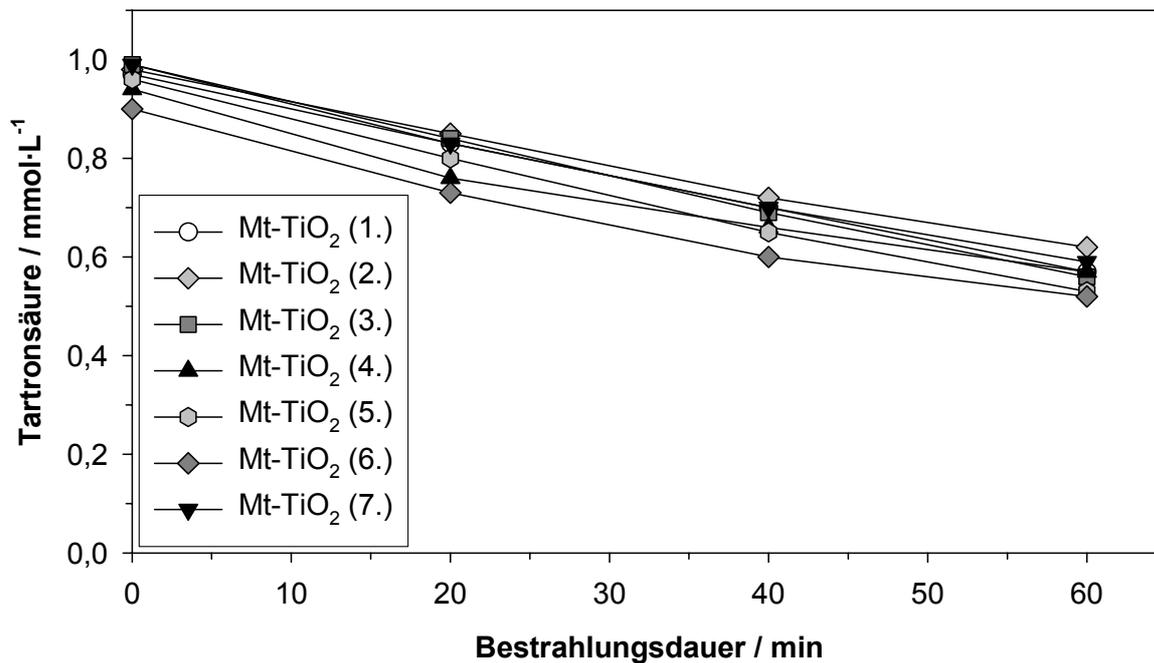


Abbildung 6.19 7 Wiederholungen der Fotokatalyse mit Aggregaten nach 8 Magnetseparationszyklen; Modellschubstanz Tartronsäure; Mt-TiO₂: 0,4g·L⁻¹ Aggregate; c₀(Tartronsäure)=1mmol·L⁻¹

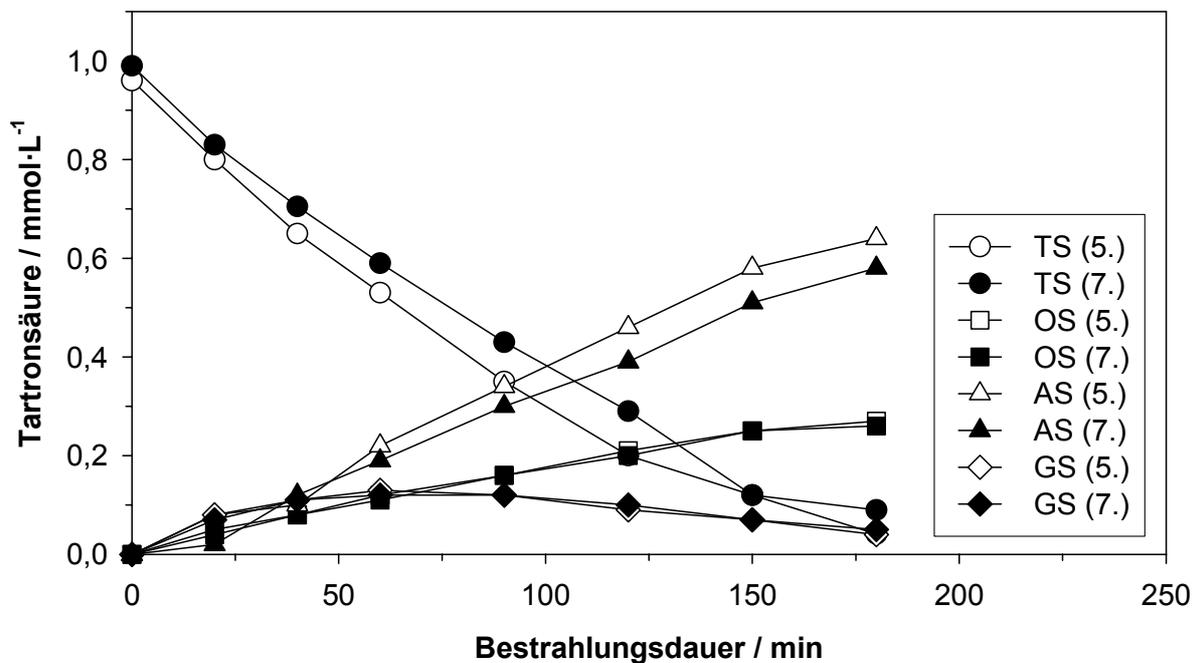


Abbildung 6.20 Fotokatalyse mit Aggregaten nach 8 Magnetseparationszyklen und mit Modellschubstanz Tartronsäure; 5. Wiederholung und 7. Wiederholung; Mt-TiO₂: 0,4g·L⁻¹ Aggregate; Legende: TS=Tartronsäure, OS=Oxalsäure, AS=Ameisensäure, GS=Glyoxylsäure; c(Tartronsäure)=1mmol·L⁻¹

Stabilität im Ultraschall

Die Stabilität der Aggregate wurde zusätzlich mit Ultraschall untersucht. Dazu wurden 400mg Magnetit-Titandioxid-Aggregate bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend 1h bei 45kHz mit Ultraschall behandelt. Nach Sedimentation auf der Magnetplatte wurde eine magnetische Komponente und eine nichtmagnetische Komponente erhalten. Der magnetische Anteil betrug 21mg und der nichtmagnetische Anteil betrug 240mg. Durch das Waschen gingen ca. 35% der Probe verloren. Bei weiterer Behandlung des nichtmagnetischen Anteils wurde keine weitere Auftrennung erreicht. Offensichtlich wurde der Katalysator durch diese Behandlung in seine Bestandteile zerlegt.

6.2 Akaganéit

Das Arsenation und seine konjugierten Säuren haben eine starke Affinität zu den unterschiedlichen Eisenoxiden und -hydroxiden wie beispielsweise Ferrihydrit, Goethit und Hämatit (Waychunas et al., 1993; Sun and Doner, 1996; Jain et al., 1999). Akaganéit adsorbiert wie auch die anderen Eisenhydroxide Arsenat. Energetisch bevorzugt wird Arsenat nach Sherman und Randall (2003) spezifisch als innersphärischer Komplex gebunden. Dabei werden die Hydroxylgruppen durch das Arsenation, welches zweizahlig über Eckverknüpfung an die Oberfläche adsorbiert wird, ersetzt (Abbildung 6.21). Nach Deliyanni et al. (2003) ist die Adsorption unterhalb der maximalen Beladung bei pH-Werten unter 8 unabhängig von der Menge an zugegebenem Hintergrundelektrolyt, was ebenfalls auf eine spezifische Adsorption hindeutet.

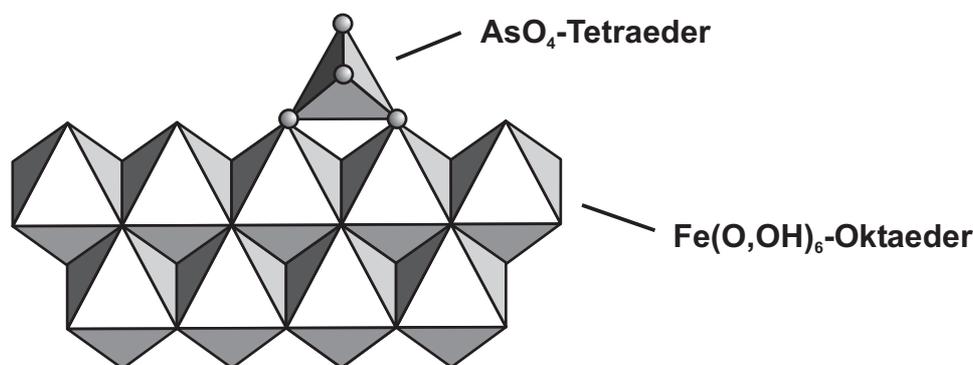


Abbildung 6.21 Arsenatadsorption an Eisen(hydroxy)oxiden

6.2.1 Synthese und Charakterisierung von Akaganéit

Akaganéit wurde durch Hydrolyse von insgesamt 6L einer 0,1 M Eisen(III)chloridlösung in vier gut verschlossenen 2L PE-Flaschen bei 70°C in 72 Stunden hergestellt. Der braungelbe Niederschlag wurde mehrfach gewaschen und anschließend gefriergetrocknet. Diese Methode ergab insgesamt eine Ausbeute von ca. 14g Akaganéit. TEM-Aufnahmen des für alle Sorptionsexperimente eingesetzten Akaganéits zeigen die Abbildungen 6.22 bis 6.23. Die Akaganéite waren zigarrenförmig mit ausgefranzten bzw. geriffelten Kristallenden, was besonders

deutlich bei Aufnahmen mit höherer Vergrößerung zu erkennen ist. In Abbildung 6.24 ist das Röntgendiffraktogramm von Akaganéit dargestellt. Für verschiedene Reflexe von Akaganéit sind die berechneten Domänengrößen in Tabelle 6.4 wiedergegeben. Die BET-Daten wurden mit der BET-Methode und mit der t-Plot-Methode nach de Boer ausgewertet. Insgesamt hatte die Probe eine Oberfläche von $60\text{m}^2\text{g}^{-1}$ mit $39\text{m}^2\text{g}^{-1}$ Mikroporen und $21\text{m}^2\text{g}^{-1}$ äußere Oberfläche. Für die BET-Messungen wurde die Probe 51 Stunden bei einer Ausheiztemperatur von 95°C evakuiert.

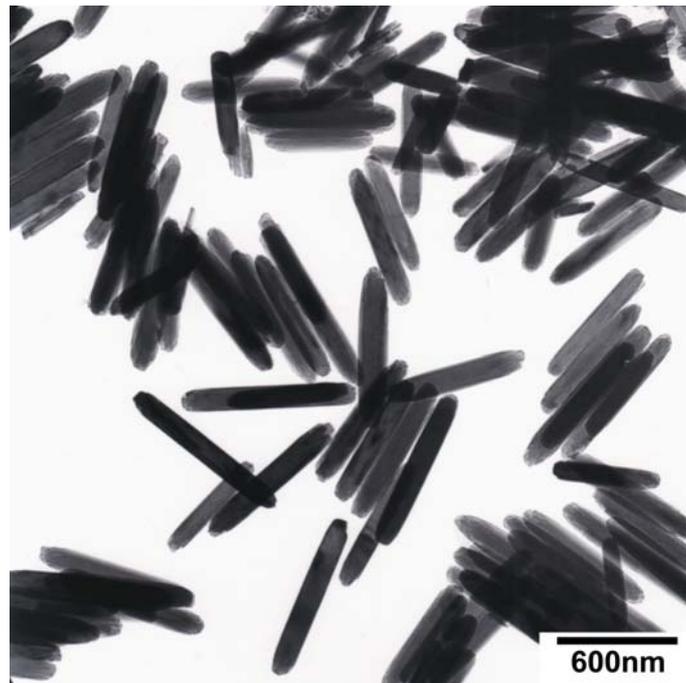


Abbildung 6.22 TEM-Aufnahme von Akaganéit-Kristallen (zigarrenförmig)

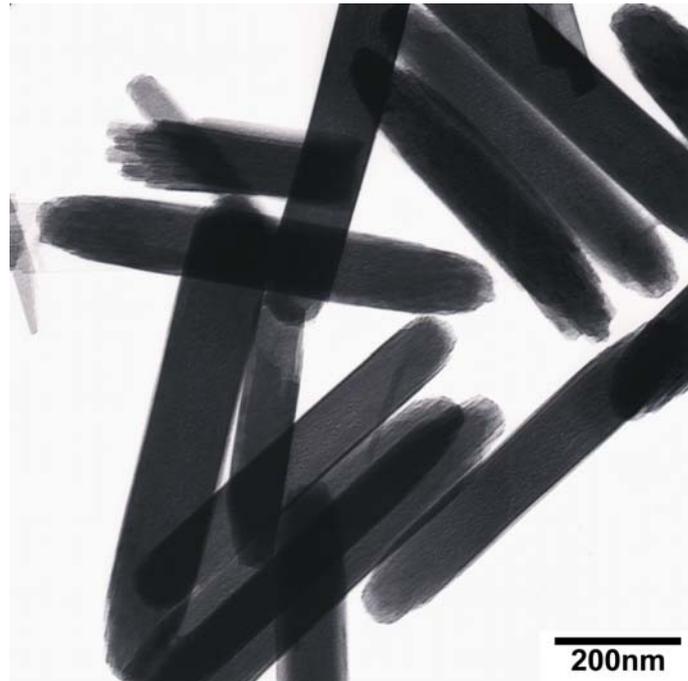


Abbildung 6.23 TEM-Aufnahme von Akaganéit-Kristallen (zigarrenförmig)

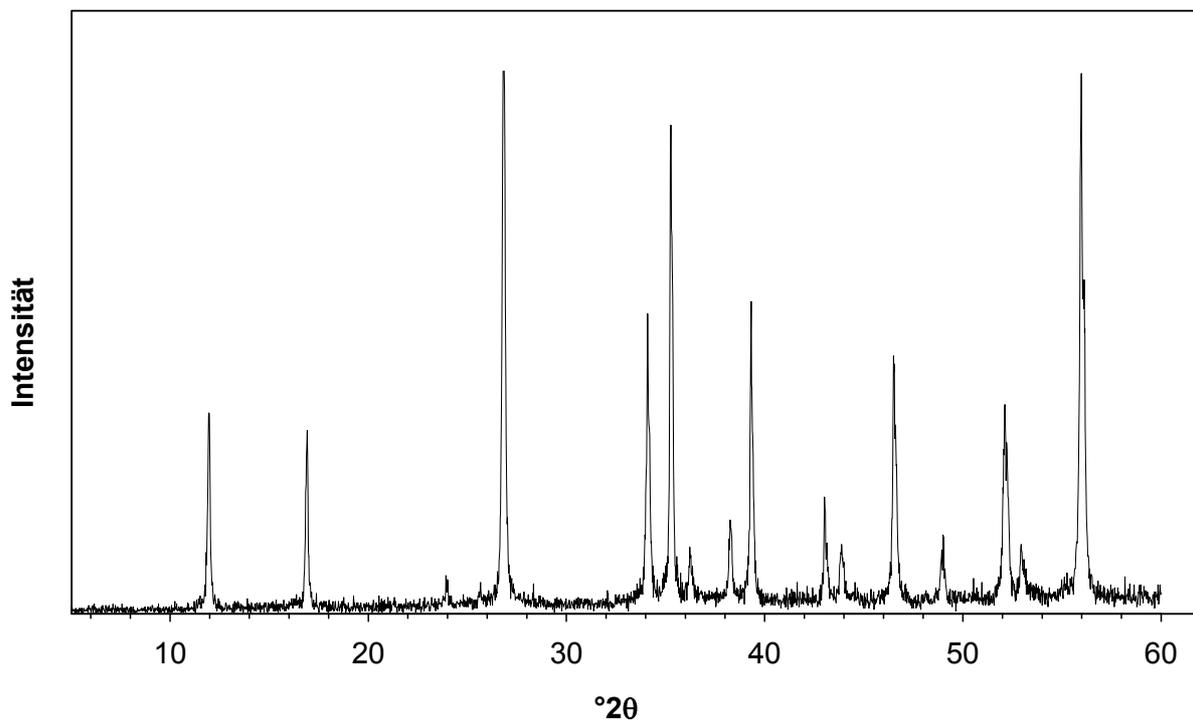


Abbildung 6.24 Röntgendiffraktogramm von reinem Akaganéit; Strahlung: $\text{CuK}\alpha$

Tabelle 6.4 Domänengrößen für verschiedene Reflexe von Akaganéit

Reflex	(101)	(002)	(112)
Domänengröße in nm	142	139	253

6.2.2 Strukturverfeinerung von Akaganéit

Für die in Kapitel 6.2.4 beschriebenen Adsorptionsexperimente wurden stets derselben Akaganéit eingesetzt. Zur Beurteilung des Sorptionsverhaltens der magnetischen Aggregate war es wichtig, die genaue Zusammensetzung der Aggregate zu kennen. Zu diesem Zweck wurde die Struktur von Akaganéit verfeinert und mit Werten aus der Literatur verglichen (Post et al., 2003; Post und Buchwald, 1991).

Für die Strukturverfeinerung wurde Akaganéit mit einem Röntgendiffraktometer D8 der Firma Bruker-AXS, welches Bragg-Brentano-Geometrie hatte, bei einer Schrittgröße von $0,02^\circ 2\theta$ mit 9s pro Schritt von $9-120^\circ 2\theta$ gemessen. Als Strahlung wurde $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ eingesetzt. Das Gerät war mit einem Sol-X energiedispersiven Detektor ausgerüstet, der besonders vorteilhaft bei den eisenhaltigen Proben war, da nur $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ detektiert wurde. Akaganéit wurde als Pulver in einem Quarzprobenhalter mit 25mm Durchmesser und 1mm Tiefe gemessen. Die Blenden waren fest mit einer Öffnung von $0,5^\circ$. Zur Verfeinerung wurde anschließend das Programm Topas V2.1 eingesetzt. Nach Cheary und Coelho (1992) wurden die sogenannten fundamentalen Parameter für das Fitten des Profils eingesetzt. Als strukturelles Modell diente die von Post et al. (2003) verfeinerte Akaganéitstruktur. In Tabelle 6.5 und 6.6 sind die Parameter für die Elementarzelle und die Fitkriterien für Akaganéit wiedergegeben. Die Koordinaten der Atome sind in Tabelle 6.7 wiedergegeben.

Tabelle 6.5 Parameter der Elementarzelle für Akaganéit (Werte von Krassimir Garbev)

Elementarzelle	Literatur (Post et al., 2003)	
Raumgruppe I2/m		
a in Å	10,5210(3)	10,5876(5)
b in Å	3,0310(2)	3,033578(8)
c in Å	10,5079(7)	10,5277(6)
β in $^\circ$	90,059(6)	90,14(2)
V in Å ³	335,09(3)	338,13(2)
ρ in g·cm ⁻³	3,7143(3)	-

Tabelle 6.6 Fitkriterien für Akaganéit (Werte von Krassimir Garbev)

Verfeinerungskriterien	
Anzahl Datenpunkte	5550
Anzahl Reflexionen	313
Messbereich in °2θ	9-120
Anzahl verfeinerter Parameter	58
R_{bragg}	2,018
R_{wp}	15,220
\bar{R}_{wp}	14,715
R_{exp}	12,983
\bar{R}_{exp}	12,649
R_{p}	10,305
\bar{r}_{p}	9,998
GOF	1,173
$\text{DWS}_{\text{weighted}}$	1,563

Tabelle 6.7 Atomkoordinaten: x,0,z von Eisen (Fe1, Fe2) und Sauerstoff (O1, O2, O3, O4) 0y0 von Chlorid (eine Position); *: nicht verfeinert (Werte von Krassimir Garbev)

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
Fe1	4	0,8559(6)	0,0	0,3449(7)	Fe+3	1	1,17(5)
Fe2	4	0,3452(7)	0,0	0,1452(6)	Fe+3	1	1,17(5)
O1	4	0,657(2)	0,0	0,300(2)	O-2	1	0,6(1)
O2	4	0,666(2)	0,0	0,042(0)	O-2	1	0,6(1)
O3	4	0,286(2)	0,0	0,340(2)	O-2	1	0,6(1)
O4	4	0,034(2)	0,0	0,339(2)	O-2	1	0,6(1)
Cl1	4	0,0	0,099(1)	0,0	Cl-1	0,264(4)	2,2(4)
H1*	8	0,36700	0,09800	0,62600	H	0,5	1
H2*	8	0,34800	0,05600	0,40500	H	0,5	1
H3*	4	0,895	0,0	0,122	H	0,32	1

6.2.3 Synthese und Charakterisierung von Magnetit-Akaganéit-Aggregaten

Mit dem bereits in Kapitel 3 beschriebenen Verfahren wurden für die Sorptionsexperimente Magnetit-Akaganéit-Aggregate hergestellt, bei denen 3g des für die Sorptionsexperimente synthetisierten Akaganéits entweder vor der Synthese von Grünem Rost (Ansatz 1) oder nach der Synthese von Grünem Rost (Ansatz 2) zugegeben wurden. Als Rührgeschwindigkeit wurden 1500rpm gewählt und der pH-Wert für Phase 2 lag bei 10. Luft wurde in der zweiten Phase mit $0,08\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ zugegeben. Der Basenverbrauch war für die Synthese von reinem Magnetit deutlich niedriger als für die Synthesen, bei denen Akaganéit zugegeben wurde (Anhang C, Abbildungen 9.9 und 9.10). Die Aggregate wurden mittels röntgenographischer Phasenanalyse und Transmissionselektronenmikroskopie charakterisiert. Für die folgenden Sorptionsexperimente wurde die Zusammensetzung der Aggregate mit der Rietveldmethode bestimmt. Diese Werte für die Zusammensetzung der Aggregate sind in Tabelle 6.9 wiedergegeben. Die Aggregate wurden für die Rietveldverfeinerung mit festen Blenden von $5^\circ 2\theta$ bis $120^\circ 2\theta$ bei einer Schrittgröße von $0,02^\circ$ und je nach Probe mit einer Schrittdauer von 7s bis 9s am D8 der Firma Bruker-AXS gemessen. Beide Proben hatten eine ähnliche Zusammensetzung. Ansatz 1 enthielt 61,7% Akaganéit, 31,5% Magnetit, 4,7% Lepidokrokit und 2,1% Goethit. Der zweite Ansatz enthielt 60,2% Akaganéit, 34,0% Magnetit, 3,7% Lepidokrokit und 2,1% Goethit. Die Domänengrößen wurden mit der Scherrer-Gleichung berechnet und sind in Tabelle 6.8 gegeben. Für den Reflex Ak (101) wurde für Ansatz 1 und 2 ein Zuwachs von 142nm auf 154nm beobachtet, was einer Zunahme um 8,5% entsprach. Bei dem Reflex Ak (002) nahm die Domänengröße für den ersten und zweiten Ansatz jeweils von 139nm auf 143nm um 2,9% zu. Die Domänengröße veränderte sich für den Reflex Ak (112) bei Ansatz 1 von 253nm auf 204nm. Dies entsprach einer Abnahme um 19,4%. Bei dem zweiten Ansatz nahm die Domänengröße von 253nm auf 206nm ab, was einer Verringerung um 18,6% entsprach.

Für die Auswertung der BET-Daten wurden die BET-Methode und die t-Plot-Methode nach de Boer angewandt. Die gesamte Oberfläche von Ansatz 1 belief sich auf $17\text{m}^2\text{g}^{-1}$ mit $1\text{m}^2\text{g}^{-1}$ Mikroporen und $16\text{m}^2\text{g}^{-1}$ äußerer Oberfläche. Der zweite Ansatz hatte eine gesamte Oberfläche von $25\text{m}^2\text{g}^{-1}$ mit $7\text{m}^2\text{g}^{-1}$ Mikroporen und $18\text{m}^2\text{g}^{-1}$ äußerer Oberfläche. Nach der Zusammensetzung der Aggregate müsste allein durch die Akaganéitkristalle bei Ansatz 1 eine Oberfläche von $37\text{m}^2\text{g}^{-1}$ und für Ansatz 2 eine Oberfläche von $36\text{m}^2\text{g}^{-1}$ vorhanden sein.

Die TEM-Aufnahmen zeigen die gebildeten Aggregate mit den zigarrenförmigen Akaganéiten und den Magnetitkristallen. Bei höherer Vergrößerung wird deutlich, dass die Enden der Zigarren bei beiden Ansätzen im Gegensatz zu den ausgefransten Enden der reinen Akaganéite (Abbildungen 6.22 und 6.23) abgerundet waren (Abbildungen 6.25, 6.26, 6.28 und 6.29).

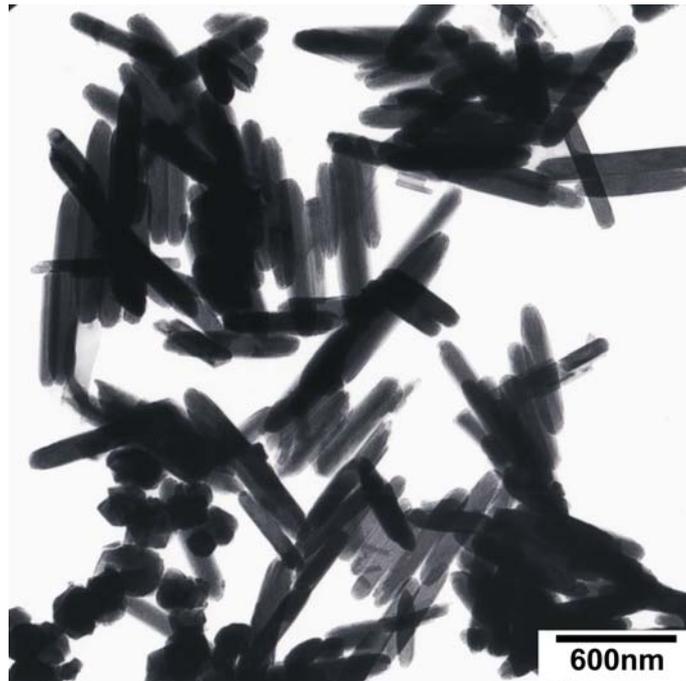


Abbildung 6.25 TEM-Aufnahme von Ansatz 1 mit Akaganéit (zigarrenförmig) und Magnetit; Zugabe von 3g Akaganéit vor der Synthese von Grünem Rost

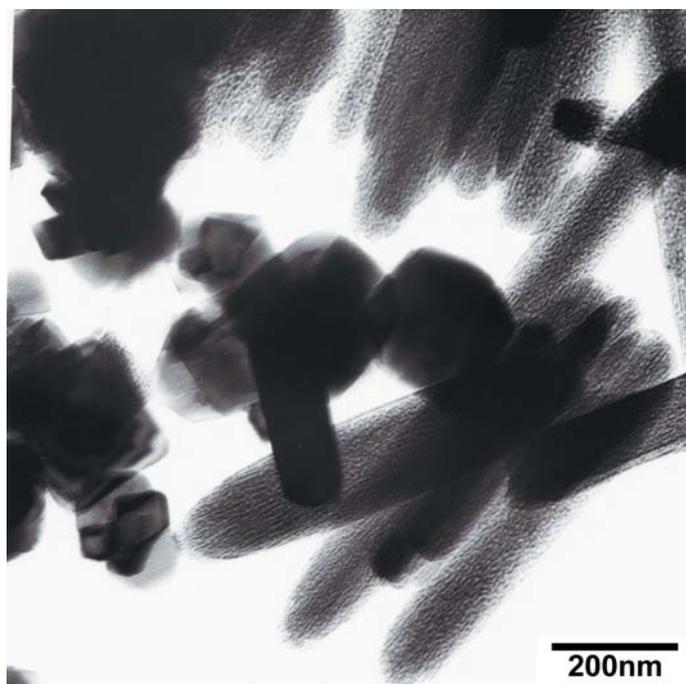


Abbildung 6.26 TEM-Aufnahme von Ansatz 1 mit Akaganéit (zigarrenförmig) und Magnetit; Zugabe von 3g Akaganéit vor der Synthese von Grünem Rost

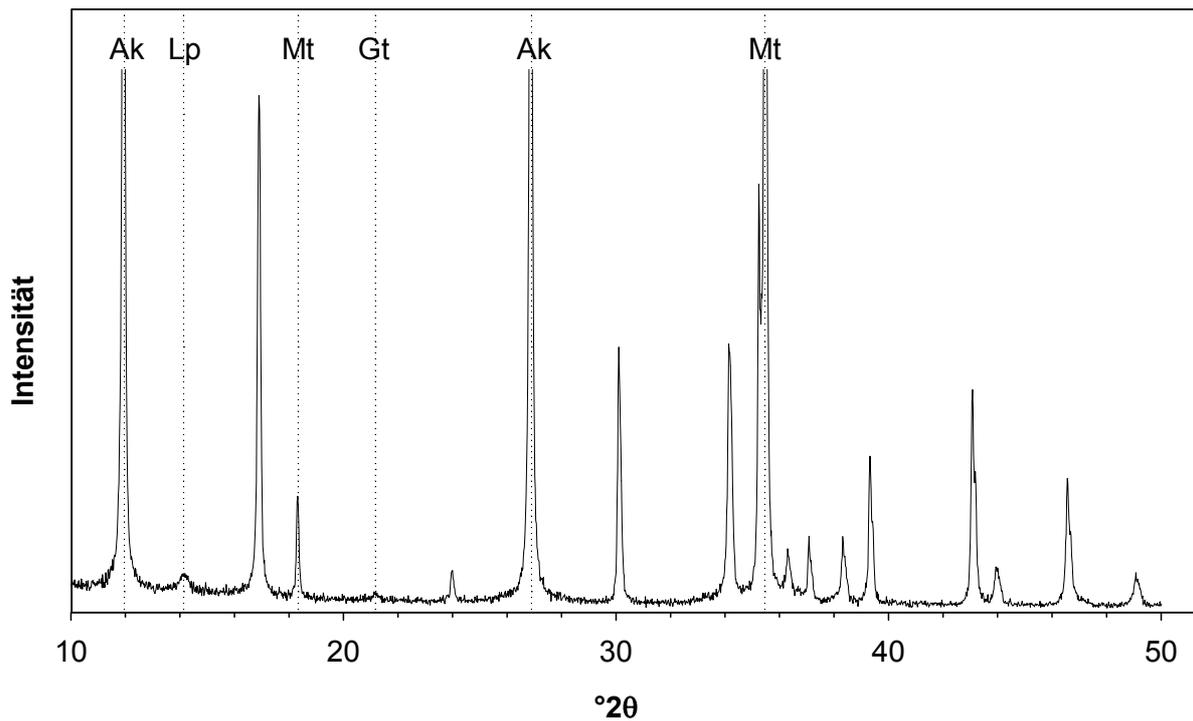


Abbildung 6.27 Röntgendiffraktogramm von Magnetit-Akaganéit-Aggregaten (Ansatz 1) mit Zugabe von 3g Akaganéit vor der Synthese von Grünem Rost; Legende: Akaganéit (Ak), Magnetit (Mt), Lepidokrokit (Lp) und Goethit (Gt); zur deutlicheren Darstellung wurden nur die Hauptpeaks gekennzeichnet; Strahlung: $\text{CuK}\alpha$

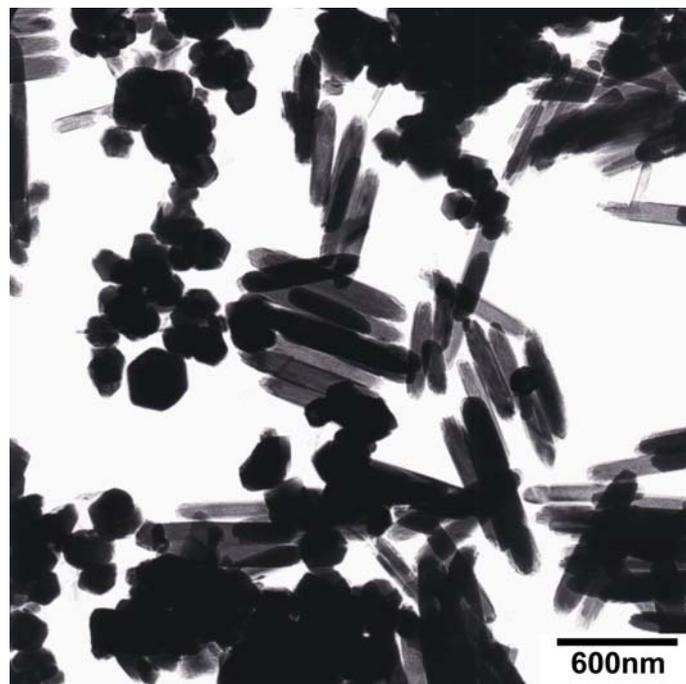


Abbildung 6.28 TEM-Aufnahme von Ansatz 2 mit Akaganéit (zigarrenförmig) und Magnetit; Zugabe von 3g Akaganéit nach der Synthese von Grünem Rost

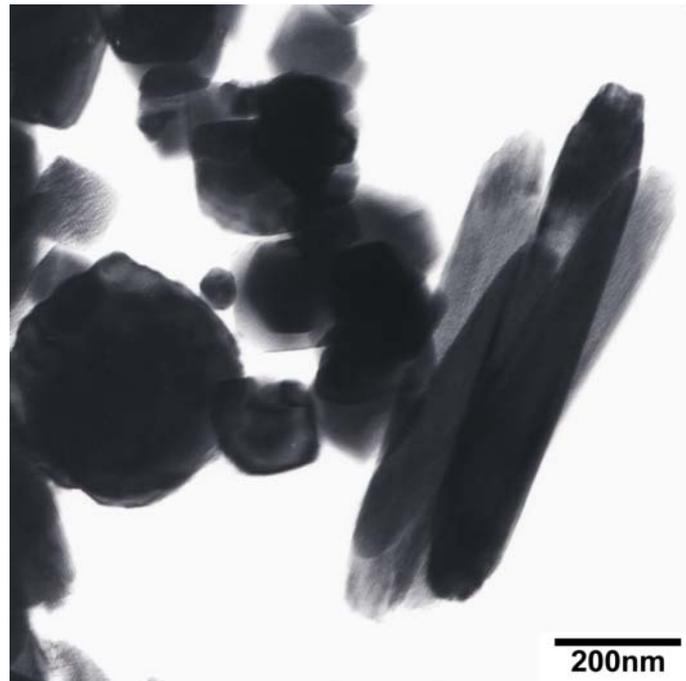


Abbildung 6.29 TEM-Aufnahme von Ansatz 2 mit Akaganéit (zigarrenförmig) und Magnetit; Zugabe von 3g Akaganéit nach der Synthese von Grünem Rost

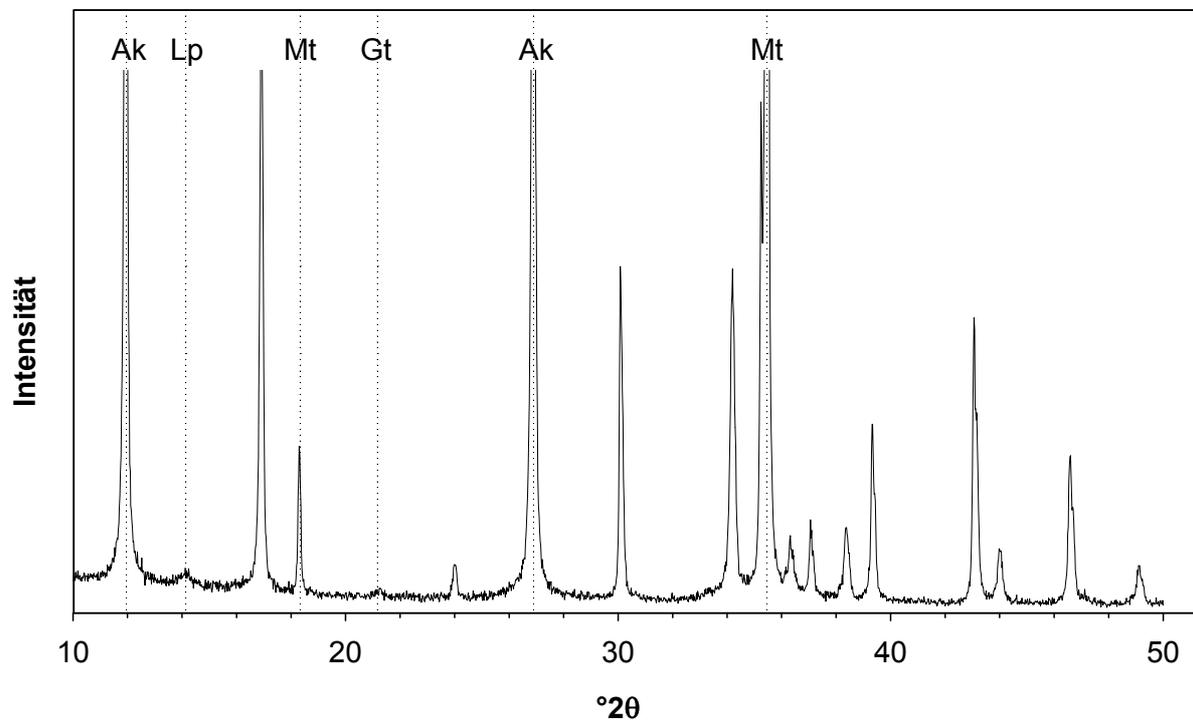


Abbildung 6.30 Röntgendiffraktogramm von Magnetit-Akaganéit-Aggregaten (Ansatz 2) mit Zugabe von 3g Akaganéit nach der Synthese von Grünem Rost; Legende: Akaganéit (Ak), Magnetit (Mt), Lepidokrokit (Lp) und Goethit (Gt); zur deutlicheren Darstellung wurden nur die Hauptpeaks gekennzeichnet; Strahlung: $\text{CuK}\alpha$

Tabelle 6.8 Domänengrößen (DG) für verschiedene Reflexe von Akaganéit (Ak) und Magnetit (Mt); Magnetit-Akaganéit-Aggregate von Ansatz 1 mit Zugabe von 3g Akaganéit vor der Synthese von Grünem Rost; Magnetit-Akaganéit-Aggregate von Ansatz 2 mit Zugabe von 3g Akaganéit nach der Synthese von Grünem Rost; XRD-Messungen nach der ersten Phase (nach P1) und nach der zweiten Phase (nach P2)

Reflex	Akaganéit DG in nm	Ansatz 1 DG in nm	Ansatz 2 DG in nm
Mt (311)	-	165	157
Ak (101)	142	154	154
Ak (002)	139	143	143
Ak (112)	253	204	206

Tabelle 6.9 Bestimmung der Zusammensetzung von Akaganéit und Magnetit-Akaganéit-Aggregaten mit der Rietveldmethode

Mineralname	Akaganéit	Ansatz 1	Ansatz 2)
Akaganéit	100%	61,7%	60,2%
Magnetit	-	31,5%	34,0%
Lepidokrokit	-	4,7%	3,7%
Goethit	-	2,1%	2,1%

Tabelle 6.10 Bestimmung der spezifischen Oberfläche (OF) von Akaganéit und Magnetit-Akaganéit-Aggregaten mit der BET- und t-Plot-Methode; alle Angaben in $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

	Akaganéit	Ansatz 1	Ansatz 2
gemessene OF	60	17	25
berechnete OF	-	37	36
Mikroporenanteil	39	1	7
äußere OF	21	16	18

6.2.4 Adsorptionsexperimente

Es wurden Adsorptionsexperimente mit Arsenat sowohl an reinem Akaganéit als auch an den Magnetit-Akaganéit-Aggregaten von Ansatz 1 und 2 durchgeführt. Für die unterschiedlichen Sorptionsexperimente wurden Suspensionen mit 1,0g Partikeln auf 0,9L bei pH 5 hergestellt. Von diesen Suspensionen wurden jeweils 9,0mL in Einwegzentrifugenröhrchen gegeben, so

dass in jedem Röhrchen 10mg Akaganéit bzw. Magnetit-Akaganéit-Aggregate waren. Für alle Experimente wurden Doppelbestimmungen durchgeführt. Direkt vor Beginn der Experimente wurde 1,0mL der entsprechenden 10-fach konzentrierten Arsenatlösung zugegeben. Die Arsenatlösung wurde ebenfalls auf einen pH-Wert von 5 eingestellt. Als Hintergrundelektrolyt wurde KNO_3 in die Arsenatlösung mit einer Konzentration von $1,0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (10fache Konzentration) zugegeben, so dass nach Zugabe zur Suspension $0,1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KNO_3 vorhanden waren. Anschließend wurden die Röhrchen liegend im Schütteltisch für die entsprechende Reaktionszeit geschüttelt. Dabei wurden die eingespannten Röhrchen so geschüttelt, dass es nicht zum Absetzen der Partikel kam. Sofort nach Erreichen der Reaktionszeit wurden die Röhrchen zentrifugiert, um Partikel und Suspension voneinander zu trennen. Die angesäuerten Lösungen wurden anschließend mit der ICP-OES auf deren Arsengehalt untersucht.

Zeitlicher Verlauf der Arsenatadsorption

In diesen Experimenten wurde der zeitliche Verlauf der Adsorption an Akaganéit und an den Magnetit-Akaganéit-Aggregaten von Ansatz 1 und 2 bestimmt. Arsenat wurde dabei jeweils in einer Konzentration von $66,74\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ zugegeben. Die Versuche wurden wie bereits beschrieben durchgeführt. Mit der Arsenatlösung hatten die verschiedenen Suspensionen zwischen 10 Minuten bis 24 Stunden Kontakt. In den Abbildungen 6.31 und 6.32 ist sowohl für reinen Akaganéit als auch für beide Ansätze der Aggregate der zeitliche Verlauf des adsorbierten Arsenats pro Quadratmeter Akaganéit bzw. Aggregate wiedergegeben. Dabei wurde in Abbildung 6.31 die gesamte Oberfläche einbezogen, während in Abbildung 6.32 nur die äußere Oberfläche in die Berechnungen einging. Werden die Mikroporen in die Berechnung einbezogen, adsorbiert reiner Akaganéit, der die größte Gesamtoberfläche besitzt, deutlich schlechter als die Aggregate. Ansatz 1 mit der geringsten Oberfläche adsorbiert in diesem Fall am besten. Geht in die Berechnung nur die äußere Oberfläche ein, so zeigen die Aggregate beider Ansätze ein ähnliches Adsorptionsverhalten, während reiner Akaganéit etwas besser adsorbiert.

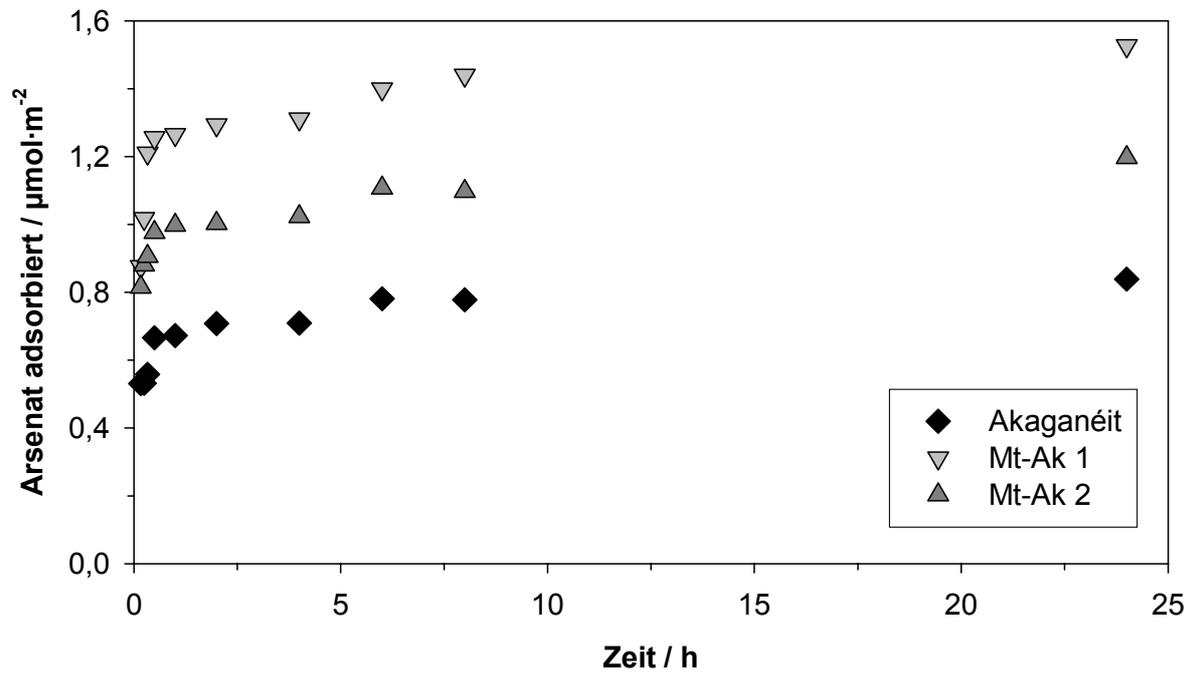


Abbildung 6.31 Mittelwerte des zeitlichen Verlaufs der Arsenatadsorption bezogen auf die gesamte Oberfläche von Akaganéit und der Aggregate von Ansatz 1 (Mt-Ak 1) und 2 (Mt-Ak 2)

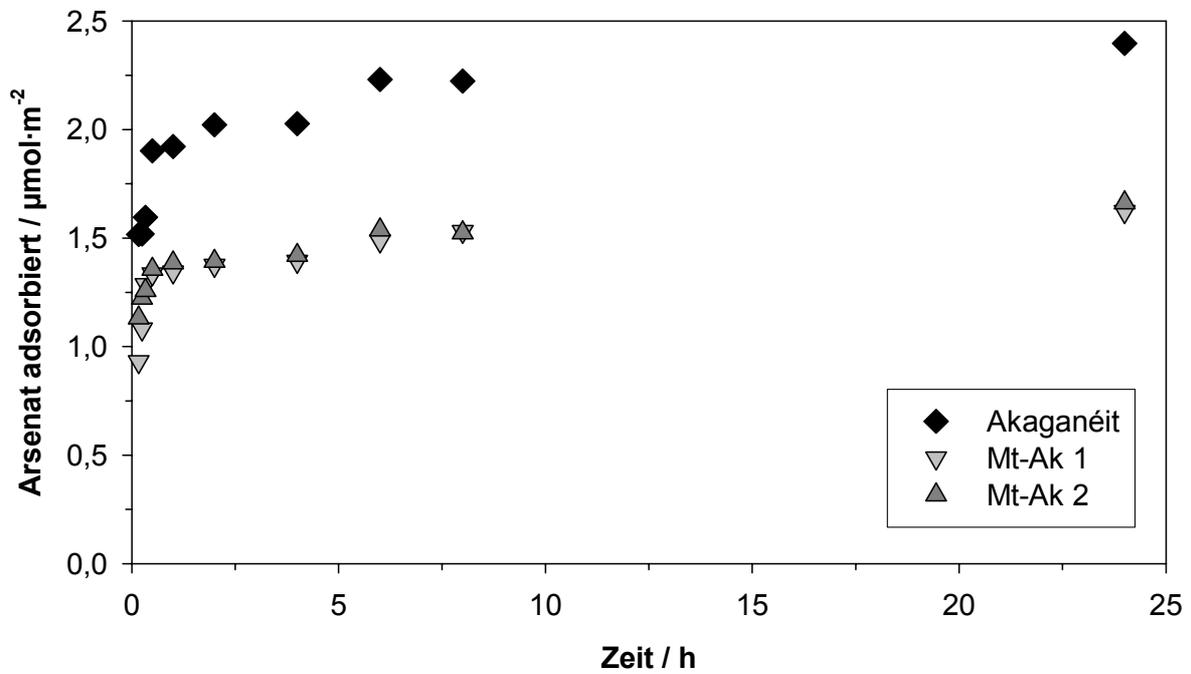


Abbildung 6.32 Mittelwerte des zeitlichen Verlaufs der Arsenatadsorption bezogen auf die äußere Oberfläche (ohne Mikroporen) von Akaganéit und der Aggregate von Ansatz 1 (Mt-Ak 1) und 2 (Mt-Ak 2)

Bestimmung der Gleichgewichtsbeladung

Bei unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen von Arsenat wurde die Gleichgewichtsbeladung nach 144 Stunden bestimmt. Dazu wurden ebenfalls Akaganéit und die Magnetit-Akaganéit-Aggregate 1 und 2 wie beschrieben eingesetzt. Dabei variierte die zugegebene Arsenatkonzentration der Suspensionen von $6,67\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ bis $133,47\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Die Adsorptionsisothermen konnten mit Hilfe der Langmuir-Gleichung beschrieben werden. Diese wird ausgedrückt in

$$Q_A = Q_{\max} \left(\frac{K_{\text{ads}} \cdot A_{\text{GG}}}{1 + K_{\text{ads}} \cdot A_{\text{GG}}} \right) \quad \text{Gleichung 6.1}$$

mit A_{GG} als Gleichgewichtskonzentration des Adsorbats, K_{ads} als Gleichgewichtskonstante, Q_{\max} entspricht der Menge an Adsorbat, das zur Belegung aller verfügbaren Oberflächenplätze mit einer Monolage benötigt wird und Q_A als dem Quotient aus Masse Adsorbat und Masse Adsorbent.

Nach Deliyanni et al. (2003) liegt die maximale Beladung Q_{\max} eines speziell hergestellten Akaganéits (Deliyanni et al. 2001) bei 120mg Arsen auf 1g Akaganéit. Dieser Akaganéit hatte eine Oberfläche von $330\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Um die Werte miteinander vergleichen zu können, wurde Q_{\max} deshalb auf die entsprechende Oberfläche umgerechnet. Dasselbe wurde auch mit dem hergestellten Akaganéit und den Aggregaten gemacht (Tabelle 6.11). Zusätzlich sind zum Vergleich die Werte für Arsenatadsorption an Goethit angegeben (Matis et al., 1999). Die maximale Aufnahmekapazität von Akaganéit lag bei den nach Deliyanni et al. (2003) hergestellten Akaganéiten bei $4,8\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$, während die in dieser Arbeit verwendeten Akaganéite eine maximale Beladung von $2,8\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ hatten. Für die hergestellten Magnetit-Akaganéit-Aggregate lag die maximale Aufnahmekapazität bei $1,8\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ für Ansatz 1 und bei $2,0\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ für Ansatz 2. In die Berechnung von Q_{\max} wurden die Mikroporen nicht einbezogen, da diese, wie den Abbildungen 6.31 und 6.32 zu entnehmen ist, an den Adsorptionsprozessen nicht beteiligt waren. Sowohl für den reinen Akaganéit als auch für Ansatz 1 und 2 lag das Signifikanzniveau besser als 0,1%. Goethit (Matis et al., 1999) hatte eine maximale Beladung von $2,5\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$.

Tabelle 6.11 Vergleich der spezifischen Oberflächen (spez. OF) und Q_{\max} von Akaganéit (Deliyanni et al., 2003), Goethit (Matis et al., 1999), Akaganéit und Magnetit-Akaganéit-Aggregaten (Mt-Ak-Aggregate Ansatz 1 und 2); ÄOF: äußere spezifische Oberfläche; GOF: gesamte spezifische Oberfläche

Proben	ÄOF in $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Q_{\max} ÄOF in $\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$	GOF in $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Q_{\max} GOF in $\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$	Bestimmtheitsmaß R^2
Akaganéit (Deliyanni et al., 2003)	330	4,8	-	-	0,995 ⁺
Goethit (Matis et al., 1999)	132	2,5	-	-	-
Akaganéit	21	2,8	60	1,0	0,961 ^{***}
Mt-Ak-Aggregate 1	16	1,8	17	1,7	0,978 ^{***}
Mt-Ak-Aggregate 2	18	2,0	25	1,3	0,985 ^{***}

*** Signifikanzniveau $p \leq 0,001$
⁺ keine Angabe für Signifikanzniveau

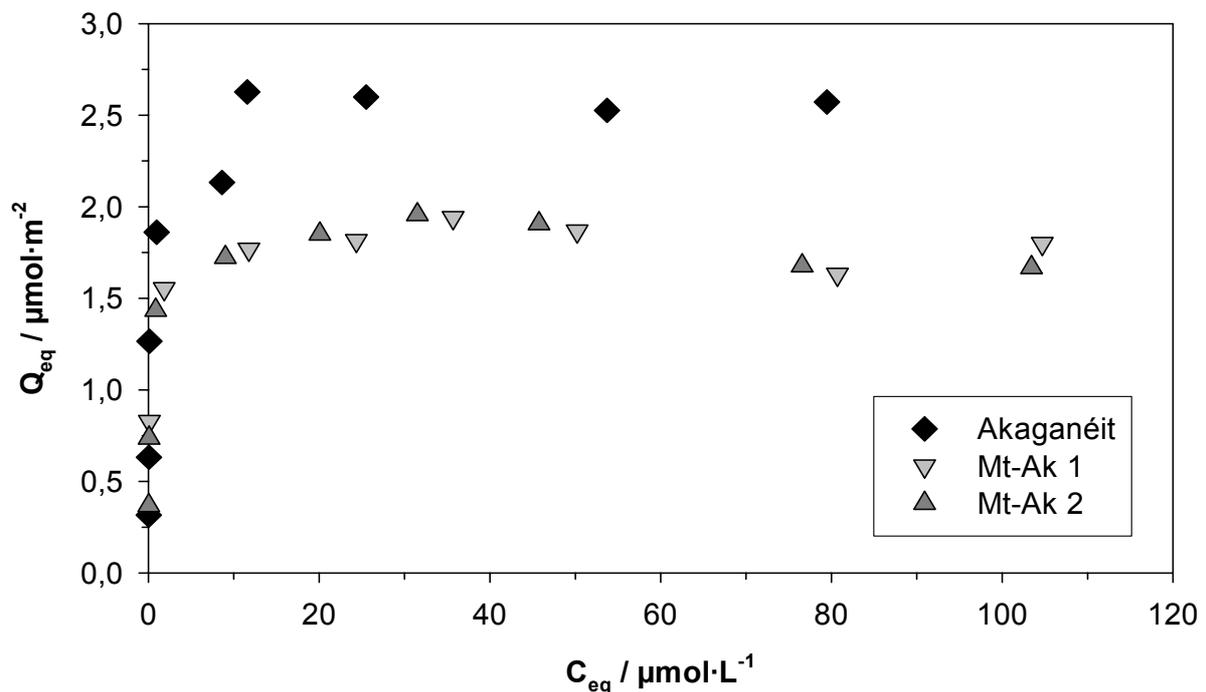


Abbildung 6.33 Arsenatadsorption nach 144h bezogen auf die äußere Oberfläche (ohne Mikroporen) von Akaganéit und der Aggregate von Ansatz 1 (Mt-Ak 1) und 2 (Mt-Ak 2) bei unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen von Arsenat; Q_{eq} : Gleichgewichtsbeladung; C_{eq} : Gleichgewichtskonzentration Arsenat in Lösung

6.3 Magnetseparation

Für die Partikelseparation im Labormaßstab wurde ein 0,6T Neodym-Eisen-Bor Permanentmagnetblock (Handmagnet) bzw. eine Magnetplatte eingesetzt. Damit konnte auf einfache Art und Weise überprüft werden, ob die Magnetite an den Titandioxid- bzw. Akaganeitkristallen hafteten oder nicht. Da die Katalysatoren im Falle eines industriellen Einsatzes mit Magnetseparationstechniken aus dem Reaktionsmedium abgetrennt werden sollen, wurde zusätzlich deren mechanische Stabilität mit Hilfe eines Hochgradientenmagnetseparators untersucht. Die Partikel wurden dazu vorher nicht mittels Handmagnet abgetrennt. Es wurden 2L Suspension mit unterschiedlicher Partikelkonzentration, die zwischen $0,6\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ bis $1,5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ für die Magnetit-Titandioxid-Aggregate und bei $2,0\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ für die Magnetit-Akaganéit-Aggregate lag, eingesetzt. Der Anteil, der ohne bzw. vor dem Erreichen der maximalen Filterkapazität den Filter verlassen hatte, wurde aufgefangen und gravimetrisch bestimmt. Für Titandioxid wurden drei Proben einmalig im Magnetseparator untersucht. Mit einer weiteren Probe der Titandioxidaggregate und mit einer Probe der Akaganéitaggregate wurden jeweils 8 Separationszyklen durchgeführt.

6.3.1 HGMS-Anlage

Abbildung 6.34 zeigt den Aufbau der verwendeten HGMS-Anlage. Dabei wurde zwischen die Polschuhe eines Permanentmagneten, dessen Magnetfeld 0,5T betrug, das Separatorgehäuse mit eingebautem Filter (Abbildung 6.35) eingebracht. Der Filter selbst bestand aus Separatorgehäuse mit Zu- und Abläufen, Dichtungen und aus der Filterkassette, in denen sich die Filtermatrix und die Spacer befanden (Abbildung 6.36). Das für die Spacer verwendete Material bestand aus einem unmagnetischen und korrosionsbeständigem Chrom-Nickel-Stahl, während das für die Matrix eingesetzte Material aus einem magnetischen und korrosionsbeständigen Chrom-Stahl bestand. Aus dem Vorlagebehälter wurde die Suspension mit den Aggregaten über eine Pumpe durch den Magnetseparator gepumpt und das Filtrat aufgefangen. Die Pumpengeschwindigkeit betrug in der Separationsphase $0,2\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ und $1\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ in der Rückspülphase. Rückgespült wurde mit vollentsalztem Wasser. Der Feststoffgehalt des Filtrats wurde gravimetrisch bestimmt.



Abbildung 6.34 HGMS-Anlage mit Reinigungsbehälter, Vorlagebehälter, Zuläufen, Pumpe, Filterkassette und Permanentmagnet

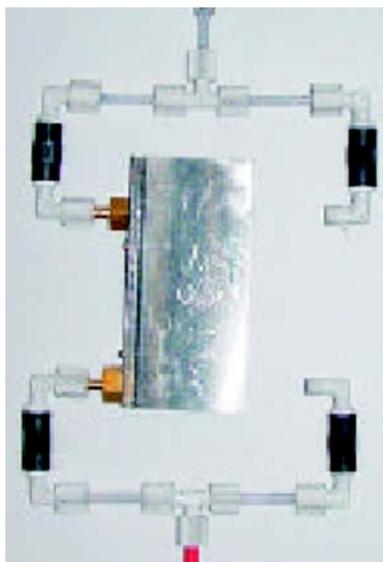


Abbildung 6.35 Separatorgehäuse mit Zu- und Abläufen

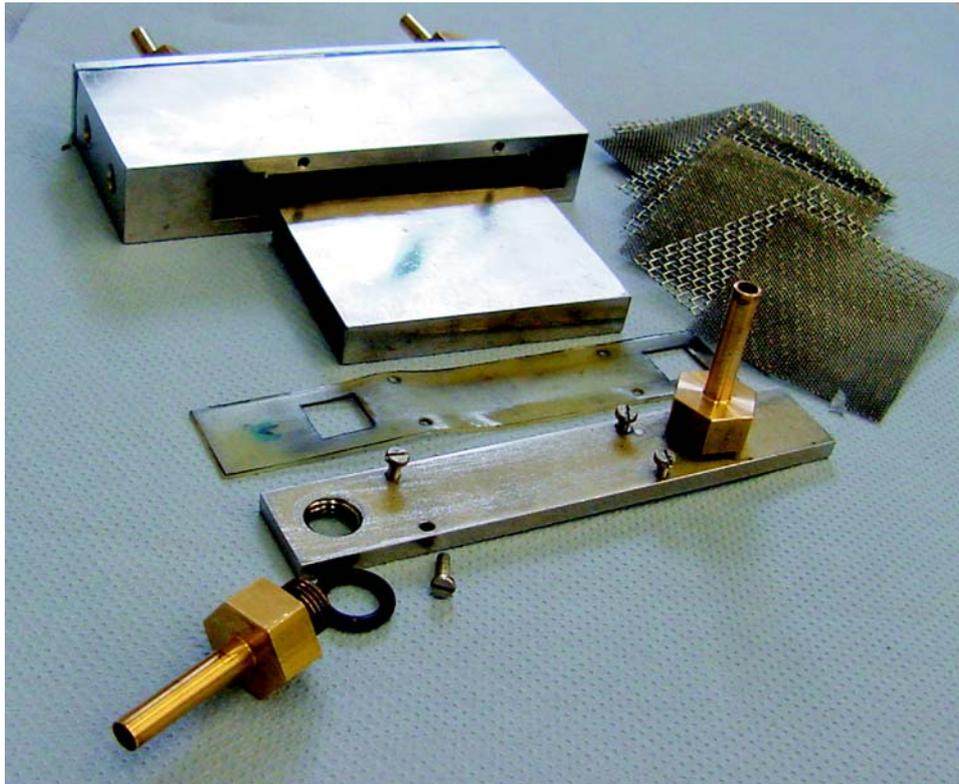


Abbildung 6.36 Separatorgehäuse mit Filterkassette, Dichtungen, Spacern und Matrix

6.3.2 Resultate für Magnetseparation mit Magnetit-Titandioxid-Aggregaten

Tabelle 6.12 zeigt den Verlust an magnetischen Aggregaten nach der Magnetseparation während dem ersten Zyklus. Dazu wurden je 2-3 Proben mit 1,5mL Suspension entnommen. Deren Feststoffgehalt wurde gravimetrisch bestimmt und aus dem Mittelwert wurde der prozentuale Gewichtsanteil ermittelt. Die Partikelkonzentration des Ausgangsmaterials kann ebenfalls Tabelle 6.12 entnommen werden. In Tabelle 6.13 ist der Verlust an Aggregaten von Ansatz 3 in acht Magnetseparationszyklen aufgezeigt. Dazu wurde der Gesamtgehalt des Filtrats in drei Vergleichsproben gravimetrisch bestimmt. Die Herstellungsbedingungen für die Aggregate sind in Tabelle 6.3 wiedergegeben.

Tabelle 6.12 Verlust an Magnetit-Titandioxid-Aggregaten im ersten Magnetseparationszyklus

Ansatz-Nr.	Partikelkonzentration des Ausgangsmaterials in $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	Verlust in Gewichtsprozent-%
2	0,7	6,3
3	1,2	2,1
5	1,5	4,2
6	0,6	4,7

Tabelle 6.13 Verlust an Partikeln in den unterschiedlichen Separationszyklen

Zyklus-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
Verlust in Gewichtsprozent-%	6,3	2,0	2,1	3,2	3,0	2,6	2,5	3,0

6.3.3 Resultate für Magnetseparation mit Magnetit-Akaganéit-Aggregaten

Die in der Magnetseparation angewandten Aggregate wurden bei einem pH-Wert von 10, mittlerer Rührgeschwindigkeit (1500rpm) und bei einer Luftdosierung von $0,08\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ hergestellt. Nach der Synthese von Grünem Rost erfolgte eine Zugabe von 3,0g Akaganéit. Insgesamt wurden mit den Aggregaten 8 Separationszyklen durchgeführt. Tabelle 6.14 zeigt den Verlust an Aggregaten. Zwei Vergleichsproben wurden aus dem gesamten Filtrat entnommen und gravimetrisch bestimmt. Der Verlust im ersten Zyklus lag bei 4,7%. Im zweiten Zyklus betrug der Verlust nur noch 0,7% und bereits nach dem zweiten Zyklus waren die Partikel, welche den magnetischen Filter verlassen hatten, gravimetrisch nicht mehr bestimmbar. Wie Abbildung 6.37 zeigt, war das Filtrat nahezu klar.

Tabelle 6.14 Verlust an Partikeln in den unterschiedlichen Separationszyklen

Zyklus-Nr.	1	2	3-8
Verlust in Gewichtsprozent-%	4,7	0,7	gravimetrisch nicht bestimmbar



Abbildung 6.37 Filtrat von Magnetit-Akaganéit-Aggregaten von 7 Zyklen und Konzentrat (rechts); in Reihenfolge von links nach rechts: 1. Zyklus bis 7. Zyklus

6.4 Diskussion und Zusammenfassung

6.4.1 Magnetit-Titandioxid-Aggregate

Aus den TEM-Bildern und Röntgendiffraktogrammen geht hervor, dass die Herstellung von Magnetit-Titandioxid-Aggregaten sowohl für die Zugabe vor als auch nach der Synthese von Grünem Rost erfolgreich ist. Dies zeigt, dass die zugegebenen Titandioxidpartikel keinen nachweisbaren Einfluss auf die Magnetitsynthese haben. Die bei pH 7 hergestellten Aggregate (Ansatz 1) enthalten ebenso wie auch die in Kapitel 5 beschriebenen Proben neben Magnetit eine große Menge Goethit, was auch in diesem Fall mit den günstigen Bildungsbedingungen für Goethit aus dem Eisen(II)-System bei pH 7 zusammenhängt. Findet die Herstellung bei höheren pH-Werten statt, wird wie auch bei den reinen Magnetitsynthesen kaum Goethit gebildet. Dies verdeutlicht, dass die Herstellung von magnetischen Aggregaten nur für Substanzen, die bei basischen pH-Werten instabil sind, bei einem pH-Wert von 7 stattfinden sollte. In diesem Fall ist darauf zu achten, dass für dieselbe Ausbeute an Magnetit eine höhere Menge an zweiwertigem Eisen bzw. Grünem Rost benötigt wird. Da die Experimente bei langsamen Rührgeschwindigkeiten von 900rpm bis 1000rpm durchgeführt wurden, enthalten die Proben Magnetitkristalle von unterschiedlicher Größe (Vergleich Kapitel 5). Deshalb sind die berechneten Domänengrößen, die einen Mittelwert darstellen, in diesem Fall nicht aussagekräftig. Beispielsweise liegt die mit der Scherrer-Gleichung berechnete Domänengröße für Ansatz 4 bei 94nm. Durch das Ausmessen der Partikelgrößen im TEM wird deutlich, dass in der Probe Partikel mit bis zu 380nm Durchmesser enthalten sind und daher bei einem Mittelwert von 94nm auch viele kleine Magnetite vorhanden sein müssen. Diese sind aufgrund der ähnlichen Größe von den Titandioxidpartikeln an Hand der TEM-Bilder nur bei starker Vergrößerung zu erkennen. Wird wie im Beispiel von Ansatz 10 bei pH 10 zusätzlich 1g Ferrihydrit zur Synthese zugegeben, werden sehr kleine Magnetite mit einer mittleren Domänengröße von 26nm gebildet. Die Ursachen hierfür wurden ebenfalls in Kapitel 5 erläutert.

Nach Chen und Zhao (1999) hat Maghemit auf die fotokatalytische Aktivität von Titandioxid einen negativen Einfluss. In deren Arbeit wurden Maghemit-Partikel ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) mit P25 nach einem speziellen Verfahren gecoatet. Diese Partikel zeigten beim Abbau von Fluorescein eine starke Verminderung der fotokatalytischen Aktivität. Der Abbau dauerte neunmal so lange wie mit reinem Titandioxid. Selbst ein Gemisch von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - und Titandioxidpartikeln hatte eine geringere Effizienz als reines P25, wenngleich der Einfluss nicht so stark wie bei dem ummantelten Material war. Aus diesem Grund wurden deren Maghemitpartikel zunächst mit einer SiO_2 -Membran und anschließend mit Titandioxid gecoatet. Diese Partikel zeigten einen deutlich besseren Abbau von Fluorescein gegenüber den Partikeln ohne Membran. Doch selbst mit diesen Partikeln dauerte der fotokatalytische Abbau noch ungefähr viermal so lange. Ein Grund für den verminderten Abbau von Fluorescein ist nach Chen et al. (2001) die starke Lichtabsorption von Maghemit im sichtbaren und im UV-Bereich. Als weitere Ursache für die Abschwächung des fotokatalytischen Effekts wurde die Überführung eines Teils der Valenzbandelektronen in das Valenzband von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ angegeben.

Ein solcher Effekt wurde bei den fotokatalytischen Experimenten in dieser Arbeit nicht beobachtet. Zumindest zeigten die Magnetitpartikel keinen solchen Einfluss auf die Modellsubstanzen Tartronsäure und Äpfelsäure.

Die fotokatalytische Aktivität von reinem Titandioxid wurde mit der Aktivität von unterschiedlichen Magnetit-Titandioxid-Aggregaten, mit einer reinen Magnetitprobe und mit einem Blindversuch verglichen. Der Abbau von reinem Titandioxid und von magnetischen Aggregaten ist nahezu identisch, was bedeutet, dass durch die Magnetite die Fotokatalyse nicht beeinflusst wird. Weder in der Blindprobe noch in der Suspension mit Magnetit hat Fotokatalyse der Modellsubstanzen stattgefunden. Dies zeigt, dass Titandioxid in diesen Experimenten das einzig aktive Material für Fotokatalyse ist.

Der Vergleich des Tartronsäure- bzw. Äpfelsäureabbaus mit unterschiedlich hergestellten Magnetit-Titandioxid-Aggregaten hat ergeben, dass bei der Herstellung sowohl der pH-Wert in Phase 2, als auch der Zugabezeitpunkt keinen Einfluss auf die Effizienz der Aggregate hat. Weitere Versuche haben gezeigt, dass auch das Mengenverhältnis von Magnetit zu Titandioxid keinen Einfluss hat. Selbst bei größeren Mengen von Magnetit wurde keine negative Beeinflussung auf die katalytischen Eigenschaften von Titandioxid beobachtet.

Mehrfache Wiederholungen des Abbaus von Modellsubstanz mit denselben Aggregaten haben gezeigt, dass die Aggregate in allen Wiederholungen die Modellsubstanz ähnlich gut abbauen und daher wiederverwertbar sind.

Sowohl die Rührexperimente als auch die Experimente mit der HGMS haben gezeigt, dass die Aggregate mechanisch stabil sind. Bei den Rührexperimenten gibt es lediglich einen Verlust von 0,3% Abrieb. Für die Magnetseparation ist der Verlust im ersten Separationszyklus am höchsten. Die Ultraschallbehandlung haben die Aggregate nicht überstanden, was allerdings nicht von technischer Relevanz ist, da die Aggregate in industriellen Anwendungen beim Rühren und in der Magnetseparation stabil sein müssen.

6.4.2 Magnetit-Akaganéit-Aggregate

Akaganéit kristallisiert in der Hollandit-Struktur, was bereits 1959 von Bernal et al. vermutet und 1970 durch Infrarotspektroskopie- und XRD-Studien von Keller bestätigt wurde. Sowohl Keller als auch Bernal et al. vermuteten die tetragonale Raumgruppe $I4/m$. Der von Post und Buchwald (1991) mit der Rietveldmethode verfeinerte Akaganéit hatte dagegen eine monokline Struktur mit der Raumgruppe $I2/m$. Um die Sorptionsdaten miteinander vergleichen zu können, wurde mit Rietveld die Zusammensetzung der magnetischen Aggregate bestimmt und zu diesem Zweck wurde ebenfalls die Struktur des für die Sorptionsexperimente hergestellten Akaganéits mit Rietveld verfeinert. Bei der Strukturverfeinerung hat sich gezeigt, dass dieser Akaganéit ebenfalls eine monokline Struktur mit der Raumgruppe $I2/m$ hat.

Wie die TEM-Bilder und Röntgendiffraktogramme zeigen, war die Herstellung von magnetischen Aggregaten mit Akaganéit sowohl für eine Zugabe vor (Ansatz 1) als auch nach (Ansatz 2) der Synthese von Grünem Rost erfolgreich. Ansatz 1 enthält neben 61,7% Akaganéit und 31,5% Magnetit noch zusätzlich 4,7% Lepidokrokit und 2,1% Goethit. Der zweite Ansatz enthält 60,2% Akaganéit, 34% Magnetit, 3,7% Lepidokrokit und 2,1% Goethit.

Die Auswertungen mit der BET-Methode und mit der t-Plot-Methode nach de Boer zeigen, dass der für die Sorptionsexperimente hergestellte Akaganéit eine Gesamtoberfläche von $60\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ hat. An Hand der BET-Isotherme wird deutlich, dass Desorptionskurve und Adsorptionskurve nicht schließen, sondern die Desorptionskurve etwas über der Adsorptionskurve liegt. Das bedeutet, dass die Stickstoffmoleküle aufgrund von Mikroporen langsamer und nicht vollständig desorbieren. Mit $39\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ machen die Mikroporen einen Großteil der Oberfläche aus. Der Anteil an äußerer Oberfläche beträgt dabei nur $21\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Nach Cornell und Schwertmann (1996) kann Akaganéit Chloridionen mit einem Ionenradius von $1,81\text{Å}$ aufnehmen, aber bereits das Bromidion ist mit $1,96\text{Å}$ (Holleman und Wiberg, 1985) für die Tunnel zu groß. Aus diesem Grund hat das Stickstoffmolekül mit einem Durchmesser von $4,03\text{Å}$ (Gregg und Sing, 1991) in den Tunneln von Akaganéit keinen Platz und da es nicht in die Tunnel diffundiert, kann ausgeschlossen werden, dass die Mikroporen durch die Tunnelstruktur verursacht werden. Für die Sorptionsexperimente kann im Folgenden davon ausgegangen werden, dass Arsenat ebenfalls nicht in die Tunnel eindringen kann, da es mit einem Durchmesser von $4,96\text{Å}$ noch größer als das Stickstoffmolekül ist. Aus diesem Grund sind die Tunnel nicht an den Sorptionsprozessen beteiligt und die Arsenatadsorption findet nur an Oberfläche von Akaganéit statt. Die mit demselben Akaganéit hergestellten Aggregate haben, sowohl für Ansatz 1 als auch für Ansatz 2, eine deutlich kleinere Gesamtoberfläche, was in der starken Abnahme des Mikroporenanteils begründet ist. Ansatz 1 enthält nur noch $1\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ Mikroporen und hat eine äußere Oberfläche von $16\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Der zweite Ansatz weist einen Mikroporenanteil von $7\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ und eine äußere Oberfläche von $18\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ auf. Insgesamt ist die Abnahme der Mikroporen bei Zugabe vor der Synthese von Grünem Rost also stärker als bei Zugabe nach der ersten Phase.

Aus den TEM-Bildern bei höherer Vergrößerung geht hervor, dass die Enden der reinen Akaganéite ausgefranst bzw. geriffelt sind. Nach Herstellung der Aggregate sind die Enden abgerundet. Zusätzlich machen die Berechnungen der Domänengrößen mit der Scherrer-Gleichung deutlich, dass Akaganéit während der Bildung von Magnetit teilweise aufgelöst wurde. Für den Reflex Ak (112) nimmt die Domänengröße bei Ansatz 1 um 19,4% und bei Ansatz 2 um 18,6% ab. Bei dem Reflex Ak (101) wird ein Zuwachs um 8,5% für den ersten und zweiten Ansatz beobachtet. Für den Reflex (002) nimmt die Domänengröße ebenfalls für beide Proben um 2,9% zu. Dies macht deutlich, dass die Auflösung sowohl für Ansatz 1 als auch für Ansatz 2 in b-Richtung (monoklines System) stattfindet, während für beide Proben in a- und c-Richtung ein Zuwachs beobachtet wird. Sowohl durch die TEM-Aufnahmen als auch durch die Verringerung der Domänengrößen bei dem Reflex Ak (112) wird die Auflösung an den Enden der Akaganéite bestätigt. Für die Kristallflächen in a- und c-Richtung wird ein Zuwachs beobachtet. Aus diesem Grund können Mikroporen sowohl auf den Kristallflächen der a- und c-Richtung als auch an den Flächen in b-Richtung vorhanden sein und gehen entweder durch leichtes Wachstum oder durch den Auflösungsprozess verloren.

Aus den Sorptionsdaten geht hervor, dass der Verlust von Mikroporen keinen bedeutenden Einfluss auf die Sorptionsprozesse hat. Obwohl der Größenunterschied zwischen dem Stickstoffmolekül und dem Arsenation nicht bedeutend ist, sind die Mikroporen, welche laut Definition einen kleineren Durchmesser als 2nm haben, nicht oder nur geringfügig an der Arsenatsorption beteiligt. Einerseits wird dies bei dem Vergleich des zeitlichen Verlaufs der Arsenatsorption bezogen auf die gesamte Oberfläche und bezogen auf die äußere Oberfläche deutlich. Wird die adsorbierte Menge AsO_4^{3-} auf die gesamte Oberfläche umgerechnet, zeigt reiner Akaganéit ein deutlich schlechteres Adsorptionsverhalten als die Aggregate. Bei den Aggregaten hat wiederum Ansatz 1 mit dem geringsten Anteil an Mikroporen das beste Sorptionsverhalten. Wenn nur die äußere Oberfläche in die Berechnungen einbezogen wird, haben Ansatz 1 und 2 ein nahezu identisches Adsorptionsverhalten. Ansatz 2, der $2\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ mehr an äußerer Oberfläche hat, adsorbiert dabei geringfügig besser als Ansatz 1. Reiner Akaganéit adsorbiert in diesem Fall etwas mehr Arsenat als die Aggregate, welche allerdings neben Akaganéit auch Goethit, Lepidokrokit und Magnetit enthalten. Da es keinen ersichtlichen Grund gibt, dass $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ reiner Akaganéit deutlich schlechter adsorbiert als $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Aggregate vom zweiten Ansatz und diese wiederum schlechter adsorbieren als $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Aggregate von Ansatz 1, ist es sinnvoll die Sorptionsdaten auf die äußere Oberfläche zu beziehen und die Mikroporen nicht in die Berechnungen einzubeziehen. Über den genauen Einfluss der Nebenbestandteile Magnetit, Lepidokrokit und Goethit auf das Adsorptionsverhalten kann keine Aussage getroffen werden, da nur Daten bezüglich des Sorptionsverhaltens der gesamten Proben zur Verfügung stehen und die einzelnen Minerale nicht für sich getestet werden können.

An den berechneten Q_{max} -Werten zeigt sich ebenfalls, dass es sinnvoll ist, die Sorption auf die äußere Oberfläche zu beschränken. Die maximale Aufnahmekapazität Q_{max} von Arsenat liegt bezogen auf die äußere Oberfläche für Akaganéit bei $2,8\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$. Dieser Wert ist vergleichbar mit der Aufnahmekapazität von Goethit, die $2,5\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ (Matis et al., 1999) beträgt. Wird

die Sorption auf die gesamte Oberfläche bezogen, so hat dieser Akaganéit nur ein Q_{\max} von $1,0\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$. Die Aggregate dagegen adsorbieren bezogen auf die gesamte Oberfläche mit $1,7\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ für Ansatz 1 und $1,3\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ für Ansatz 2 deutlich mehr als reiner Akaganéit, was auch bereits die Betrachtungen des zeitlichen Verlaufs gezeigt haben. Dagegen liegt die Aufnahmekapazität für Ansatz 1 bezogen auf die äußere Oberfläche bei $1,8\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ und für den zweiten Ansatz bei $2,0\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$. Sowohl die ähnlichen Q_{\max} -Werte der Aggregate, als auch das bessere Sorptionsverhalten von reinem Akaganéit sprechen für die Lösung ohne Mikroporen. Als Ursache hierfür kann eine sterische Hinderung des Arsenats angesehen werden, da Stickstoff an einer gefriergetrockneten Probe von Akaganéit adsorbiert, während Arsenat an suspendiertem Akaganéit adsorbiert.

Wie durch die TEM-Bilder und die Bestimmung der Domänengröße deutlich wird, findet in b-Richtung eine Auflösung statt, während in a- und c-Richtung leichtes Wachstum stattfindet. Dadurch wird die Form der Akaganéite nachträglich verändert. Arsenat adsorbiert an Akaganéit bevorzugt an den Flächen (100) und (001). In Abbildung 6.38 ist das Auflösungschema vereinfacht an einem Quader dargestellt. Da die Auflösung einen wesentlich höheren Anteil als der Zuwachs hat, ist deren Einfluss bedeutender, zumal die Abnahme der Domänengröße für den Reflex Ak (112) beobachtet wird und nicht für einen Reflex nur in b-Richtung. Durch die verstärkte Auflösung in {010}-Richtung nehmen die (100)- und (001)-Flächen ab und damit auch die Adsorptionsstellen. Aus diesem Grund kann insgesamt weniger Arsenat adsorbieren, womit wiederum das etwas schlechtere Sorptionsverhalten der Aggregate gegenüber reinem Akaganéit erklärt werden kann.

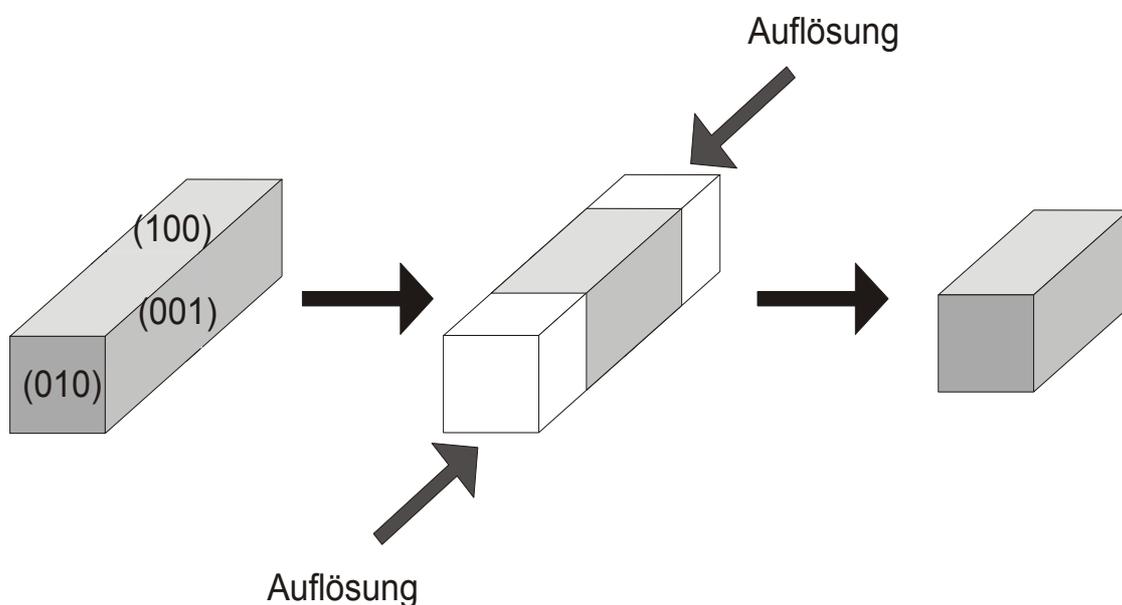


Abbildung 6.38 Auflösungsprozess

Dies verdeutlicht auch, dass Magnetit keine nennenswerte Verringerung der Sorptionseigenschaften bewirkt. Möglicherweise wird die Sorption der Aggregate zusätzlich durch die Zusammensetzung der Proben verringert, da die Proben einen deutlich geringeren Anteil an Akaganéit haben und insgesamt in allen Experimenten die gleiche Menge Partikel zugegeben wurde.

Die Sorption von Arsenat an Akaganéit bzw. an Magnetit-Akaganéit-Aggregaten kann mathematisch nach Langmuir beschrieben werden. Sowohl für reinen Akaganéit als auch für die magnetischen Aggregate liegt ein hohes Signifikanzniveau vor, welches sogar besser als 0,1% ist. Damit kann eine Multilagenadsorption ausgeschlossen werden. Der nach Deliyanni et al. (2003) hergestellte Akaganéit hat mit $4,8 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ eine höhere maximale Beladung als der in dieser Arbeit hergestellte. Eine mögliche Ursache ist die spezielle Herstellung des Akaganéits. Als weitere Ursache kommt eine unterschiedliche Gestalt der Kristalle in Frage. Die Sorption von Arsenat an Akaganéit findet bevorzugt an den (100)- und (001)-Flächen statt. Wie bereits beschrieben, kann eine Veränderung der Kristallform einen Einfluss auf die Sorptionskapazität haben.

Auch für diese Experimente ist der Verlust in der Magnetseparation im ersten Separationszyklus mit 4,7% am höchsten. Ab dem dritten Zyklus konnten die Partikel im Filtrat nicht mehr gravimetrisch bestimmt werden. Dies zeigt, dass die Magnetit-Akaganéit-Aggregate mechanisch äußerst stabil. Ein Verlust an Partikeln ist sogar bei der Magnetseparation von reinem Magnetit gegeben, was zusätzlich die gute Stabilität bestätigt. Im Vergleich zum Titandioxid gehen in allen Zyklen geringere Mengen durch den magnetischen Filter.

6.4.3 Zusammenfassung

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Herstellung von magnetischen Aggregaten sowohl mit Akaganéit- als auch mit Titandioxidpartikeln erfolgreich ist. Die Anforderung mechanisch stabile Aggregate zum Einsatz in der Magnetseparation herzustellen, kann ebenfalls erfüllt werden. Weiterhin weisen die Aggregate mit den reinen Nanopartikeln vergleichbare Oberflächeneigenschaften, wie z.B. Katalyse- oder Sorptionseigenschaften auf.

Die Adsorption von Arsenat an Akaganéit und an Magnetit-Akaganéit-Aggregaten kann mit Langmuir beschrieben werden. Gegenüber reinem Akaganéit hat sich die maximale Beladung der Aggregate etwas verschlechtert. Einerseits ist dies darin begründet, dass sich durch Wachstums- und Auflösungsprozesse der Habitus von Akaganéit verändert, was auch die Sorptionskapazität beeinflussen kann. Weiterhin muss bei dem Vergleich der maximalen Aufnahmekapazität berücksichtigt werden, dass in allen Sorptionsexperimenten insgesamt dieselbe Partikelkonzentration vorlag. Unter Berücksichtigung dieser Faktoren kann davon ausgegangen werden, dass die Bildung der Aggregate keine nennenswerte Verringerung der Sorptionseigenschaften bewirkt.

Der Vergleich des fotokatalytischen Abbaus von Modellsubstanzen durch unterschiedlich hergestellte Magnetit-Titandioxid-Aggregate mit reinem Titandioxid zeigt:

- Magnetit beeinträchtigt den fotokatalytischen Abbau nicht
- reiner Magnetit zeigt keine fotokatalytische Aktivität
- nahezu identischer Abbau der Modellsubstanzen durch die Aggregate über mehrere Abbauzyklen
- nahezu identischer Abbau der Modellsubstanzen durch die Aggregate nach Einsatz in der Magnetseparation

7 Ausblick

Während der Arbeit ergaben sich neue Fragestellungen, die nicht in der notwendigen Tiefe beachtet werden konnten. Hinsichtlich ihrer Bedeutung könnten diese für nachfolgende Arbeiten die Basis einer wertvollen Arbeit liefern. Dazu zählt die Frage, durch welche Bindung die magnetischen Partikel mit den Nanopartikeln zusammengehalten werden. Lediglich durch elektrostatische Kräfte oder durch chemische Bindung? Anhand der Behandlung mit Ultraschall hat sich gezeigt, dass die Aggregate dabei nicht stabil sind, was ein Hinweis auf elektrostatische Kräfte ist. In diesem Bereich ist es daher interessant, wenngleich auch aufwendig, weitere Untersuchungen bezüglich dem Zusammenhalt, nicht nur auf mechanischer Ebene, sondern unter anderem mittels spektroskopischer Methoden, durchzuführen.

Die Ergebnisse bezüglich der Umwandlung von Grünem Rost zu Magnetit deuten darauf hin, dass es sich um eine Auflösungs-Fällungsreaktion handelt. Weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet sind jedoch notwendig, da eine topotaktische Umwandlung nicht gänzlich ausgeschlossen werden kann. Ebenfalls sind bei der Umwandlung von Grünem Rost zu Magnetit bei gewissen Synthesen noch nie beschriebene Zwischenphasen entstanden. Bei pH 10 (Abbildung 5.14 und Abbildung 5.58) wurde bei $4,60\text{\AA}$ und bei $7,46\text{\AA}$ bzw. nur bei $4,60\text{\AA}$ (Abbildung 5.56) eine Zwischenphase beobachtet. Hier besteht die interessante Aufgabe darin, herauszufinden unter welchen Bedingungen diese Phasen genau gebildet werden und weiterhin die Mineralogie dieser Phasen zu untersuchen.

Bisher wurden magnetische Aggregate mit Akaganéit und Titandioxid hergestellt und getestet. Als nächster Schritt können weitere industrierelevante Nanopartikel, wie beispielsweise Schichtsilikate, mit magnetischen Eigenschaften versehen und anschließend auf deren mechanische Stabilität und deren Oberflächeneigenschaften getestet werden. Interessant ist es auch, die bereits untersuchten Aggregate noch in weiteren umweltrelevanten Bereichen zu testen. Die Magnetit-Titandioxid-Aggregate können auf weitere organische Substanzen und auch in komplexeren Systemen getestet werden. Zusätzlich kann der fotokatalytische Abbau an einem echten System getestet werden, möglicherweise in Zusammenarbeit mit Firmen, die diesen Katalysator für spezielles Abwasser bereits einsetzen.

Nicht zuletzt ist eine weitere Aufgabe die Entwicklung eines großtechnischen Aufbaus, um magnetische Aggregate in industriellen Größenordnungen herstellen zu können.

8 Literatur

- Atkins, P.W. (2001): Physikalische Chemie, Wiley-VCH
- Amberg, B. (1985): Beiträge zur Photochemie und Photoelektrochemie von n-TiO₂, Ludwig-Maximilians-Universität München, Dissertation
- Anastassakis, G.N. (2002): Separation of fine mineral particles by selective magnetic coating, *J. Coll. Interf. Sci.* 256, 114-120
- Balusubramaniam, R., Ramesh Kumar, A.V., Dillmann, P. (2003): Characterization of rust on ancient indian iron, *Curr. Sci.* 85, 1546-1555
- Benali, O., Abdemoula, M., Refait, P., Génin, J.M.R. (2001): Effect of orthophosphate on the oxidation products of Fe(II)-Fe(III) hydroxycarbonate: The transformation of green rust to ferrihydrite, *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 1715-1726
- Bender Koch, C., Mørup, S. (1991): Identification of green rust in an orche sludge, *Clay Miner.* 26, 577-582
- Bender Koch, C., Hansen, H.C.B. (1998): Synthesis and properties of sulphate, carbonate and chloride forms of Green Rust, 16th World Congress of Soil Science, Montpellier, France
- Bernal, J.D., Dasgupta, D.R., Mackay, A.L. (1959): The oxides and hydroxides of iron and their structural interrelationships, *Clay Miner. Bull.*, 4, 15-30
- Bish, D.L., Post, J.E. (1989): Rietveld refinement of crystal structures using powder X-ray diffraction Data, in *Modern powder diffraction 20*, Herausg. Bish, D.L. und Post, J.E., Seiten 277-308
- Bocek, P., Deml, M., Gebauer, P. (1988): Analytical Isotachophoreses, VCH, Weinheim
- Bolt, G.H., Boodt, M.F., Hayes, M.H.B., McBride, M.B. (1991): Interactions at the Soil Colloid - Soil Solution Interface, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht
- Bonin, P.M.L., Jedral, W., Odziemkowski, S., Gillham, R.W. (2000): Electrochemical and Raman spectroscopic studies of the influence of chlorinated solvents on the corrosion behaviour of iron in borate buffer and in simulated groundwater, *Corr. Sci.* 42, 1921-1939
- Brindley, G.W., Bish, D.L. (1976): Green Rust: a pyroaurite type structure, *Nature*, 262, 353

- Buchwald, V.F., Clarke, R.S.Jr. (1989): Corrosion of Fe-Ni alloys by Cl-containing akaganéite (β -FeOOH): The Antarctic meteorite case, *Amer. Miner.*, 74, 656-667
- Chambaere, D.G., De Grave, E. (1984): A study of nonstoichiometric halogen and water content of β -FeOOH, *Phys. Stat. Sol.*, 83, 93-102
- Cheary, R.Q., Coelho, A.A. (1992): A fundamental parameters approach of X-Ray line-profile fitting, *J. Appl. Cryst.*, 25, 109-121
- Chen, F., Zhao, J. (1999): Preparation and photocatalytic properties of a novel kind of loaded photocatalyst of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, *Cat. Letters* 58, 245-247
- Chen, F., Xie, Y., Zhao, J. Lu, G. (2001): Photocatalytic degradation of dyes on a magnetically separated photocatalyst under visible and UV irradiation, *Chemosph.* 44, 1159-1168
- Cornell, R.M., Schwertmann, U. (1996): *The Iron Oxides, Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, VCH-Verlag, Weinheim
- Cussler, E.L. (1997): *Diffusion mass transfer in fluid systems*, Cambridge
- Davison, W., Seed, G. (1983): The kinetics of oxidation of ferrous iron in synthetic and natural waters, *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, 67-69
- Deiss, E., Schikorr, G. (1928): Über das Ferrohydroxyd, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 172, 32-42
- Deliyanni, E.A., Bakoyannakis, D.N., Zouboulis, A.I., Matis, K.A., Nalbandian, L. (2001): Akaganéite-type β -FeO(OH) nanocrystals: preparation and characterization, *Microp. Mesop. Mat.* 42, 49-57
- Deliyanni, E.A., Bakoyannakis, D.N., Zouboulis, A.I., Matis, K.A. (2003): Sorption of As(V) ions by akaganéite-type nanocrystals, *Chemosph.* 50, 155-163
- Detournay, J., Miranda, L., Derie, R., Ghodsi, M. (1975): The region of stability of green rust II in the electrochemical potential-pH equilibrium diagram of iron in sulphate medium, *Corr. Sci.* 15, 295-306
- Drissi, S.H., Refait, P., Abdelmoula, M., Génin, J.M.R. (1995): The preparation and thermodynamic iron in carbonate-containing aqueous media, *Corr. Sci.* 37, 2025-2041
- Drits, V.A., Sakharov, A.L., Salyn, A.L., Manceau, A. (1993): Structural Model for Ferrihydrite, *Clay Miner.* 28, 185-207

- Dzombak, D.A., Morel, F.M.M. (1990): Surface complexation modeling. Hydrous ferric oxide, Wiley-Interscience, New York
- Eggleton, R.A., Fitzpatrick, R.W. (1988): New data and a revised structural model for ferrihydrite, *Clays Clay Miner.* 36, 111-124
- Ellis, J., Giovanoli, R., Stumm, W. (1976): Anion exchange properties of β -FeOOH, *Chimia* 30, 194-197
- Erbs, M., Hansen, H.C.B., Olsen, C.E. (1999): Reductive dechlorination of carbon tetrachloride using Iron(II) Iron(III) Hydroxide Sulphate (Green Rust), *Environ. Sci. Technol.* 33, 307-311
- Evaraerts, F.M., Beckers, J.L., Verheggen, T.B.E.M. (1976): *Isotachopheresis: Theory, Instrumentation and Applications*, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York
- Feitknecht, W., Keller, G. (1950): Über die dunkelgrünen Hydroxidverbindungen des Eisens, *Z. Anorg. Chem.* 262, 61-68
- Fischer, W.R. (1972): Die Wirkung von zweiwertigem Eisen auf Lösung und Umwandlung von Eisen(III)hydroxiden, in Schlichting, E. und Schwertmann, U. (Herausgeber), *Pseudogley and gley Trans. Comm. V and VI, Int. Soil Sci. Soc., VCH, Weinheim*
- Flanders, P.J. (1988): An alternating-gradient magnetometer, *J. Appl. Phys.* 63 (8), 3940-3945
- Fleischer, M., Chao, G.Y., Kato, A. (1975): New Mineral Names, *Amer. Miner.* 60,485-486
- Frantz, S.G. (1937): Magnetic Separator, Patent: US 2074085
- Franzreb, M. (2003): Magnettechnologie in der Verfahrenstechnik wässriger Medien, *Wissenschaftliche Berichte, FZKA 6916*
- Frost, A.A., Pearson, R.G. (1964): *Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen*, Verlag Chemie, Weinheim
- Fuller, C.C., Davis, J.A., Waychunas, G.A. (1993): Surface chemistry of ferrihydrite: Part 2. Kinetics of arsenate adsorption and coprecipitation, *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 2271-2282
- Gancedo, J.R., Martinez, M.L., Oton, J.M. (1983): Formation of green rust in NH_4NO_3 solutions, *Anal. Quim.* 79, 470-472

- Génin, J.R., Olowe, A.A., Resiak, B., Confente, M., Rollet-Benbouzid, N., L'Haridon, S., Prieur, D. (1994): Products obtained by microbially-induced corrosion of steel in marine environment: Role of green rust two, *Hyperfine Interact.* 93, 1807-1812
- Génin, J.R., Bourrie, G., Trollard, F., Abdemoula, M., Jaffrezic, A., Refait, P., Maitre, V., Humbert, B., Herbillon, A. (1998): Thermodynamic equilibria in aqueous suspensions of synthetic and natural Fe(II)-Fe(III) green rusts: Occurrences of the mineral in hydromorphic soils, *Environ. Sci. Technol.* 32, 1058-1068
- Gerber, R., Birss, R.R. (1983): High gradient magnetic separation, John Wiley & Sons, New York
- Gregg, S.J., Sing, K.S.W. (1991): Adsorption, surface area and porosity, 2nd ed., Academic Press, London
- Grundl, T., Delwiche, J. (1993): Kinetics of ferric oxyhydroxide precipitation, *J. Cont. Hydr.* 14, 71-97
- Hamada, S., Kuma, K. (1976): Preparation of γ -FeOOH by aerial oxidation of Iron(II)-Chloride Solution, *Bull. Chem. Soc. Japan* 49, (12), 3695-3696
- Hansel, C.M., Benner, S.G., Fendorf, S. (2005): Competing Fe(II)-Induced Mineralization Pathways of Ferrihydrite, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 7147-7153
- Hansen, H.C.B. (1989): Composition, stabilization and light absorption of Fe(II)Fe(III) hydroxy carbonate (Green Rust), *Clay Miner.* 24, 663-669
- Hansen, H.C.B., Borggaard, O.K., Sorensen, J. (1994): Evaluation of the free energy of formation of Fe(II)-Fe(III) hydroxide-sulphate (green rust) and its reduction of nitrite, *Geochim. Cosmochim. Acta* 58: 2599-2608
- Hansen, H.C.B., Nancke-Krogh, H., Borggaard, O.K., Sørensen, J. (1996): Abiotic nitrate reduction to ammonium: Key role of green rust, *Environ. Sci. Technol.* 30, 2053-2056
- Hansen, H.C.B., Bender Koch, C. (1998): Reduction of nitrate to ammonium by sulphate green rust: activation energy and reaction mechanism, *Clay Miner.* 33, 87-101
- Hansen, H.C.B., Poulsen, I.F. (1999): Interaction of synthetic sulphate „green rust“ with phosphate and the crystallization of vivianite, *Clays Clay Miner.* 47, 312-318

- Hansen, H.C.B., Bender Koch, C. (1999): A comparison of nitrate reduction by carbonate and sulphate forms of green rust, in Kodama, H., Mermut, A.R., Torrance, J.K. (Herausgeber), *Clays for our future, Proc. 11th Int. Clay Conf.*, Ottawa, Canada, 1997, ICC-97 Organizing Committee, Ottawa, Canada, 295-302
- Hansen, H.C.B., Guldberg, S., Erbs, M., Bender Koch, C. (2001): Kinetics of nitrate reduction by green rusts - effects of interlayer anion and Fe(II):Fe(III) ratio, *Appl. Clay Sci.* 18, 81-91
- Hiemstra, T., Van Riemsdijk, W.H. (1996): A surface structural approach to ion adsorption: The charge distribution (CD) model, *J. Coll. Interf. Sci.* 179, 488-508
- Hiemstra, T., Van Riemsdijk, W.H. (1996): Intrinsic proton affinity of reactive surface groups of metal (hydr)oxides: The bond valence principle, *J. Coll. Interf. Sci.* 184, 680-692
- Holleman A.F., Wiberg, N. (1985): *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter
- Holm, N.G., Dowler, M.J., Wadsten, T., Arrhenius, G. (1983): β -FeOOH-Cl (akaganéite) and Fe_{1-x}O (wüstite) in hot brine from the Atlantis II Deep (Red Sea) and the uptake of amino acids by synthetic β -FeOOH-Cl, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 1465-1470
- Iannicelli, J. (1976): New developments in magnetic separation, *IEEE Trans. Mag. MAG-12* (6), 436-443
- Jain, A., Ravan, K.P., Loeppert, R.H. (1999): Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Surface charge reduction and net OH-release stoichiometry, *Environ. Sci. Technol.* 33, 1179-1184
- Jambor, J. K., Dutrizac, J. E. (1998): Occurrence and Constitution of Natural and Synthetic Ferrihydrite, a Widespread Iron Oxyhydroxide, *Chem. Rev.*, 98, 2549-2585
- Janney, D.E., Cowley, J.M., Busek, P.R. (2000): Structure of synthetic 2-line ferrihydrite by electron nanodiffraction, *Amer. Miner.* 85, 1180-1187
- Janney, D.E., Cowley, J.M., Busek, P.R. (2000): Transmission electron microscopy of synthetic 2- and 6-line Ferrihydrite, *Clays Clay Miner.* 48, 111-119
- Janney, D.E., Cowley, J.M., Busek, P.R. (2001): Structure of synthetic 6-line ferrihydrite by electron nanodiffraction, *Amer. Miner.* 86, 327-335
- Jost, W., Hauffe, K. (1972): *Diffusion - Methoden der Messung und Auswertung*, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt

- Jolivet, J.P., Belleville, P., Tronc, E., Livage, J. (1992): Influence of Fe(II) on the formation of the spinel iron oxide in alkaline medium, *Clays and Clay Miner.* 40, 531-539
- Kanzaki, T., Katsura, T. (1986): Mössbauer Spectra at 77K of products formed during transformation of Fe(OH)₂ to Fe₃O₄ in aqueous oxidation, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1243-1246
- Karim, Z. (1986): Formation of Ferrihydrite by Inhibition of Green Rust Structures in the Presence of Silicon, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50, 247-250
- Kassim, J., Baird, T., Fryer, J.R. (1982): Electron Microscope Studies of Iron Corrosion Products in Water at Room Temperature, *Corr. Sci.*, 2, 147-158
- Keller, P. (1970): Eigenschaften von (Cl, F, OH)_{<2}Fe₈(O,OH)₁₆ und Akaganéit. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen*, 113, 29-49
- Kiyama, M. (1974): Conditions for the formation of Fe₃O₄ by air oxidation of Fe(OH)₂ suspensions, *Bull. Chem. Soc. Japan* 47, 1646-1650
- Kleber, W., Bautsch, H.J., Bohm, J., Kleber, I. (1990): Einführung in die Kristallographie, Verlag Technik Berlin
- Kurokawa, H., Senna, M. (1999): Self-stabilization of green rust (II) as a precursor of acicular goethite particles with highest possible aspect ratio, *Powder Technol.* 106, 71-79
- Lewis, D. G., Farmer, V.C. (1986): Infrared adsorption of surface hydroxyl groups and lattice vibrations in lepidocrocite (γ-FeOOH) and boehmite (γ AlOOH), *Clay Miner.*, 21, 93-100
- Lewis, D.G., (1997): Factors influencing the stability and properties of green rusts, in Auerwald, K., Stanjek, H., Bigham, J.H. (Herausgeber), *Soils and Environment, Soil processes from Mineral to Landscape Scale*, *Adv. Geocol.* 30: 345-347
- Linsebigler, A.L., Lu, G., Yates, J.T.JR. (1995): Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, mechanisms and selected results, *Chem. Rev.*, 95, 735-758
- Manceau, A., Combes, J.M., Calas, G. (1990): New data and a revised structural model for ferrihydrite: Comment, *Clays Clay Miner.* 38, 225-240
- Mann, S., Sparks, N.H.C., Couling, S.B., Larcombe, M.C. (1989): Crystallochemical characterization of magnetic spinels prepared from aqueous solution, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1 58 (9), 3033-3044

- Matis, K.A., Zouboulis, A.I., Zamboulis, D., Valtadorou, A.V. (1999): Sorption of As(V) by goethite particles and study of their flocculation, *Wat. Air Soil Poll.* 111, 297-316
- Misawa, T., Hashimoto, K., Shimodaira, S. (1974): The Mechanism of Formation of Iron Oxide and Oxihydroxides in Aqueous Solutions at Room Temperature, *Corr. Sci.* 14, 131-149
- Morel, F.M.M. (1983): *Prinziples of Aquatic Chemistry*, Wiley Interscience, New York
- Nakamoto, Kazuo (1978): *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, Wiley, New York
- Ohyabu, M., Ujihira, Y. (1981): Study of the chemical states of chlorine and fluorine in akaganéite, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 43, 3125-3129
- Okada, H., Tada, T., Chiba, A., Mitsuhasi, K., Ohara, T., Wada, H. (2002): High gradient magnetic separation for weakly magnetized fine particles, *IEE Trans. Appl. Supercond.* 12, 967-970
- Olowe, A.A., Rezel, D., Génin, J.M.R. (1989): Mechanism of formation of magnetite from ferrous hydroxide in aqueous corrosion processes, *Hyperfine Interact.* 46, 429-436
- Ostwald, W. (1900): Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper, *Z. Phys. Chem.* 34, 495
- Perez, O.P., Umetsu, Y., Sasaki, H. (1998): Precipitation and densification of magnetic iron compounds from aqueous solutions at room temperature, *Hydrometallurgy* 50, 223-242
- Perez, O.P., Umetsu, Y. (2000): ORP-monitored magnetite formation from aqueous solutions at low temperatures, *Hydrometallurgy* 55, 35-56
- Pfister, H. (1979): Magnetische Separation mit hohen Flussdichtegradienten - High Gradient Magnetic Separation, *J. Magn. Mat.* 13, 1-10
- Post, J.E., Buchwald, V.F. (1991): Crystal structure refinement of akaganéite, *Amer. Miner.* 76, 272-277
- Post, J.E., Heaney, P.J., von Dreele, R.B., Hanson, J.C. (2003): Neutron and temperature-resolved synchrotron X-ray powder diffraction study of akaganéite, *Amer. Miner.* 88, 782-788
- Pruden, A.L., Ollis, D. (1983): Photoassisted heterogeneous catalysis: The degradation of trichlorethylene in water, *J. Catal.* 82, 404-417

- Refait, P., Abdelmoula, M., Génin, J-M.R. (1998): Mechanisms of formation and structure of green rust one in aqueous corrosion of iron in the presence of chloride ions, *Corr. Sci.* 40, 1547-1560
- Refait, P., Lilian, S., Génin, J-M.R. (1998): Reduction of SeO_4^{2-} anions and anoxic formation of Iron(II)-Iron(III) Hydroxy-Selenate Green Rust, *Environ. Sci. Technol.* 34, 819-825
- Rennert, T., Mansfeldt, T. (2001): Simple modelling of the sorption of iron-cyanide complexes on ferrihydrite, *J. Plant Nutr. Sci.* 164, 651-655
- Rietveld, H.M. (1967): Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement, *Acta Cryst.* 22, 151-152
- Rietveld, H.M. (1969): A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Cryst.* 2, 65-71
- Russel, J.D., Parfitt, R.L., Fraser, A.R., Farmer, V.C. (1974): Surface structure of gibbsite, goethite and phosphated goethite, *Nature* 248, 220-221
- Scheinost, A.C., Abend, S., Pandya, K.I., Sparks, D.L. (2001): Kinetic controls on Cu and Pb sorption by ferrihydrite, *Environ. Sci. Technol.* 35, 1090-1096
- Scherer, M.M., Balko, B.A., Tratnyek, P.G. (1999): The role of oxides in reduction reactions at the metal-water interface, in Sparks, D.L. und Grundl, T.J. (Herausgeber) *Mineral-water interfacial reactions: Kinetics and mechanisms*, Symp. Ser. 715, ACS, Washington, DC, 301-322
- Schindler, P.W., Stumm, W. (1987): *The surface chemistry of oxides, hydroxides and oxide minerals*, Stumm, W. (Hrsg.), Aquatic surface chemistry, Wiley, New York
- Serpone, N., Pelizzetti, E. (1989): *Photokatalysis: Fundamentals and Applications*, Wiley, New York
- Schindler, P.W. (1981): Surface complexes at oxide-water interfaces in adsorption of inorganics at solid-liquid interfaces, Anderson, M.A. and Rubin, A.J. (Hrsg.), *Ann Arbor Science*
- Schwertmann, U., Cornell, R.M. (2000): *Iron Oxides in the Laboratory*, Wiley-VCH-Verlag, Weinheim
- Schwertmann, U., Fechter, H. (1994): The formation of green rust and its transformation to lepidocrocite, *Clay Miner.* 29, 87-92
- Serpone, N., Pelizzetti, E. (1989): *Photokatalysis: Fundamentals and Applications*, Wiley, New York

- Sherman, D.M., Randall, S.R. (2003): Surface complexation of arsenic(V) to iron(III) (hydr)oxides: Structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 67, No 22, 4223-4230
- Solcová, A., Subrt, J., Vins, J., Hanousek, F., Zapletal, V., Tláskal, J. (1981): Oxidation of ferrous sulphate in neutral and weakly alkaline solutions, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 46, 3049-3056
- Sparks, D.L. (1986): *Soil physical chemistry*, Sparks, D.L. (Hrsg.), CRC Press Inc. Boca Raton
- Srinivasan, R., Lin, R., Sicer, R.L., Davis, B.H. (1996): Structural features in the formation of the green rust intermediate and γ -FeOOH, *Colloids and Surfaces A: Phys. Eng. Asp.* 113, 97-105
- Stampfel, P.P. (1969): Ein basisches Eisen-II-III-Karbonat in Rost, *Corr. Sci.* 9, 0185-187
- Stumm, W., Lee, G.F. (1961): Oxygenation of ferrous iron, *Ind. Eng. Chem.* 53, 143-146
- Stumm, W., Furrer, G. (1987): The dissolution of oxides and aluminium silicates: Examples of surface-coordination-controlled kinetics. In Stumm, W. (Herausgeber): *Aquatic surface chemistry*, J. Wiley and Sons, New York
- Sun, X.H., Doner, H.E. (1996): An investigation of arsenate and arsenite bonding structures on goethite by FTIR, *Soil Sci.* 161, 865-872
- Suter, D., Banwart, S., Stumm, W. (1991): Dissolution of hydrous iron(III)oxides by reductive mechanisms, *Langmuir* 7, 809-813
- Svoboda, J. (1987): *Magnetic methods for the treatment of minerals*, *Developments in mineral processing* (D.W. Fuerstenau, Hrsg.), Bd. 8, Elsevier, Amsterdam
- Tamura, Y., Kawamura, S., Nagayama, M. (1980): Acceleration of the oxidation of Fe^{2+} ions by Fe(III)-oxyhydroxides, *Corr. Sci.* 20, 963-971
- Tamura, Y., Ito, K., Katsura, T. (1983): The transformation of γ -FeO(OH) to Fe_3O_4 by adsorption of Iron(II) Ion on γ -FeO(OH), *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*
- Tamura, Y., Yoshida, T., Katsura, T. (1984): The synthesis of green rust II ($\text{Fe}_1^{\text{III}}\text{Fe}_2^{\text{II}}$) and its spontaneous transformation into Fe_3O_4 , *Bull. Chem. Soc. Japan* 57, 2411-2416
- Tamura, Y., Saturno, M., Yamada, K., Katsura, T. (1984): The transformation of γ -FeO(OH) to Fe_3O_4 and Green Rust II in aqueous solution, *Bull. Chem. Soc. Japan* 57, 2417-2421

- Tamaura, Y. (1985): Ferrite formation from the intermediate, green rust II, in the transformation reaction of γ -FeO(OH) in aqueous suspension, *Inorg. Chem.* 24, 4363-4366
- Tamaura, Y. (1985): New ferrite-formation reactions in suspensions of γ -FeOOH and „Green Rust II“, *Adv. Ceram.* 15, 87-92
- Tamaura, Y. (1985): Zn^{II}-bearing Green Rust II and its spontaneous transformation into Zn^{II}-Bearing Ferrite in aqueous solution, *Bull. Chem. Soc. Japan.* 58, 2951-2954
- Tamaura, Y. (1986): Ni(II)-bearing Green Rust II and its spontaneous transformation into Ni(II)-Bearing Ferrites, *Bull. Chem. Soc. Japan.* 59, 1829-1832
- Tamaura, Y., Katsura, T., Rojarayanont, S., Yoshida, T., Abe, H. (1991): Ferrite process; heavy metal ions treatment systems, *Wat. Sci. Technol.* 23, 1893-1900
- Taylor, R.M., Schwertmann, U. (1974): Maghemite in soils and its origin: II. Maghemite syntheses at ambient temperature and pH 7, *Clay Miner.* 10, 299-310
- Taylor, R.M. (1980): Formation and Properties of Fe(II)Fe(III) Hydroxy-Carbonate and its possible significance in soil formation, *Clay Miner.* 15, 369-382
- Taylor, R.M., McKenzie, R.M. (1980): The influence of aluminium on iron oxides. VI. The formation of Fe(II)Al(III)hydroxy-chlorides, -sulphates and -carbonates as new members of the pyroaurite group and their significance in soils, *Clays Clay Miner.* 28, 179-187
- Taylor, R.M. (1984): Influence of chloride on the formation of iron oxides from Fe(II)chloride. I. Effect of [Cl]/[Fe] on the formation of magnetite, *Clays Clay Miner.* 32, 167-174
- Taylor, R.M., Schwertmann, U., Fechter, H. (1985): A rapid method for the formation of Fe(II)Fe(III) hydroxy carbonate, *Clay Miner.* 20, 147-151
- Trolard, F., Génin, J.M.R., Abdelmoula, M., Bourrié, G., Humbert, B., Herbillon, A. (1997): Identification of a green rust mineral in a reductomorphic soil by Mössbauer and Raman spectroscopies, *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 1107-1111
- Tronc, E., Belleville, P., Jolivet, J.P., Livage, J. (1992): Transformation of ferric hydroxide into spinel by Fe^{II} adsorption, *Langmuir* 8, 313-319
- Vins, J., Subrt, J., Zapletal, V., Hanousek, F. (1987): Preparation and properties of green rust type substances, *Collect. Czech. Chem. Comm.* 52, 93-102

- Waychunas, G.A., Rea, B.A., Fuller, C.C., Davis, J.A. (1993): Surface chemistry of ferrihydrite: Part 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate, *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 2251-2269
- Waychunas, G.A., Rea, B.A., Fuller, C.C., Davis, J.A. (2002): Surface complexation and precipitate geometry for aqueous Zn(II) sorption on ferrihydrite I: X-ray absorption extended fine structure spectroscopy analysis, *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 1119-1137
- Westall, J.C., Hohl, H. (1980): A comparison of electrostatic models for the oxide/solution interface, *Adv. Col. Interf. Sci.*, 12, 265-294
- Williamson, G.K., Hall, W.H. (1953): X-ray line broadening from fcc Aluminium and Wolfram, *Acta Met.* 1, 23-31
- Williams, A.G.B., Scherer, M.M. (2001): Kinetics of Cr(VI) reduction by Carbonate Green Rust, *Environ. Sci. Technol.* 35, 3488-3494
- Zhao, J., Huggins, F.E., Feng, Z., Huffman, G.P. (1994): Ferrihydrite: Surface structure and its effects on phase transformation, *Clays Clay Miner.* 42, 737-746

9 Anhang

9.1 Anhang A

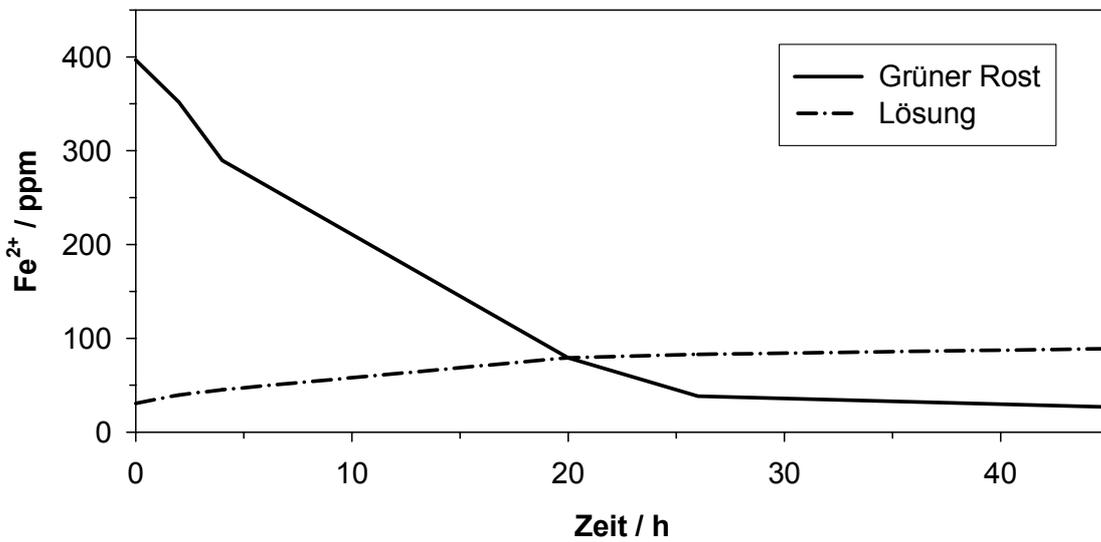


Abbildung 9.1 Eisen(II)-Gehalt während der Oxidation von Grünem Rost zu Magnetit mit Nitrat; in Grünem Rost und in der Reaktionslösung

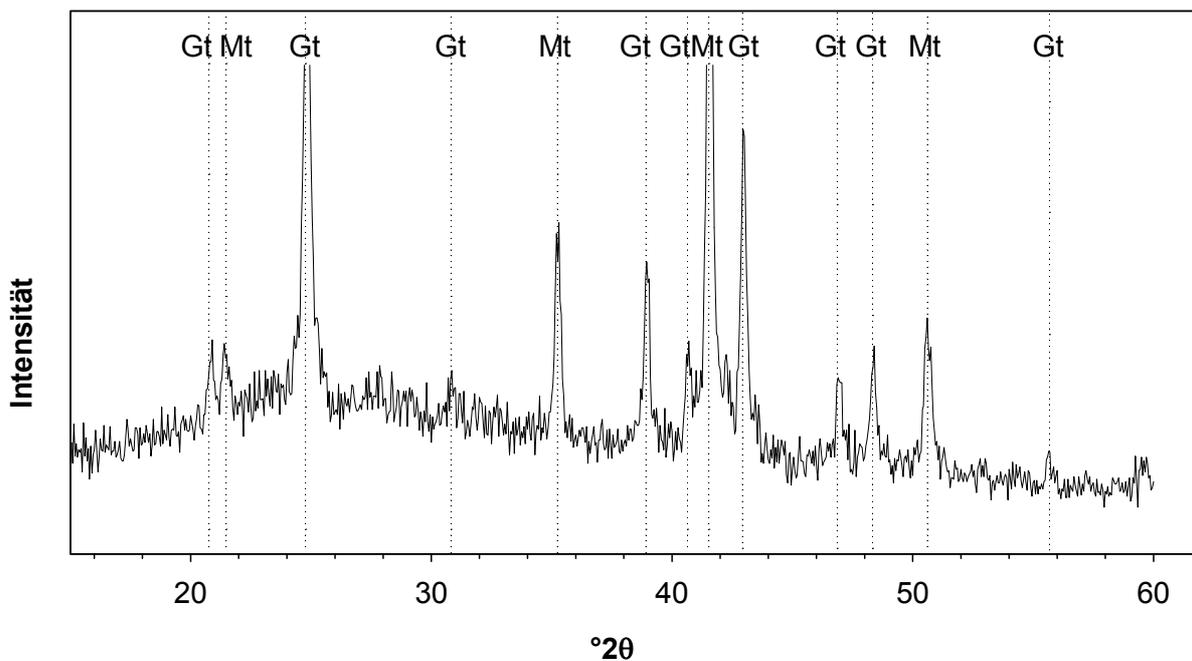


Abbildung 9.2 Röntgendiffraktogramm nach Herstellung von magnetischen Aggregaten mit Akaganéit durch Oxidation von Grünem Rost mit Nitrat; Legende: Magnetit (Mt) und Goethit (Gt); Strahlung: CoK α

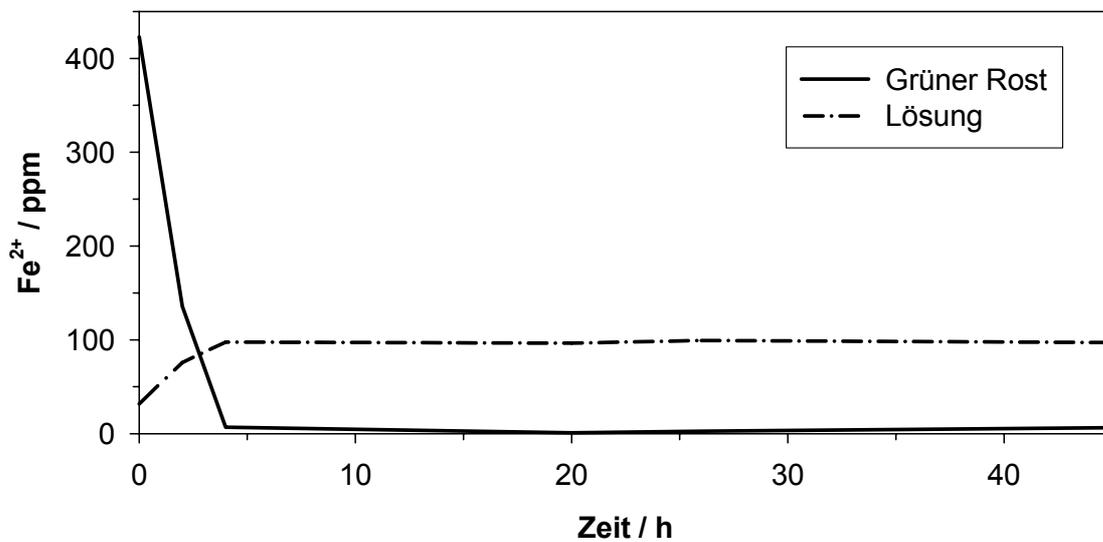


Abbildung 9.3 Eisen(II)-Gehalt bei der Oxidation von Grünem Rost zu Magnetit mit Luft; in der Reaktionslösung und in Grünem Rost; hohe Luftzufuhr

9.2 Anhang B

Tabelle 9.1 Zugegebene und berechnete Mengen bei pH 7

	O ₂ benötigt in mmol	O ₂ zugegeben in mmol	NaOH gesamt zugegeben in mmol
Phase 1	0,335	4,403	6,696
1. Steigung	0,022	0,270	7,138
1. Plateau	-	0,720	7,138
2. Steigung	0,655	0,315	9,756
insgesamt in Phase 2	0,676	1,305	-
Reaktionsende	1,011	5,708	9,756

Tabelle 9.2 Zugegebene und berechnete Mengen bei pH 8

	O ₂ benötigt in mmol	O ₂ zugegeben in mmol	NaOH gesamt zugegeben in mmol
Phase 1	0,320	6,699	6,406
1. Steigung	0,044	0,045	7,276
1. Plateau	-	0,135	7,276
2. Steigung	0,041	0,405	8,104
2. Plateau	0,011	0,585	8,325
3. Steigung	0,366	1,934	9,787
insgesamt in Phase 2	0,462	3,103	-
Reaktionsende	0,782	9,802	9,787

Tabelle 9.3 Zugegebene und berechnete Mengen bei pH 9; Basenzugabe abzüglich der zur pH-Werteinstellung benötigten Natronlauge

	O ₂ benötigt in mmol	O ₂ zugegeben in mmol	NaOH gesamt zugegeben in mmol
Phase 1	0,327	6,699	6,537
1. Steigung	0,083	0,045	8,201
1. Plateau	-	0,135	8,201
2. Steigung	0,281	1,529	9,323
insgesamt in Phase 2	0,364	1,979	-
Reaktionsende	0,691	8,678	9,323

Tabelle 9.4 Zugegebene und berechnete Mengen bei pH 10; Basenzugabe abzüglich der zur pH-Werteinstellung benötigten Natronlauge

	O ₂ benötigt in mmol	O ₂ zugegeben in mmol	NaOH gesamt zugegeben in mmol
Phase 1	0,313	10,681	6,257
1. Steigung	0,120	0,045	8,639
1. Plateau	-	0,225	8,639
2. Steigung	0,236	0,944	9,584

	O ₂ benötigt in mmol	O ₂ zugegeben in mmol	NaOH gesamt zugegeben in mmol
insgesamt in Phase 2	0,351	1,209	
Reaktionsende	0,664	11,89	9,584

Tabelle 9.5 berechnete Eisenkonzentrationen nach 1. Steigung bzw. für pH 8 nach 2. Steigung

	Eisen (gesamt) in GR/ Fe(OH) ₂ in mmol	Eisenkonzentration in der Lösung mmol·L ⁻¹
pH 7	4,283	2,869
pH 8	4,864	0,550
pH 9	4,922	0,310
pH 10	5,183	-

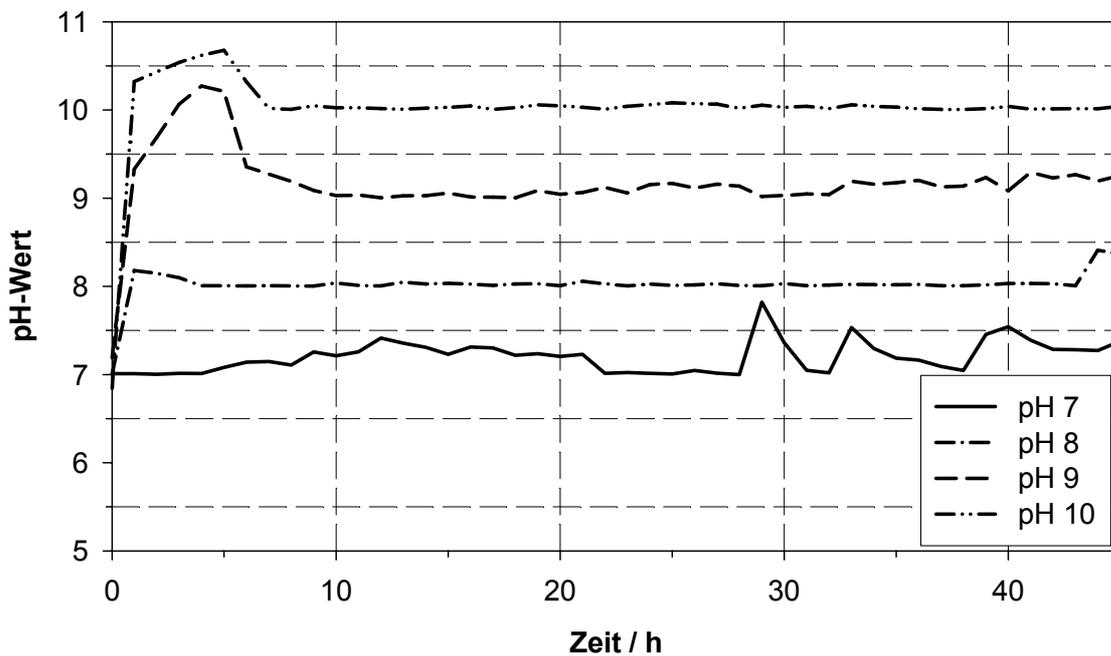


Abbildung 9.4 pH-Wertverlauf während der Experimente bei unterschiedlichen pH-Werten

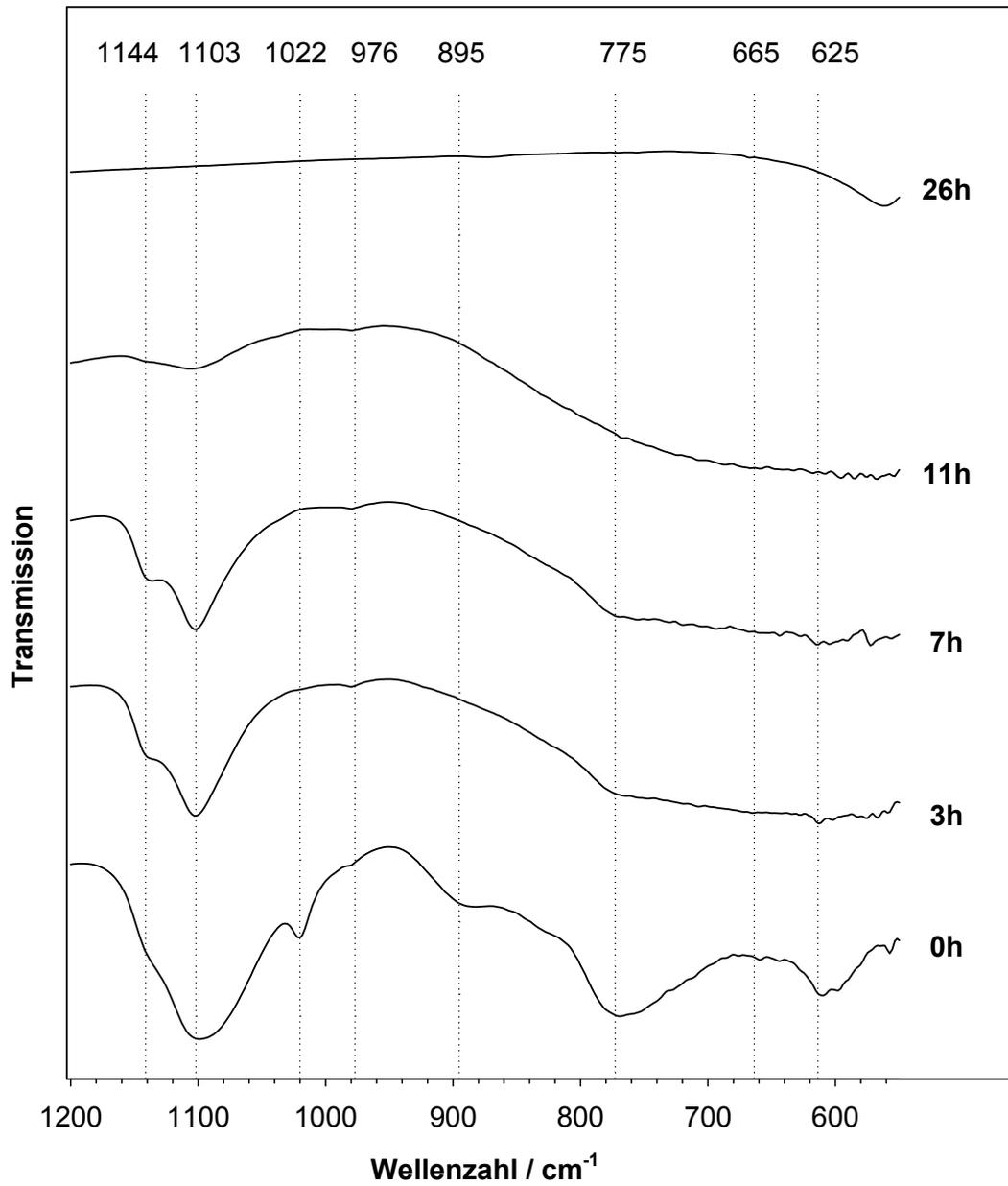


Abbildung 9.5 FTIR-Spektren von der Umwandlung von frisch gefälltem Grünem Rost zu Magnetit

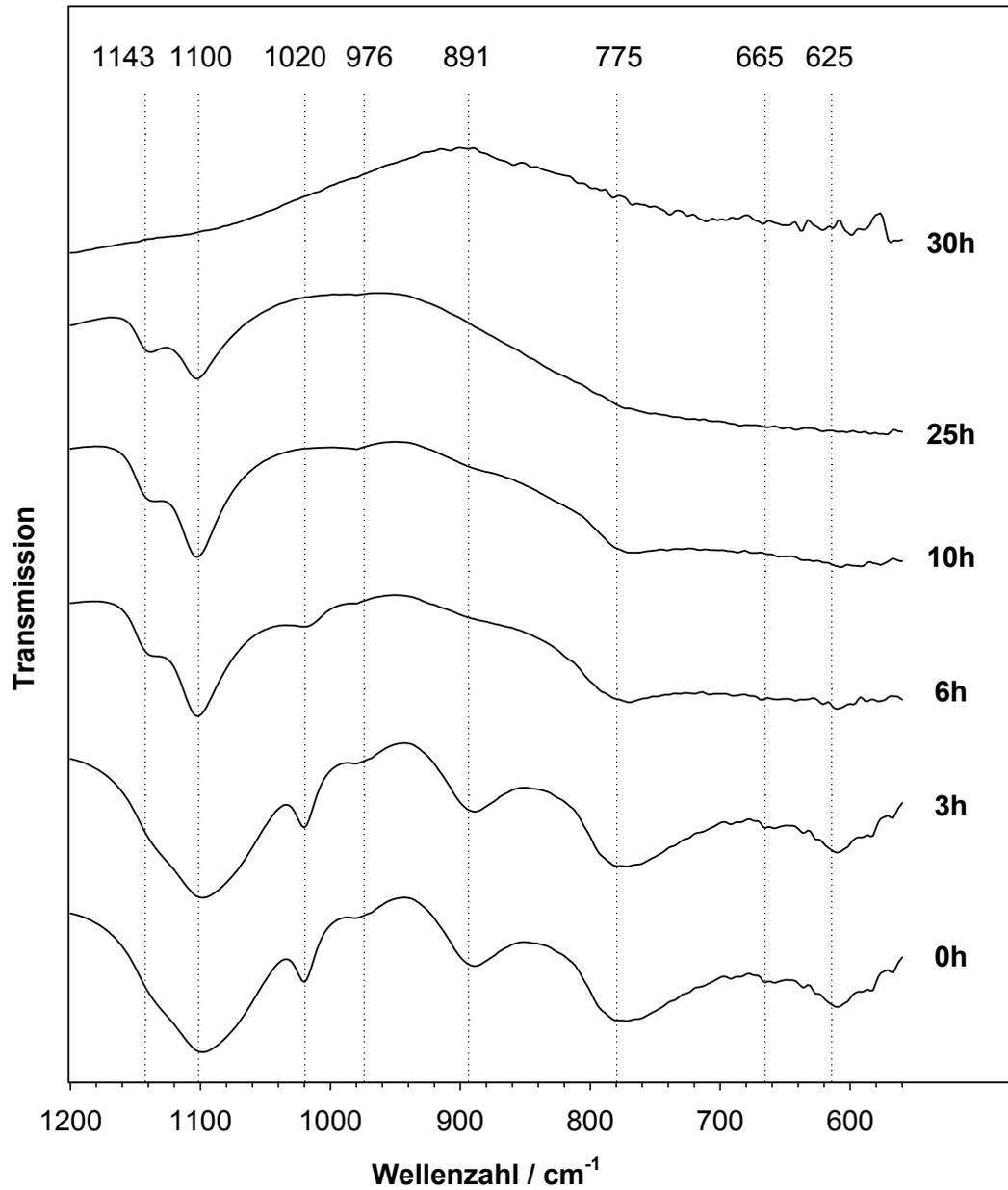


Abbildung 9.6 FTIR-Spektren von der Umwandlung von gealtertem Grünem Rost zu Magnetit

Tabelle 9.6 Infrarotbanden aus Literaturdaten: Balusubramaniam et al.^a (2003), Hansen und Bender Koch^b (1998) und Nakamoto^c (1978)

Phase	Literaturwerte in cm ⁻¹
α -FeOOH ^a	900, 800
GR ^a	670, 800
γ -FeOOH ^a	755, 1020, 1170
Pyroaurit Sulfat ^b	1362, 1164, 1155, 1118, 1053, 983, 621, 581
Sulfat in Lösung ^c	1104, 613
Sulfat einzahlig gebunden ^c	1117-1143, 1032-1044, 970, 645, 604, 438
Sulfat zweizahlig gebunden ^c	1170, 1105, 1050-1060, 995, 641, 610, 571, 462

Tabelle 9.7 Vergleich der Domänengrößen von Magnetit bei unterschiedlichen pH-Werten

pH-Wert	Domänengröße Mt (311) in nm
7	111
7	96
8	85
8	75
9	126
9	130
10	142
10	182
10	191
10	191

Tabelle 9.8 Vergleich der Domänengrößen von Magnetit bei pH 10 und unterschiedlicher Luftdosierung

Luftdosierung in mL·min ⁻¹	Domänengröße Mt (311) in nm
0,08	142
0,08	182
0,08	191
0,08	191
6,0	34
6,0	46
6,0	42

Tabelle 9.9 Vergleich der Domänengrößen von Magnetit bei Zugabe von unterschiedlichen Mengen Ferrihydrit

Zugabe von Ferrihydrit in mg	Domänengröße Mt (311) in nm
0,8	34
0,8	32
3,5	122
3,5	110

Tabelle 9.10 Domänengrößen der Magnetite bei unterschiedlicher Zugabe von Ferrihydrit bei pH 10

Ferrihydritzugabe in g	Domänengröße Mt (311) in nm
0,5	29
0,8	34
1,0	43
2,5	67
3,5	122

9.3 Anhang C

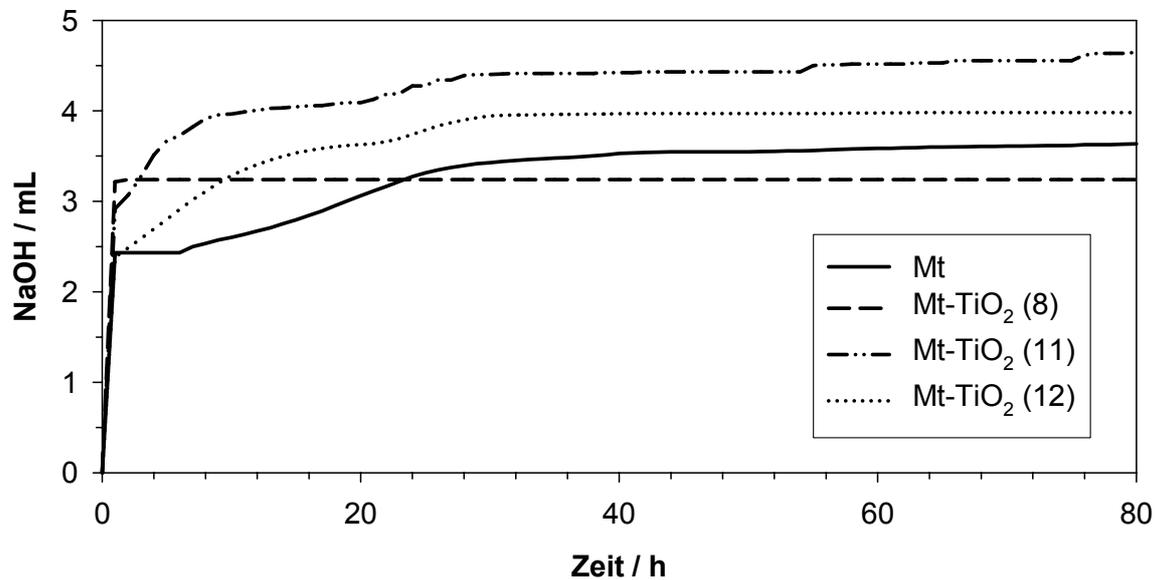


Abbildung 9.7 Basenverbrauch in Phase 2 bei pH 10 und einer Luftdosierung von $0,08\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$; Mt: reine Magnetitprobe; Mt-TiO₂ (8): Zugabe von 1g Titandioxid vor der Synthese von Grünem Rost; Mt-TiO₂ (11): Zugabe von 3g Titandioxid nach der Synthese von Grünem Rost; Mt-TiO₂ (12): Zugabe von 3g Titandioxid nach der Synthese von Grünem Rost

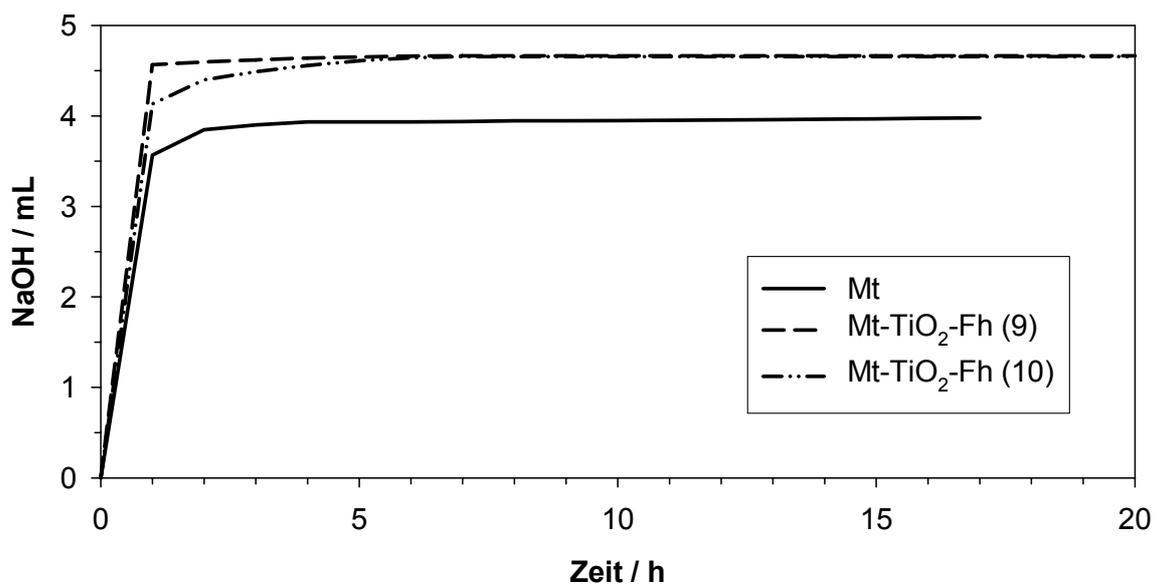


Abbildung 9.8 Basenverbrauch in Phase 2 bei pH 10 und einer Luftdosierung von $0,08\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$; Mt: reine Magnetitprobe; Mt-TiO₂-Fh (9): Zugabe von 3g Titandioxid und 1g Ferrihydrit vor der Synthese von Grünem Rost; Mt-TiO₂-Fh (10): Zugabe von 3g Titandioxid und 1g Ferrihydrit nach der Synthese von Grünem Rost

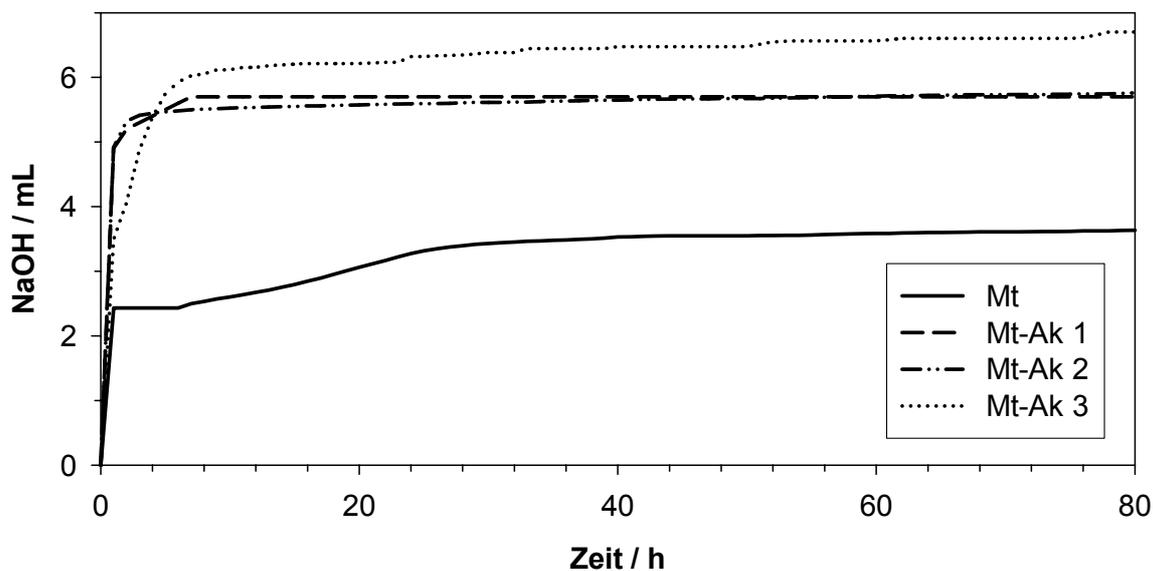


Abbildung 9.9 Basenverbrauch in Phase 2; Mt: reiner Magnetit; Mt-Ak 1: Ansatz 1; Mt-Ak 2: Ansatz 2; Mt-Ak 3: Zugabe von 2g Akaganéit nach der Synthese von Grünem Rost

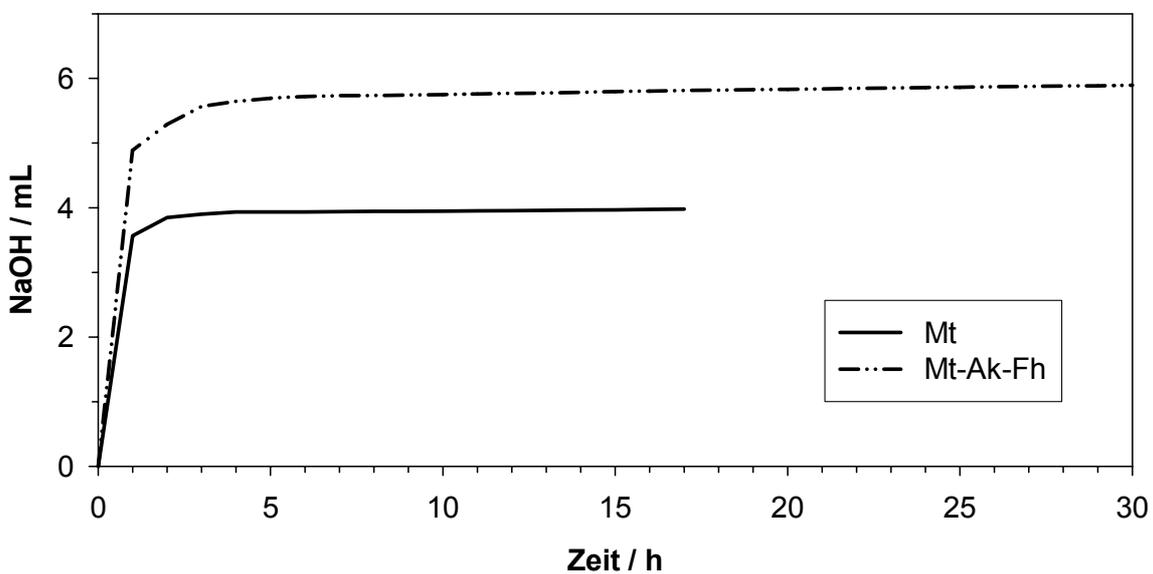


Abbildung 9.10 Basenverbrauch in Phase 2 bei einer Zugabe von 1g Ferrihydrit; Mt: Magnetit; Mt-AkFh: Zugabe von 2g Akaganéit nach der Synthese von Grünem Rost

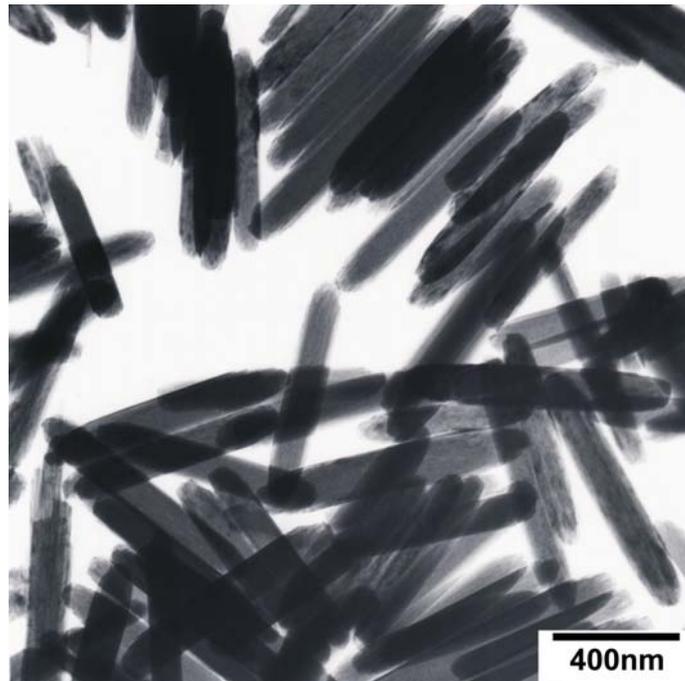


Abbildung 9.11 TEM-Aufnahme von Akaganéit-Kristallen (zigarrenförmig)

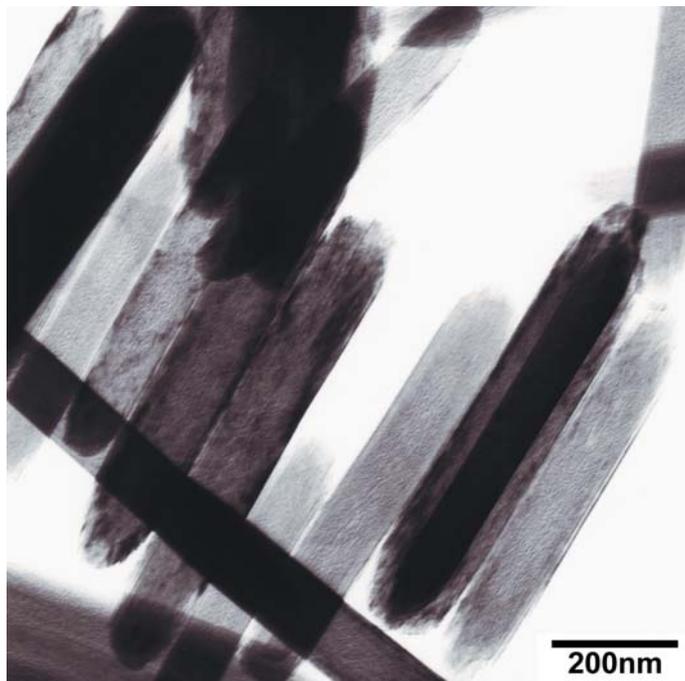


Abbildung 9.12 TEM-Aufnahme von Akaganéit-Kristallen (zigarrenförmig)

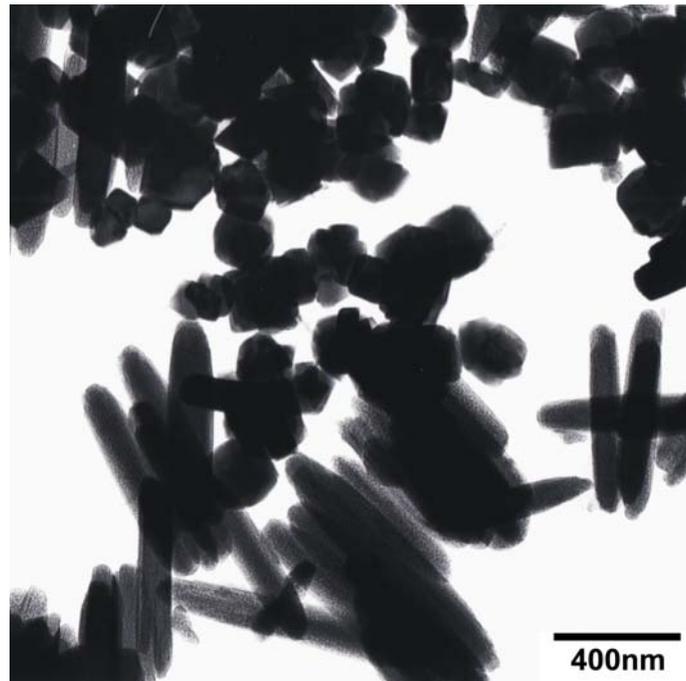


Abbildung 9.13 TEM-Aufnahme von Ansatz 1 mit Akaganéit (zigarrenförmig) und Magnetit; Zugabe von 3g Akaganéit vor der Synthese von Grünem Rost

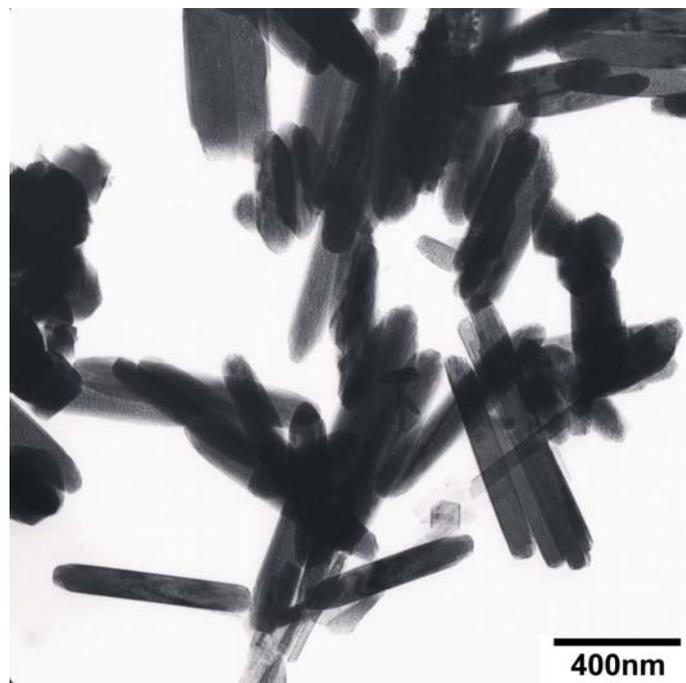


Abbildung 9.14 TEM-Aufnahme von Ansatz 1 mit Akaganéit (zigarrenförmig) und Magnetit; Zugabe von 3g Akaganéit vor der Synthese von Grünem Rost

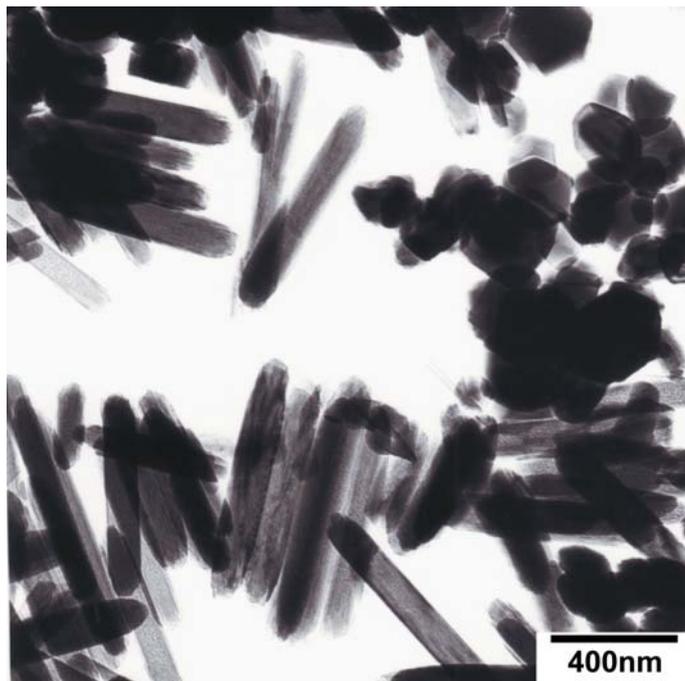


Abbildung 9.15 TEM-Aufnahme von Ansatz 2 mit Akaganéit (zigarrenförmig) und Magnetit; Zugabe von 3g Akaganéit nach der Synthese von Grünem Rost

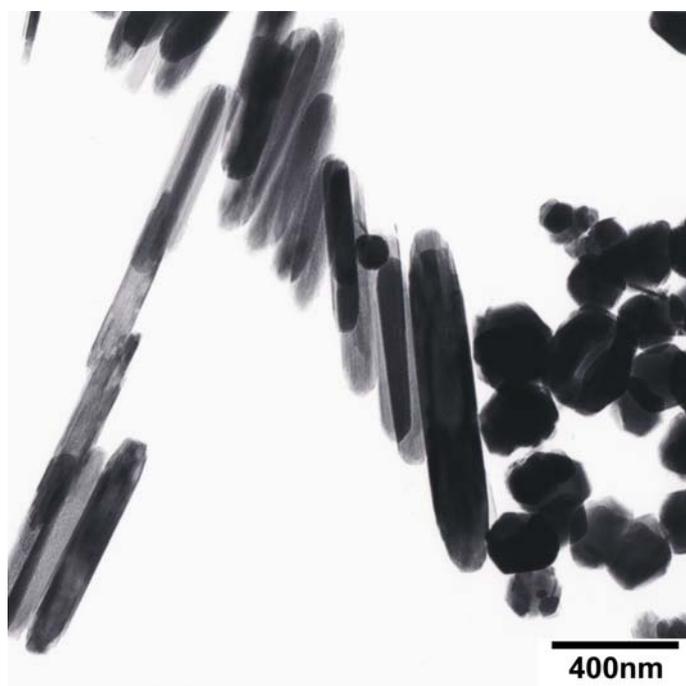


Abbildung 9.16 TEM-Aufnahme von Ansatz 2 mit Akaganéit (zigarrenförmig) und Magnetit; Zugabe von 3g Akaganéit nach der Synthese von Grünem Rost

Tabelle 9.11 Zeitlicher Verlauf der Arsenatadsorption bezogen auf gesamte Oberfläche in $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$

Zeit	Akaganéit AsO ₄ -Konzentration in $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$		Ansatz 1 AsO ₄ -Konzentration in $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$		Ansatz 2 AsO ₄ -Konzentration in $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$	
	10 min	0,503	0,559	0,857	0,894	0,820
15 min	0,532	0,531	0,994	1,040	0,842	0,919
20 min	0,591	0,526	1,234	1,185	0,931	0,881
30 min	0,668	0,663	1,274	1,238	0,983	0,971
1 h	0,681	0,664	1,268	1,262	0,998	-
2 h	0,698	0,717	1,274	1,314	1,003	-
4 h	0,708	0,711	1,312	1,310	1,025	1,021
6 h	0,787	0,774	1,389	1,409	1,107	-
8 h	0,791	0,765	1,440	-	1,098	-
24 h	0,836	0,842	1,521	1,533	1,196	1,199

Tabelle 9.12 Zeitlicher Verlauf der Arsenatadsorption bezogen auf die äußere Oberfläche in $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$

Zeit	Akaganéit AsO ₄ -Konzentration in $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$		Ansatz 1 AsO ₄ -Konzentration in $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$		Ansatz 2 AsO ₄ -Konzentration in $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$	
	10 min	1,438	1,596	0,910	0,950	1,138
15 min	1,520	1,518	1,056	1,105	1,170	1,277
20 min	1,689	1,502	1,312	1,259	1,292	1,224
30 min	1,909	1,895	1,353	1,316	1,365	1,348
1 h	1,945	1,899	1,347	1,341	1,386	-
2 h	1,995	20,49	1,353	1,396	1,393	-
4 h	2,023	2,030	1,394	1,391	1,424	1,418
6 h	2,249	2,213	1,476	1,497	1,538	-
8 h	2,261	2,185	1,530	-	1,525	-
24 h	2,389	2,404	1,616	1,628	1,661	1,665

Tabelle 9.13 Arsenatadsorption in $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ maximale Beladung Gleichgewichtsbeladung

Ausgangskonzentration AsO_4 in $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	Akaganéit AsO_4 -Konzentration in $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$		Ansatz 1 AsO_4 -Konzentration in $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$		Ansatz 2 AsO_4 -Konzentration in $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$	
6,67	0,316	1,316	0,827	0,827	0,369	0,368
13,35	0,632	0,633	1,549	1,560	0,737	0,736
26,69	1,265	1,265	1,776	1,764	1,423	1,435
40,04	1,861	1,862	1,789	1,758	1,753	1,681
53,39	2,117	2,115	1,928	1,952	1,836	1,881
66,74	2,655	2,599	1,874	1,860	1,967	1,949
80,08	2,582	2,617	1,626	1,635	1,938	1,878
106,78	2,555	2,498	1,844	1,754	1,682	1,674
133,47	2,499	2,645	1,877	1,902	1,663	1,674

