

KfK 3338

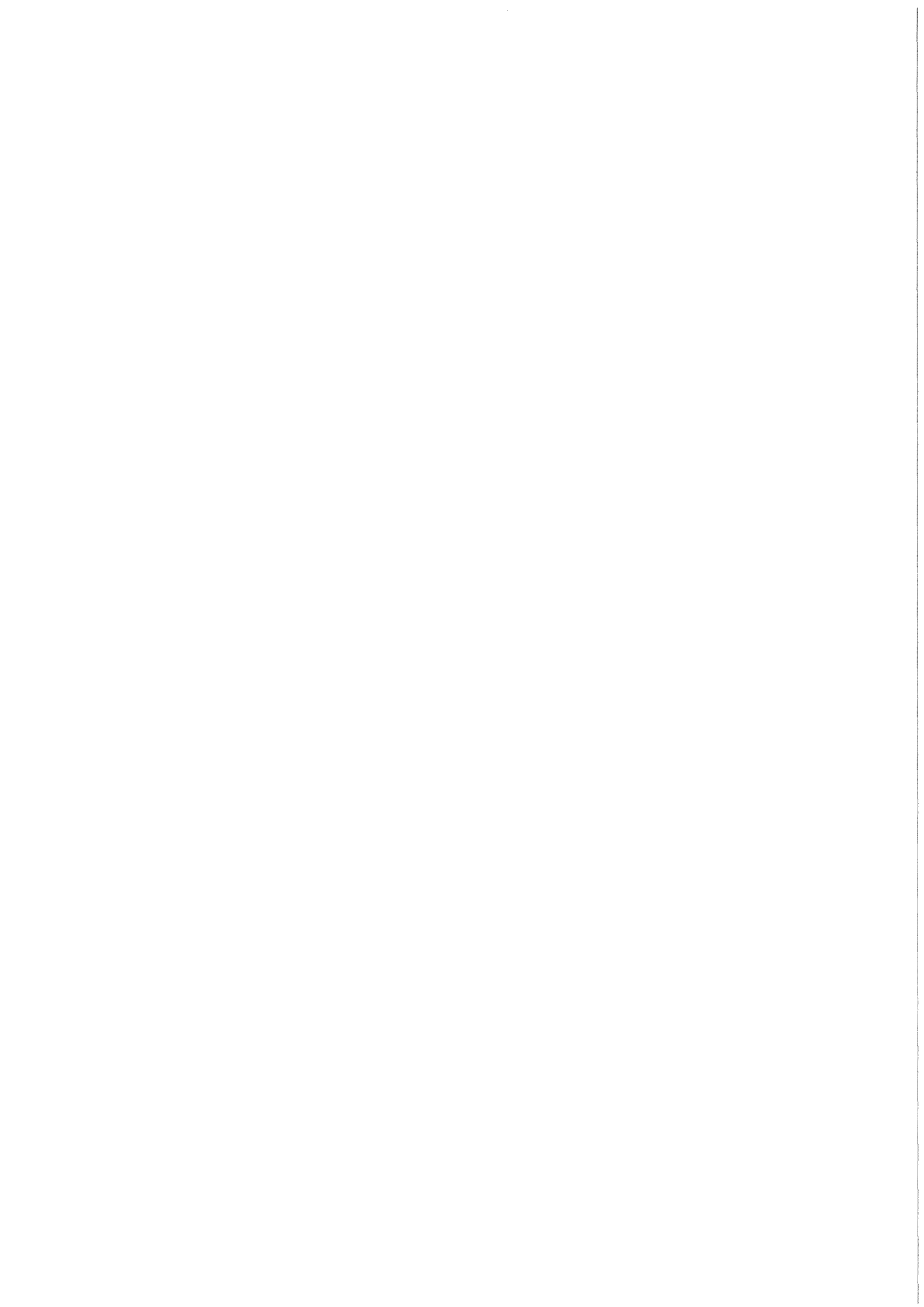
Juli 1982

# **Untersuchungen über die Verbesserung von Aktivtonerde-Adsorbentien**

R. Hahn

Institut für Radiochemie

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie

KfK 3338

Untersuchungen über die Verbesserung von  
Aktivtonerde-Adsorbentien <sup>†</sup>)

Rolf Hahn

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

---

<sup>†</sup>) Von der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe (TH)  
genehmigte Dissertation

Als Manuskript vervielfältigt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
ISSN 0303-4003

Zusammenfassung:

Aktivtonerde wurde durch Fällung von Aluminiumhydroxid mittels Ammoniak und Calcination bei Temperaturen von 400°C bis 900°C hergestellt. Durch Zugabe von Ca-Ionen zum Fällungsansatz konnten Ca-dotierte Aktivtonerden erhalten werden. Zur Untersuchung der Hohlraumstruktur wurde die Ausschluß-Chromatographie eingesetzt. Wie die Röntgenstrukturanalyse zeigt, gehören die durch Fällung erhaltenen Aktivtonerden sämtlich der Haberschen Gamma-Reihe an. Ca-dotierte Aktivtonerden weisen eine Dotierungsausbeute von etwa 10% auf, wobei die spezifische Oberfläche bei einer Ca-Dotierung zwischen 0,1 und 2 Gew.% beim jeweiligen Fällungs-pH praktisch konstant ist. Leitet man über das Hydroxid während der Calcination einen starken Luftstrom (dynamische Aktivierung), so erhält man Aktivtonerden mit höheren spezifischen Oberflächen als bei statischer Aktivierung (ohne Gasdurchleiten). Die maximal erreichte spezifische Oberfläche war 422 m<sup>2</sup>/g bei einer Calcinationstemperatur von 600°C. Die dotierten Oxide verlieren bei mehrfacher Regeneration weniger an spezifischer Oberfläche als die undotierten Oxide. Bei dynamischer Regeneration (mit Luftstrom) ist eine geringere Abnahme der Oberfläche zu beobachten als bei statischer Regeneration (ohne Luftstrom). Porenvolumenverteilungen ergaben bei allen untersuchten 600°C-Aktivtonerden ein Maximum bei einem Porendurchmesser von etwa 30 Å. Die Beladepazität mit Ligninsulfonsäure steigt dann stark an, wenn der mittlere Porendurchmesser der Aktivtonerde 100 Å überschreitet. Bei einem Vergleich der Porenvolumenverteilung zwischen Aktivkohle und Aktivtonerde erkennt man, daß fast 70% des Porenvolumens der Aktivkohle im Mikroporenbereich liegen, während der Anteil bei den Aktivtonerden höchstens 50% beträgt. Die Art der Aktivierung hat einen größeren Einfluß auf die Oxideigenschaften als der Fällungs-pH.

Investigations on the improvement of activated alumina adsorbents

Abstract:

Activated aluminas were prepared by precipitation with ammonia and calcination at temperatures of 400°C to 900°C. Adding of Ca-ions to the precipitation mixture yield Ca-doped aluminas. The porosity-structure was investigated by exclusion chromatography. As shown by the X-Ray analysis the activated aluminas belong all to the Haber's Gamma-serie. Doping with Ca gave a yield of about 10%, the specific surface area is practically constant in the region 0,1 to 2% if the precipitation pH is kept constant. Passing a strong stream of air (dynamic activation) over the hydroxide during calcination gives activated aluminas with higher surface areas as by static activation (without airpassing). The maximum specific surface area received was 422 m<sup>2</sup>/g at a calcination temperature of 600°C. The doped aluminas are thermally more stable than undoped aluminas. Dynamic regeneration results in a smaller decrease of specific surface area than static regeneration (without airstream). Pore volume distribution of all investigated 600°C-aluminas shows a maximum of the pore diameter at roughly 30 Å. Dynamic activation leads to aluminas with great pores and high surface areas. The adsorption capacity for ligninsulfonacid increases if the average pore diameter of the aluminas exceed 100 Å. Comparing the pore volume distribution of charcoal and activated aluminas shows that nearly 70% of the pore volume of the charcoal belong to the micropore region whereas the part of the aluminas is at most 50%. The activation has a greater influence on the quality of the aluminas than the precipitation pH.

Inhaltsverzeichnis

=====

Zusammenfassung	I
Abkürzungen	V
Formelzeichen	VI
1. Einleitung und Aufgabenstellung	1
2. Übersicht über die Aktivtonerden	3
2.1. Nomenklatur und Systematik der Aluminiumhydroxide und -oxide	3
2.2. Herstellungsmethoden für Aktivtonerden	4
2.3. Kristallstruktur der Hydroxide und Oxide	7
2.4. Ursachen und Meßgrößen der Aktivität	9
3. Untersuchungsmethoden	10
3.1. Meßmethoden zur Bestimmung der Porenverteilung	10
3.2. Ausschluß-Chromatographie zur Untersuchung poröser Stoffe	16
3.3. Eichsubstanzen für die Ausschluß-Chromatographie	22
3.4. Überprüfung der Randbedingungen der ausschluß- chromatographischen Porenuntersuchung	25
3.5. Graphische Darstellung der Porenverteilung	28
4. Untersuchung der Porenstruktur technischer Aktivtonerden	31
4.1. Beispiel einer vollständigen ausschlußchromato- graphischen Porenverteilungsmessung	31
4.2. Vergleich der Ausschluß-Chromatographie mit der Kombination Stickstoff-Adsorption / Quecksilber- porosimetrie	34
4.3. Anteile der Mikro-, Meso- und Makroporen am Gesamtporenvolumen	35
4.4. Differentielle Porenvolumenverteilung	37
4.5. Mittlerer Porendurchmesser	38
4.6. Charakteristischer Porendurchmesser	41
4.7. Porosität und spezifisches Porenvolumen	43
5. Untersuchung von Bayerit, Hydrargillit und Böhmit	45
5.1. Porenstruktur	45
5.2. IR-Spektroskopie	46

6.	Herstellung von Laboroxiden	49
6.1.	Bezeichnung der selbst hergestellten Aluminiumhydroxide und Aktivtonerden	49
6.2.	Herstellung der Aluminiumhydroxide	49
6.3.	Aktivierung der Aluminiumhydroxide	52
6.4.	Übersicht der hergestellten Laboroxide	57
7.	Kristallographische Identifikation der Laboroxide	60
8.	Statische und dynamische Aktivierung	63
8.1.	Spezifische Oberfläche und Reproduzierbarkeit	64
8.2.	Einfluß des durchgeleiteten Gases auf die spezifische Oberfläche	65
8.3.	Einfluß des Gasdrucks	65
8.4.	Röntgenographische Untersuchung	66
8.5.	Ca - dotierte Laboroxide	68
8.6.	Resumée	68
9.	Einfluß der Fällungsbedingungen auf die Oxidkapazität	70
9.1.	Fällungs-pH	70
9.2.	Art der Fällung	72
9.3.	Vergleich: Fällung mit $\text{CO}_2$ - Fällung mit $\text{NH}_3$	72
10.	Porenstruktur der Laboroxide	73
10.1.	Statisch aktivierte Laboroxide	73
10.2.	Dynamisch aktivierte Laboroxide	78
11.	Adsorptionsuntersuchungen	79
11.1.	Spezifische Beladepazität	79
11.2.	Beladepazität und Molekülgröße	80
12.	Untersuchungen zur thermischen Regenerierbarkeit von technischen Aktivtonerden und Laboroxiden	83
13.	Vergleich von Aktivkohle und Aktivtonerde	86
14.	Experimentelle Durchführung	90
15.	Literatur	94
16.	Tabellenanhang	106



Im Text verwendete Abkürzungen

PST	=	Polystyrolstandard
MIP	=	Mikroporen
MEP	=	Mesoporen
MAR	=	Makroporen
LS	=	Ligninsulfonsäure
VS	=	Vanillinsäure
DOC	=	Dissolved Organic Carbon

Im Text verwendete Formelzeichen

Symbol	Einheit	Bedeutung
S	m <sup>2</sup> /g	Spezifische Oberfläche
Q	mg/kg	Beladung
d	Å	Porendurchmesser
r <sub>k</sub>	Å	Porenradius ohne Adsorptionsschicht
p <sub>0</sub>	Torr	Sättigungsdruck von N <sub>2</sub> bei entsprechender Arbeitstemperatur
p	Torr	Gleichgewichtsdruck von N <sub>2</sub>
γ	dyn·cm <sup>-1</sup>	Oberflächenspannung von Hg
α	Grad	Benetzungswinkel von Hg
1/ρ <sub>Hg</sub>	g·cm <sup>-3</sup>	"scheinbare" Dichte
1/ρ <sub>He</sub>	g·cm <sup>-3</sup>	"wahre" Dichte
F	μl/sec	Volumenstrom
Rt	sec	Retentionszeit (Durchbruchzeit)
V	μl	Elutionsvolumen
V <sub>Z</sub>	μl	Zwischenkornvolumen
V <sub>p</sub>	μl	Gesamtporenvolumen; Volumen des in die Poren eingedrungenen Eluenten
$\bar{M}_n$	Mol/l	Zahlengemitteltes Molekulargewicht
$\bar{M}_w$	Mol/l	Gewichtsgemitteltes Molekulargewicht
$\bar{d}_p$	μm	Mittlere Korngröße
V <sub>k</sub>	μl	Leervolumen der Säule
V <sub>φmin</sub>	μl	Elutionsvolumen des kleinsten Standards
V <sub>φmax</sub>	μl	Elutionsvolumen des größten Standards
V <sub>F</sub>	μl	Feststoffvolumen (ohne offene Poren)
ε <sub>T</sub>	-	Totale Porosität
ε <sub>0</sub>	-	Zwischenkornporosität
ε <sub>p</sub>	-	Porenporosität
ε <sub>F</sub>	-	Feststoffbruch
ψ	%	Lückenbruchteil; Volumenbruchteil der Poren am Gesamtfeststoffvolumen
φ	Å	Porendurchmesser bei Säulenpackung bzw. Ausschlußwert bei Standardsubstanzen
$\bar{\phi}$	Å	Mittlerer Porendurchmesser; geometrische Mitte zweier benachbarter Ausschlußwerte
$\bar{\phi}_M$	Å	Mittlerer Porendurchmesser aus Gauß-Verteilung
φ <sub>Mi</sub>	Å	Charakteristischer Porendurchmesser

Symbol	Einheit	Bedeutung
$V_{p,sp}$	$\mu\text{l/g}$	Spezifisches Porenvolumen
$\sigma$	%	Standardabweichung
$\Delta V$	%	Prozentuale Porenvolumenunterschiede
$\Delta V_p$	%	Volumenprozent am Gesamtporenvolumen

## 1. Einleitung und Aufgabenstellung

=====

- Zusammenfassung des Ausgangskenntnisstandes über Aktivtonerde in der Wasserreinigung

Als Adsorptionsmittel bei der Trennung in organischer Phase ist Aluminiumoxid seit langem bekannt. Über die Adsorptionswirkung in wässrigem Medium wurde zum ersten Mal im Zusammenhang mit der Phosphatrückhaltung im Boden durch Oxidhydrate von Aluminium und Eisen / 1 / und der Abtrennung von Huminsäure aus Wasser / 2 / berichtet.

Über die Verwendung von Aktivtonerde in der Abwasserbehandlung haben als erste YEE / 3 / und PLOETZ / 4 / berichtet, wobei PLOETZ auch auf die thermische Regeneration des Adsorbens hinweist.

Die Adsorption an Aktivtonerde aus wässriger Phase ist vom pH-Wert abhängig. Die Sorptionsmaxima liegen für Säuren im sauren und für Basen im basischen pH-Bereich, wobei der pH-Wert des Maximums dem jeweiligen pK-Wert entspricht / 5 /. Man kann daher durch pH-Variation Trennungen durchführen und das Adsorbens chemisch regenerieren.

In den letzten Jahren sind zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten für Aktivtonerde in der Wasserreinigung untersucht worden, so in der Zellstoffbleicherei / 4,6,9 /, für Färbereiabwässer / 6,9,10 /, die Entfernung von Fluorid / 11 / und Arsen / 12 / aus Trinkwasser, die Elimination von Bor aus Bewässerungswasser / 13 / und die Entphosphatung von Abwässern / 3,14 /.

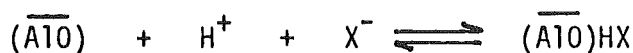
Die Adsorptionsisotherme kann durch die Freundlichgleichung / 6 / oder die Langmuirgleichung / 7 / beschrieben werden. Bei hohen Sorptivkonzentrationen entspricht der Isothermenverlauf nach EBERLE et al. / 8 / einer zweistufigen Langmuirgleichung.

Die Sorptionsreaktion wird von den meisten Autoren als Ionentausch beschrieben, wobei die Aktivtonerdematrix sowohl  $\text{OH}^-$ -als auch  $\text{H}^+$ -Donator sein kann:



KLOPP / 5 / hat gefunden, daß diese Annahme die pH-Abhängigkeit der Sorption nicht vollständig erklärt, weil die erhaltenen Konstanten der Sorptionsgleichung auch dann noch vom pH abhängen, wenn man die Säuredissoziation des Adsorptivs berücksichtigt und ferner annimmt, daß auch die undissoziierte Sorptivform adsorbiert werden kann.

ROHMANN und SONTHEIMER / 7 / haben die Sorptionsreaktionen von Säuren als gekoppelte Sorption von Protonen und Anionen beschrieben:



Damit läßt sich die Konzentrationsabhängigkeit der Sorption und das Auftreten der Sorptionsmaxima bei  $pH=pK$  erklären. Jedoch findet auch ROHMANN eine pH-Abhängigkeit der Sorptionskonstanten, insbesondere auch der maximalen Sorptionskapazität der Form  $Q_{ges} = a + b \cdot pH$ . Für die empirischen Konstanten a und b gibt es zur Zeit nur qualitative Erklärungsversuche.

Von besonderer Bedeutung für die praktischen Einsatzmöglichkeiten der Aktivtonerde sind die Beladekapazität und die Sorptionskinetik. Erstere hängt hauptsächlich von der Größe der spezifischen inneren Oberfläche ab. "Gute" Aktivtonerden haben eine BET-Oberfläche um  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  und liegen damit wesentlich schlechter als z.B. Aktivkohle. Die Sorptionskinetik wird vor allem von der Hohlraumstruktur (Porengröße und Porengrößenverteilung) bestimmt, die mittelbar auch die Größe der inneren Oberfläche bedingt.

Hohlraumstruktur und innere Oberfläche werden bei der Herstellung der Aktivtonerde angelegt; sie können sich bei der thermischen oder chemischen Regeneration ändern. Besonders wichtig ist der Einfluß der Regeneration, weil organisch beladene Aktivtonerde zur Regeneration hoch erhitzt werden muß ( $600-700^\circ\text{C}$ ), was normalerweise die innere Oberfläche verkleinert.

ANWAR / 15 / hat festgestellt, daß durch Zugabe von Calciumsalzen bei der Herstellung von Aktivtonerde durch Fällung des Hydroxides und Calcination eine höhere thermische Stabilität erhalten wird, als sie kommerziell erhältliche "reine" Aktivtonerden aufweisen. Die "dotierten" Aktivtonerden weisen auch eine höhere Sorptionskapazität für Phosphat auf. Es zeigte sich jedoch, daß die Präparation der dotierten Aktivtonerden schlecht reproduzierbar war.

#### - Aufgabenstellung dieser Arbeit

Ziel dieser Arbeit war es, den Einfluß der Herstellungsbedingungen auf die Eigenschaften der dotierten Aktivtonerden, insbesondere die spezifische Oberfläche und die Hohlraumstruktur, zu untersuchen. Um einen einwandfreien Vergleich zu ermöglichen, wurden parallel dazu undotierte Aktivtonerden hergestellt und untersucht.

## 2. Übersicht über die Aktivtonerden

=====

### 2.1. Nomenklatur und Systematik der Aluminiumhydroxide und -oxide

Die erste systematische Einteilung der Aluminiumhydroxide stammt von HABER / 16 /, der eine Unterscheidung nach den Entwässerungsprodukten der Hydroxide traf und so zu einer Alpha- und Gamma-Reihe kam. Zur Alpha-Reihe zählte Haber die Aluminiumverbindungen, die bei thermischer Behandlung direkt in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  übergehen (Diaspor) und das  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  selbst. Das Gamma-Gebiet umfaßt alle Aluminiumoxidverbindungen, die beim Calcinieren Zwischenformen ausbilden: Bayerit, Hydrargillit, Böhmit,  $\gamma$ -Aluminiumoxide.

Nach STUMPF und RUSSEL / 17 / existieren im Haberschen Gamma-Gebiet die folgenden Abbauformen: Chi-, Eta-, Gamma-, Kappa-, Theta- und Delta- $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Auf einem Kongreß in Münster / 56 / wurden 1957 die noch heute geltenden Nomenklaturen festgelegt:

- Die Bezeichnungen "Aluminiumoxid-Trihydrat" und "Aluminium-Oxid-Monohydrat" sind durch "Hydroxid" und "Oxidhydroxid" zu ersetzen, da keine Hydrate sondern Hydroxide vorliegen.  
So konnte PERI / 18 / mit einer hochauflösenden IR-Apparatur 5 verschiedene OH-Banden bei 3800, 3780, 3744, 3733 und  $3700\text{ cm}^{-1}$  nachweisen und ordnete dabei den IR-Banden je nach Anzahl der benachbarten Sauerstoffionen die Oberflächenhydroxylionen zu.
- Die Trihydroxide haben folgende Namen:
  - a) Hydrargillit oder Gibbsit
  - b) Bayerit
  - c) Nordstrandit
- Die Benennungen für die Oxidhydroxide werden beibehalten:
  - a) Diaspor
  - b) Böhmit

KRISCHNER / 19 / hat die in Abbildung 1 dargestellte Abbaufolge der verschiedenen Aluminiumhydroxide in Abhängigkeit von Teilchengröße und Kristallisationszustand angegeben, die den heutigen Kenntnisstand der Existenzbereiche und Übergänge zusammenfaßt.

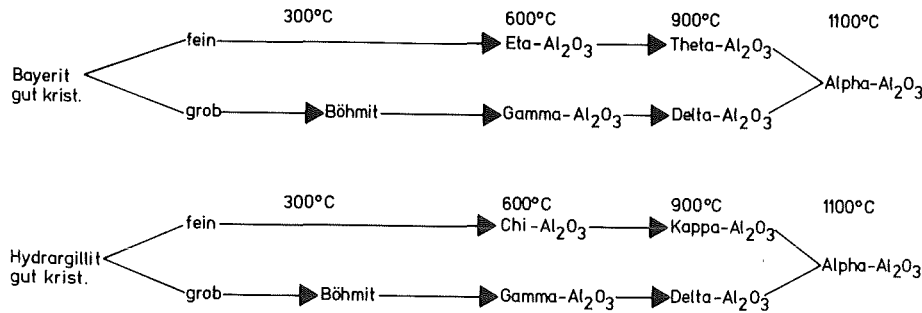


Abbildung 1: Abbaufolge der Aluminiumhydroxide

## 2.2. Herstellungsmethoden für Aktivtonerden

Die wichtigsten in der Literatur angegebenen Herstellungsmethoden sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Ausgehend von einer Aluminiumsalzlösung und Zudosierung einer Base fällt ein amorphes Hydroxidgel aus, das in Gegenwart der Mutterlauge kristallinen Bayerit bzw. Hydrargillit bildet / 20, 21 /. Die Umwandlungsfolge ist:



Tabelle 1 : Herstellungsmethoden der Aluminiumoxidmodifikationen

Allgemeine Formel	Name	Herstellungsmethode	Literatur
$Al(OH)_3$	Bayerit	1. Neutralisation von Na-Aluminat mit $CO_2$ bei Raumtemperatur	25,26
		2. Hydrolyse von Al-Ethylat in Wasser bei $T > 70^\circ C$	24
		3. Fällung aus $Al(NO_3)_3$ und $NH_4OH$ bei $pH > 9$	27
		4. Reaktion eines amalgamierten Al-Blechs mit Wasser bei Raumtemperatur	28
	Hydrargillit	1. Langsames Abkühlen von konz. Na-Aluminatlsg. in Gegenwart von Kristallkeimen	29
		2. Neutralisation von Na-Aluminat mit $CO_2$ ( $T = 20^\circ C$ ; $pH > 12$ )	30,31
		3. Auflösung von Al-Spänen in einer kalt gesättigten NaOH-Lösung	32
	Nordstrandit	1. Fällung aus Al-Nitratlsg. mit $NH_3$ unter Zusatz von Alkyldiaminen	33
		2. Hydrolyse von Al-butoxid in Wasser	21
$AlO(OH)$	Diaspor	1. Hydrothermale Behandlung von metallischem Al mit Wasserdampf bei $320-450^\circ C$ und 14-100 bar	34
		2. Behandlung von Hydroxiden und Oxiden mit Wasserdampf bei $275-425^\circ C$ und 140 bar	35
	Böhmit	1. Oxidation von amalgamiertem Al mit kochendem Wasser	36
		2. Behandlung von $Al(OH)_3$ mit Wasserdampf im Autoklaven bei $400^\circ C$	37
$Al_2O_3 \cdot nH_2O$	Pseudoböhmit	1. Neutralisation von Na-Aluminat mit $CO_2$ bei $20^\circ C$ und $pH > 7$	30
		2. Fällung von Al-Salzlsg. mit $NH_4OH$ bei $pH 9$	38



Das amorphe Gel - bestehend aus Hydroxid, Oxidhydroxid und Oxidhydrat - "polymerisiert" bei reinen Lösungen durch Kondensations- und Aggregationsvorgängen in den Pseudoböhmit, der sich durch Lösungs - und Rekristallisationsprozesse bei Temperaturen kleiner  $70^{\circ}\text{C}$  und pH-Werten von 9-10 in Bayerit umwandelt.

In Gegenwart von Fremdionen wie Na oder K wandelt sich Bayerit langsam in Hydrargillit um. Stellt man z.B. Na-haltigen Bayerit her, so werden die Abbauformen Eta - und Theta -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  stabilisiert, was sich in einer verspäteten Ausbildung von Alpha- $\text{Al}_2\text{O}_3$  bemerkbar macht.

Es ist wichtig, von gut kristallisiertem Hydroxid auszugehen, wenn eine röntgenographische Identifizierung der Entwässerungsprodukte vorgesehen ist. Gut kristallisierte Ausgangsprodukte ergeben gut ausgebildete Abbauformen; amorphe oder schlecht kristallisierte Hydroxide bilden nach der Entwässerung schlecht kristallisierte Oxide, die diffuse Röntgeninterferenzen ergeben.

Ein wichtiger Parameter bei der Aktivierung der Aluminiumhydroxide bzw. Aluminiumoxidhydroxide ist der Wasserdampfpartialdruck. Entwässert man z.B. Bayerit im Vakuum, d.h. bei geringen Wasserdampfdrücken, so bildet sich ein schlecht kristallisiertes Aluminiumoxid aus. Entwässert man bei hohen Drücken, z.B. im Autoklaven, so entsteht quantitativ Böhmit / 22 /. Der wirksame Wasserdampfpartialdruck ist nicht allein von der "äußeren" Gasatmosphäre bestimmt, sondern auch von der Teilchengröße des Ausgangsmaterials. So unterstützen größere Teilchen die Böhmitbildung, da beim Aufheizen im Innern der Kristalle ein Wasserdampfüberdruck entsteht, der sich wegen der engen Poren nicht schnell genug ausgleichen kann.

Die thermische Umwandlung der Hydroxide erfolgt in bezug auf das Kristallgitter nicht regellos, sondern es werden gewisse Gitterrichtungen bevorzugt und es bilden sich bestimmte Gitteranordnungen stärker aus. Dabei hinkt der Gitterumbau der Wasserabgabe hinterher / 23 /.

### 2.3. Kristallstruktur der Hydroxide und Oxide

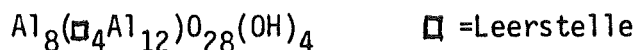
In Tabelle 2 sind die Kristallstrukturen der wichtigsten Aluminiumoxidverbindungen aufgeführt.

Als Grundstruktur der Gamma-Oxide, d.h. der Abbauförmern im Temperaturbereich bis 800°C, kann in erster Näherung das Spinellgitter angesehen werden, das nach dem Mineral "Spinell" benannt wurde /39,40,41/.

Das Ionengitter des Spinells besteht aus in kubisch dichtester Packung angeordneten Sauerstoffionen; die Elementarzelle enthält acht Formeleinheiten  $Me^{2+}Me_2^{3+}O_4$ . In dieser Anordnung der Sauerstoffionen können die Kationen so auf Gitterplätze lokalisiert werden, daß sie entweder tetraedrisch oder oktaedrisch von den Anionen umgeben sind. Von den resultierenden 32 oktaedrischen und 64 tetraedrischen Kationenpltzen sind aus Elektroneutralittsgrnden nur 24 Plätze besetzt und zwar 8 Tetraeder- und 16 Oktaederplätze.

Die Gamma-Aluminiumoxide kristallisieren in einer Spinell-Defektstruktur, in der von den 24 Kationenpltzen nur 21 1/3 besetzt sind / 42, 43 /.

Die Grenzformel dieser Oxide lautet dann nach einem Vorschlag von HOFFMANN / 44 /:



Durch Untersuchung der Spinellbildungsreaktion kam DONNERT / 45 / zu einer Unterscheidung von  $\gamma$ - und  $\eta$ - $Al_2O_3$  aufgrund ihrer Leerstellenbesetzung. Demnach besitzt  $\gamma$ - $Al_2O_3$  tetraedrische Leerstellen  $[Al_4 \square_4 (Al)_{16} O_{28} (OH)_4]$  und  $\eta$ - $Al_2O_3$  oktaedrische Leerstellen  $[Al_8 (\square_4 Al_{12}) O_{28} (OH)_4]$ .

Dazu ist anzumerken, daß das Spinellgitter nur für  $\eta$ - $Al_2O_3$  als gute Grenzstruktur gilt, während beim  $\gamma$ -Oxid keine strenge Verteilung der Kationen auf Spinellgitterpltzen zu beobachten ist; hier sind die Aluminiumionen auf Gitterplätze eingebaut, die in einem Spinellgitter nicht besetzt sind / 46, 47 /.

Vom Spinellgitter her ist auch die intensive Rntgeninterferenz der Aktivtonerden bei  $d=1,40 \text{ \AA}$  zu erklären, die als die (440)-Linie der Spinell-Elementarzelle angesehen wird. Die Ebenen, die diesen Reflex bewirken, gehen durch die Zentren aller Sauerstoffionen und der möglichen Kationenplätze in kubisch dichtester Kugelpackung.

Tabelle 2 : Strukturdaten der Aluminiumhydroxide und -oxide

Name Formel	Gittermerkmale	Charakteristische Röntgeninterferenzen	Literatur
Bayerit $Al(OH)_3$	ABABAB-Schichtgitter hexagonal dichteste Kugelpackung	$d=2,22;4,35;4,71 \text{ \AA}$	19,48
Hydrargillit $Al(OH)_3$	Typisches Schichtgitter hexagonalen Charakters Schichtfolge: ABBAABBA	$d=2,39;4,37;4,85 \text{ \AA}$	19,49
Böhmit, Diaspor $AlO(OH)$	O-Al-O-Ketten, die Dop- pelschichten bilden. Böhmit und Diaspor haben unterschiedliche Kettenanordnung. Pseudoböhmit ist eine schlecht kristallisier- te Böhmitmodifikation mit höherem Wasserge- halt	Böhmit: $d=2,35;3,16;6,11 \text{ \AA}$ Diaspor: $d=2,32;3,99;4,71 \text{ \AA}$	50,51 52 53,54
Eta- $Al_2O_3$	Spinellgitter mit Kationenfehlstellen auf Oktaederplätzen	$d=1,40;1,98;2,35;$ $4,50 \text{ \AA}$	55,45
Gamma- $Al_2O_3$	Spinellgitter mit Kationenfehlstellen auf Tetraederplätzen	$d=1,39;1,95;1,98 \text{ \AA}$	55,45
Chi- $Al_2O_3$	Hexagonale Symmetrie Analogien zum Spinell- gitter	$d=1,39;2,12;2,40 \text{ \AA}$	46
Theta-und Delta- $Al_2O_3$	Spinellgitter mit Kationenfehlstellen, Sauerstoff:kubisch dichteste Packung	Theta- $Al_2O_3$ : $d=1,39;2,73;2,85 \text{ \AA}$ Delta- $Al_2O_3$ : $d=1,39;2,00;2,45 \text{ \AA}$	55 55
Kappa- $Al_2O_3$	Hexagonale Kugel- packung aus Sauer- stoffschichten, Katio- nen auf tetraedriscen und oktaedriscen Positionen	$d=1,39;2,12;2,54;$ $6,06 \text{ \AA}$	19,55
Alpha- $Al_2O_3$	Hexagonal dichteste Packung der Sauer- stoffionen, Kationen auf Oktaederpositionen	$d=1,37;1,60;2,08;$ $2,55 \text{ \AA}$	19,55

#### 2.4. Ursachen und Meßgrößen der Aktivität

Bei den Abbauförmern der Aluminiumhydroxide spricht man von aktiven festen Zuständen; die freie Energie dieser Verbindungen liegt höher als bei thermodynamisch stabilen festen Phasen, deren Zustand sich bei konstanten äußeren Bedingungen über einen unbegrenzt langen Zeitraum nicht mehr verändert. Unmittelbarer Anlaß der "Aktivität" sind "quasi irreversible" Unregelmäßigkeiten im Aufbau des Kristallgitters, d.h. Abweichungen von der streng periodischen Anordnung der Atome oder die Gegenwart geringer Mengen an Fremdionen (z.B. Na in Bayerit). Die "Baufehler" werden durch die Herstellung der Aktivtonerde angelegt und ausgebildet.

Die röntgenographischen Merkmale aktiver Verbindungen bestehen in einer Linienverschiebung, Intensitätsverminderung und Linienverbreiterung infolge dieser Gitterdehnungen. Nach FRICKE / 112 / und KOCHENDÖRFER / 113 / ist es möglich, aus Röntgendaten die verschiedenen Beiträge zur "Aktivität" zu berechnen. Als Maß der "Aktivität" in bezug auf den Einsatz in der Wasserreinigung wird die BET-Oberfläche verwendet. Man geht davon aus, daß das hierzu verwendete Sorptiv, z.B. Stickstoff, in alle Poren eindringen kann, so daß die Porenstruktur ohne Einfluß auf das Meßergebnis ist. Für praktische Zwecke ist natürlich allein von Bedeutung, wie groß die Kapazität für den aus Wasser zu entfernenden Stoff ist und wie die Sorptionsgeschwindigkeit ist. Beides hängt von der inneren Oberfläche und der Porenstruktur ab.

### 3. Untersuchungsmethoden

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche erfolgte durch Tieftemperaturstickstoffadsorption nach dem BET-Verfahren mit dem Areameter der Firma Ströhlein, wobei nur ein Punkt der Adsorptionsisotherme gemessen wird.

Die Aufnahme der Röntgen- und IR-Spektren erfolgte nach den jeweiligen Probenvorbereitungen mit handelsüblichen Geräten.

Nähere Angaben zu den drei Meßmethoden sind im Abschnitt "Experimentelle Durchführung" aufgeführt.

Die in dieser Arbeit angewandte Methode zur Beschreibung der Hohlraumstruktur mittels Ausschluß-Chromatographie wurde bisher noch nicht auf Aktivtonerde ausgedehnt, so daß dieses Verfahren näher beschrieben werden soll.

#### 3.1. Meßmethoden zur Bestimmung der Porenverteilung

Man unterscheidet nach der IUPAC-Klassifikation / 57 / folgende Porenbereiche:

Mikroporen:	$d \leq 20 \text{ \AA}$
Meso- oder Übergangsporen:	$20 \text{ \AA} < d < 500 \text{ \AA}$
Makroporen:	$d \geq 500 \text{ \AA}$

Diese Einteilung wurde von DUBININ / 58 / erstmals vorgeschlagen und findet ihre Berechtigung in der unterschiedlichen Form der Adsorptionsisothermen von porösen Festkörpern, die nur Poren eines Bereichs aufweisen / 59 /.

Ist der mittlere Porendurchmesser um mehrere Größenordnungen größer als der Durchmesser des Adsorptivmoleküls, so kann man die Porenwandfläche als ebene Oberfläche betrachten; das Adsorptionsgleichgewicht stellt sich schnell ein. Die Adsorptionsisotherme für diese makroporösen Feststoffe steigt bei kleinen Drucken nur langsam an, wobei die Adsorption an den aktivsten Stellen stattfindet. Erst bei höheren Drucken werden die weniger aktiven Stellen besetzt und es wird eine polymolekulare Adsorptionsschicht gebildet.

Liegt der mittlere Porendurchmesser in der Größenordnung des Durchmessers der zu adsorbierenden Substanz, so ist schon bei kleinen Drucken ein steiler Anstieg der Isotherme zu beobachten. Die Sättigung der Adsorptionshöhlräume ist schnell erreicht und bei weiterer Druckzunahme bleibt die adsorbierte Menge konstant.

Die Gestalt der Adsorptionsisotherme für mittelporige Adsorbentien weist eine Hystereseschleife zwischen Adsorptions- und Desorptionszweig auf, die für diese Adsorbentien charakteristisch ist und mit der Kapillarkondensation erklärt werden kann. Die Mehrzahl der porösen Feststoffe besitzen eine Hohlraumstruktur, die alle drei Porengrößenbereiche umspannt.

Klassische Methoden zur Bestimmung der Porenradienverteilung sind die Stickstoff-Kapillarkondensation - dabei werden Benzol- und Stickstoffisothermen auf Basis von Modellvorstellungen ausgewertet - und die Quecksilberporosimetrie.

#### - Stickstoff-Kapillarkondensation

KUBELKA / 60 / ordnet dem adsorbierten Volumen des Adsorptivs, das vom entsprechenden Partialdampfdruck abhängt, mit Hilfe der Kelvin-Gleichung / 61 / einen Porenradius zu. WHEELER / 62 / berücksichtigt sowohl das Mehrschichtenadsorptionsmodell, das BRUNAUER, EMMETT und TELLER / 63, 64, 65 / aus dem von LANGMUIR / 66 / vorgeschlagenen Adsorptionsmodell entwickelten, als auch die Kapillarkondensation, wobei er an die experimentell ermittelten Isothermendaten eine Maxwell- oder Gauss-Verteilung anpaßt.

PIERCE / 67 / entwickelte ein Auswertungsverfahren, das auf der Kelvin-Gleichung (Gl.1) beruht; hierbei werden nur Partialdampfdrücke eingesetzt, die im Hysteresebereich der Adsorptionsisothermen liegen.

$$r_k [\text{\AA}] = \frac{4,14}{\log(p_0/p)} \quad (1) \quad \text{Kelvin-Gleichung}$$

$r_k$  = Porenradius ohne Adsorptionsschicht (berücksichtigt die Porenform bzw. Porengeometrie)

$p_0$  = Sättigungsdruck des Stickstoffs bei der Arbeitstemperatur

$p$  = Gleichgewichtsdruck des Stickstoffs

Wird die Strukturanalyse nach der Pierceschen Methode durchgeführt, so werden zylinderförmige Poren vorausgesetzt. Wenn man andere Porenformen einsetzen will, wie z.B. Parallelspalte, die DE BOER / 68 / den Aktivtonermodifikationen Hydrargillit und Bayerit zuschreibt, so muß in der Kelvin-Gleichung  $r_k$  entsprechend geändert werden / 69 /.

DE BOER / 70 / gelang die Klassifikation von Hohlraumstrukturen über das entsprechende Aussehen der Hystereseschleifen.

Röhrenförmige Kapillaren und Tintenfaßporen mit großem Eingangsdurchmesser weisen Hystereseschleifen auf, deren Adsorptions- und Desorptionszweige bei mittleren relativen Drucken einen steilen Anstieg besitzen.

Ist der Adsorptionszweig beim Sättigungsdruck und der Desorptionszweig bei relativen Drucken von 0,4 - 0,6 bar steil, so liegen offene, schlitzförmige Poren mit parallelen Wänden vor.

Beim Typ C der Hystereseschleifen hat der Desorptionsast im mittleren Druckbereich einen steilen Anstieg. Zu diesem Typ zählt man die röhrenförmigen, langsam enger werdenden sowie keilförmigen Poren. Keilförmige Kapillaren, die an beiden Seiten offen sind, gehören zum D-Typ; hier steigt der Adsorptionszweig beim Sättigungsdruck steil an, während der Desorptionszweig nur langsam abfällt.

Auf röhrenförmige Poren mit mehreren Ausbuchtungen weisen Hystereseschleifen, deren Adsorptionsast bei mittleren relativen Drucken langsam ansteigt, während der Desorptionsast steil abfällt.

Die GURWITSCH-Regel / 71 / - Sättigung aller Poren bei  $p_0/p = 0,95$  - und der Moleküldurchmesser des Stickstoffmoleküls schränken die Meßmethode der Stickstoff-Kapillarkondensation auf den Bereich von 20 - 400 Å ein.

- Quecksilberporosimetrie

Während bei der Stickstoffadsorption am Anfang der Messung die kleinsten Poren gefüllt werden, gilt bei der Quecksilberporosimetrie / 72 / das umgekehrte.

Nach der Young-Laplace-Gleichung gilt:

$$\Delta p_{\text{Hg}} = \frac{2\gamma}{r_{\text{Hg}}} \cdot \cos\alpha \quad ( 2 )$$

$$\begin{aligned} \Delta p_{\text{Hg}} &= \text{Gleichgewichtsdruck von Quecksilber [atm]} \\ \gamma &= \text{Oberflächenspannung von Hg (480 dyn}\cdot\text{cm}^{-1} \text{ bei } 20^{\circ}\text{C)} \\ \alpha &= \text{Benetzungswinkel von Hg ( } 140\text{-}142^{\circ} \text{)} \end{aligned}$$

Zur besseren Übereinstimmung der Porengrößen-Verteilungen, die aus den Stickstoff-Isothermen ermittelt wurden, mit den nach dem Quecksilber-Verfahren gefundenen, ziehen einige Autoren / 73, 74 / den Berührungswinkel von  $130^{\circ}$  vor. Wie REICH / 75 / aber zeigen konnte, entsteht kein großer Fehler, wenn man den Winkel von  $140^{\circ}$  zur Berechnung verwendet.

Setzt man die oben angegebenen Konstanten ein, so vereinfacht sich ( 2 ) zu:

$$r_{\text{Hg}} = \frac{750000}{p_{\text{Hg}}} \left[ \text{\AA} \right] \quad ( 3 )$$

Mit der Quecksilberporosimetrie können aus apparativ bedingten Gründen nur Porendurchmesser bestimmt werden, die größer als  $75 \text{ \AA}$  sind. Um eine vollständige Porenverteilung zu erhalten, ist also sowohl eine Messung nach der Kapillarkondensationsmethode als auch nach der Quecksilberporosimetriemethode notwendig, da sich deren Meßbereiche partiell überlappen ( Abbildung 2 ).

Wie HÖLZEL / 76 / zeigt, kann mit diesen zwei Methoden die Porenverteilungskurve von Aktivkohlen mit einem geeigneten Rechenprogramm aufgenommen werden. Hierbei wird der nach JÜNTGEN und SEEWALD /77,78/ definierte Mikroporenbereich dem Übergangsporenbereich angepaßt und so mit dem aus Quecksilberpenetrationsmessungen bestimmten Makroporenbereich die Struktur des Gesamtporenvolumens beschrieben.



- Weitere Methoden zur Bestimmung der Porenvolumina

Andere Methoden zur Charakterisierung der Hohlraumstruktur poröser Stoffe sind:

- Röntgendiffraktionsmessung
- Bestimmung der "wahren" und "scheinbaren" Dichte
- Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen
- Titrationsmethoden

Messungen mit der Röntgendiffraktion erlauben Aussagen über Inhomogenitäten der Oberflächen bei Poren zwischen 20 und 600 Å Eingangsdurchmesser / 79 /.

Das spezifische Porenvolumen kann durch Quecksilber - und Heliumpermeametrie ermittelt werden / 80 /. Der Reziprokwert der "scheinbaren" Dichte  $1/\rho_{\text{Hg}}$  (gravimetrische Bestimmung in einem Pyknometer) entspricht dem spezifischen Volumen der Gerüstsubstanz und dem spezifischen Volumen von Poren mit einem Eingangsdurchmesser kleiner als 15  $\mu\text{m}$ . Der Reziprokwert der "wahren" Dichte  $1/\rho_{\text{He}}$  entspricht dem spezifischen Volumen der Gerüstsubstanz.

Das spezifische Porenvolumen ergibt sich dann aus der Differenz beider Reziprokwerte.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen mit einer Auflösungsgrenze von etwa 100 Å bieten eine qualitative Informationsmöglichkeit über das tatsächliche Aussehen der Poren.

IHM und RUCKENSTEIN / 81 / konnten durch Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM) an Oxiden, die sie durch anodische Oxidation von Aluminiumband herstellten, parallele und zylindrische Poren nachweisen. Dieser Befund wird dadurch unterstützt, daß bei den Sorptionsisothermen keine Hysteresis vorliegt; dies ist nur möglich, wenn Poren an einem Ende geschlossen sind. Die experimentell bestimmten Porenvolumina liegen in der Größenordnung von 100  $\text{mm}^3/\text{g}$ .

MOTTLAU und FISCHER / 82 / modifizierten und erweiterten eine von INNES / 83 / entwickelte Titrationsmethode zur Bestimmung der Gesamtporosität von Adsorbentien und Katalysatoren; wobei die Übereinstimmung mit der Stickstoff-Adsorption sehr gut ist.

Aktivtonerde wird nach diesem Verfahren mit Ethylenglycol-monomethylether titriert; die Flüssigkeit füllt zunächst alle Poren und der Endpunkt ist erreicht, wenn die Partikel zusammenbacken und einen Brei bilden.

In Abbildung 2 sind die Geltungsbereiche der verschiedenen Meßmethoden zusammengestellt. Die Überlappung der Quecksilberporosimetrie und der Kapillarkondensation ist hier deutlich zu erkennen.

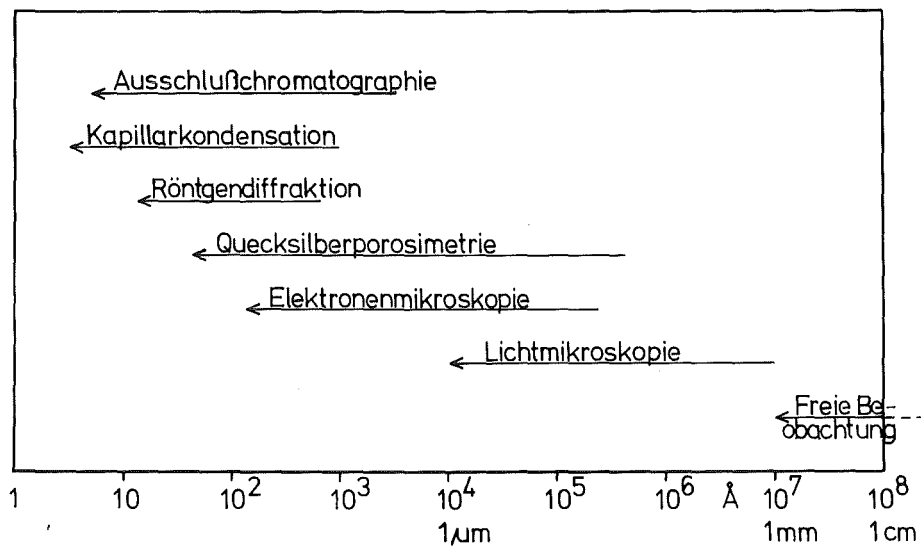


Abbildung 2: Geltungsbereiche der verschiedenen Meßmethoden

### 3.2. Ausschluß-Chromatographie zur Untersuchung poröser Stoffe

Das Verfahren der Ausschluß-Chromatographie wird gewöhnlicherweise zur Trennung von organischen Molekülen unterschiedlicher Größe angewandt, wobei die Elutionsreihenfolge bzw. das Elutionsvolumen nur eine Funktion dieser Molekülgröße ist. Dabei beruht der Trennmechanismus darauf, daß Moleküle bestimmter Größe nur zu Poren mit geeignetem Durchmesser Zugang haben.

In dieser Arbeit wird das Verfahren zur Untersuchung der Porenverteilung der festen Phasen eingesetzt, was Testsubstanzen bekannter Molekülgröße erfordert. Dabei ermittelt man insbesondere, welche Moleküle nicht mehr in die Poren eindringen können, weshalb hier die Bezeichnung Ausschluß-Chromatographie zutreffend ist.

#### - Verfahrensprinzip

Füllt man eine Stahlsäule mit porösem Material und durchströmt diese unter Druckanwendung mit einem Eluenten, so stellt man bei Aufgabe von Benzol und Polystyrolpolymeren mit unterschiedlichem Molekulargewicht - und damit auch unterschiedlicher Molekülgröße - folgendes fest:

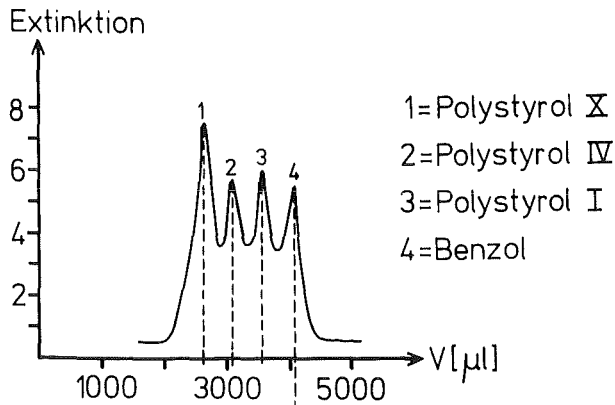
Größere Moleküle besitzen kleinere Durchbruchzeiten als kleine Moleküle:

$$Rt_{M_{\max}} < Rt_{M_2} < Rt_{M_1} < Rt_{\text{Benzol}}$$

Durch Multiplikation dieser Durchbruch- oder Retentionszeiten mit den jeweiligen Volumenströmen  $F[\mu\text{l}/\text{sec}]$  gelangt man zu den Retentionsvolumina  $V$ , die der weiteren Auswertung zugrunde liegen.

Moleküle deren Durchmesser größer sind als der größte Porendurchmesser werden mit dem Retentionsvolumen eluiert, das dem Volumen des Eluenten zwischen den Packungsteilchen entspricht (Zwischenkornvolumen  $V_z$ ). Eine Verzögerung tritt ein bei Molekülen, die in die Poren diffundieren können ( $V_z + V_p$ ).

Als Beispiel für die mittels Ausschluß-Chromatographie erhältlichen experimentellen Ergebnisse, ist in Abbildung 3 das Chromatogramm eines Gemisches von verschiedenen Polystyrolen und von Benzol (gelöst in Dichlormethan) dargestellt. Die dazugehörigen Zahlenwerte sind in Tabelle 3 zusammengestellt.



1=Polystyrol X  
2=Polystyrol IV  
3=Polystyrol I  
4=Benzol

Abbildung 3:

Trennung eines Polymeren-  
gemischs und Benzol aufgrund  
der unterschiedlichen Mole-  
kulargewichte und daraus ab-  
geleitete Eichkurve

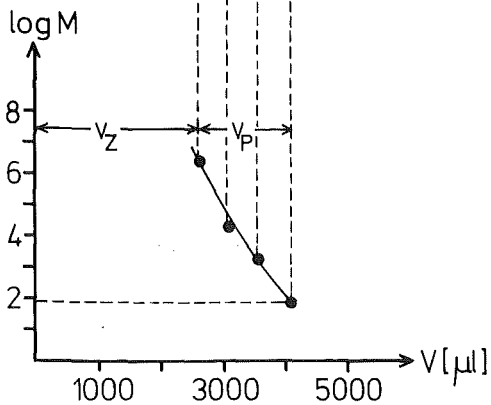
Aktivtonerde: Merck aktiv sauer 90  
Korngröße 50-100  $\mu\text{m}$

Säule: 50 x 0,4 cm

Eluent: Dichlormethan

Detektor: 254 nm

Durchfluß: 7,045  $\mu\text{l}/\text{sec}$



Man erkennt, daß die Probesubstanz mit dem höchsten Molekulargewicht als erste eluiert wird und die mit dem niedersten Molekulargewicht als letzte. Das Elutionsvolumen der vollständig ausgeschlossenen Moleküle ist gleich dem Zwischenkornvolumen  $V_Z$ . Die Differenz zwischen dem Elutionsvolumen des Benzols, von dem angenommen wird, daß es in alle Poren hineinpaßt, und  $V_Z$  ist das Porenvolumen  $V_p$ .

Tabelle 3: Retentionszeiten und Elutionsvolumina der 4 Komponenten

Standardsubstanz	Molekulargewicht	Retentionszeit Rt [sec]	Elutionsvolumen V [ $\mu$ l]
Benzol	78	597	4206,1
PST I	2100	516	3635,5
PST IV	20800	450	3170,5
PST X	2610000	393	2768,9

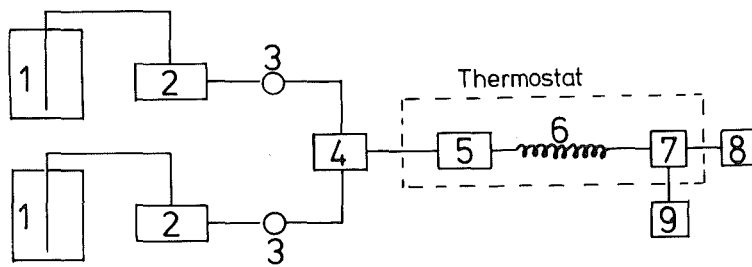
Überträgt man die Peak-Elutionsvolumina in ein Diagramm  $\log M=f(V)$ , wie es der untere Teil der Abbildung 3 zeigt, so erhält man die Eichkurve, aus der man das Molekulargewicht für jeden Elutionspeak ablesen kann. Diese Eichkurve ist in der gewählten halblogarithmischen Darstellung eine Gerade.

Als Eichsubstanzen zur Bestimmung der Hohlraumstruktur des Feststoffs können neben Polyethylenen, Polybutadienen, Polypropylenglycolen und Proteinen vor allen Dingen Polystyrole eingesetzt werden, da letztgenannte den weitesten Molekularbereich ( $\bar{M} = 600 - 3700000$ ) abdecken.

#### - Meßanordnung

Die Messungen wurden mit einem Hochdruckflüssigkeitschromatographen (Fabrikat:Hewlett-Packard) durchgeführt. Der apparative Aufbau ist schematisch in Abbildung 4 dargestellt.

Als Arbeitstemperatur wurde Raumtemperatur gewählt, die Probemenge beträgt 5  $\mu$ l einer 0,5 gewichtsprozentigen Standardlösung in Dichlormethan. Um die Standardsubstanzen vor eventuell auftretender Zersetzung durch Licht zu schützen, wurden die Lösungen in braunen, lichtundurchlässigen 100 ml - Flaschen mit Schliffstopfen aufbewahrt. Als Lösungsmittel wurde  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  verwendet, das gute Lösemitteleigenschaften mit geringer Giftigkeit und leichter Regenerierbarkeit vereint.



- |                            |                     |
|----------------------------|---------------------|
| 1: Lösungsmittel-Reservoir | 7: Detektor         |
| 2: Pumpe                   | 8: Registrierung    |
| 3: Manometer               | 9: Fraktionssammler |
| 4: Mischzelle              |                     |
| 5: Probenaufgabe           |                     |
| 6: Trennsäule              |                     |

Abbildung 4: Schematischer Aufbau einer Apparatur für die Hochdruckflüssigkeitschromatographie

Wie HALÁSZ und MARTIN / 84, 85 / beschreiben, ist die Meßmethode der Ausschluß-Chromatographie weitgehend unabhängig vom Wassergehalt des Lösungsmittels. Ein Wassergehalt von 20-300 ppm verändert nicht die Elutionsvolumina. Das ermittelte Gesamtporenvolumen nimmt erst bei Werten über 1000 ppm  $H_2O$  in  $CH_2Cl_2$  ab / 86, 87 /. Das Lösungsmittel wurde vor jeder Messung entgast.

Die jeweilige Fließgeschwindigkeit wurde aufgrund der Ungenauigkeiten der automatischen Anzeige bei jeder Messung durch Auslitern mit einem Meßkolben bestimmt. Als Kolonnen wurden Stahlsäulen mit 25 oder 50 cm Länge und einem Innendurchmesser von 0,4 cm verwendet. Das Säulenpackungsmaterial - in diesem Fall  $Al_2O_3$  - wurde mit einer Retsch-Siebmaschine gesiebt und die Korngrößenfraktion von 50-100  $\mu m$  für die Messung der Porenverteilung ausgesondert.

Ist die mittlere Korngröße  $\bar{d}_p$  größer als 20  $\mu m$ , so kann die Säule trocken gepackt werden; ist  $\bar{d}_p$  kleiner als 20  $\mu m$ , so muß naß gepackt werden, um eine homogene Packungsdichte entlang der Säule zu erreichen. Die Einschränkung des Korngrößenbereichs soll nach MARTIN /85/ die Bedingung  $2 \bar{d}_{p,min} > \bar{d}_p > 1/2 \bar{d}_{p,max}$  erfüllen, wobei  $\bar{d}_{p,min}$  und  $\bar{d}_{p,max}$  die kleinsten bzw. die größten Fraktionen bedeuten.

Ist die Packung der Säule nicht gelungen, so treten Peakasymmetrie oder Tailing auf und die Säule sollte neu gefüllt werden.

Bei der Trockenpackmethode wird das Oxid in kleinen Portionen in die senkrecht eingespannte Säule gegeben, so daß die Füllhöhe bei jeder Zugabe nur um wenige Millimeter zunimmt / 88, 89 /. Die Kolonne wird beim Füllvorgang zusätzlich noch auf eine feste Unterlage aufgestoßen. Durch Wiegen vor und nach der Oxidzugabe wird die genaue Oxidmenge in der Säule bestimmt.

- Größen zur Beschreibung der Ergebnisse von ausschlußchromatographischen Messungen

Die Nomenklatur, die im weiteren kurz erläutert wird, wurde von MARTIN / 85 / übernommen.

Der Porendurchmesser, durch den ein Molekül gerade nicht mehr gelangt (Ausschlußporendurchmesser) wird mit  $\phi$  bezeichnet.

Mit  $V_k$  wird das Leervolumen der Säule bezeichnet; es kann aus der Geometrie der Säule errechnet werden und die Einheit ist  $\mu\text{l}$ .

Die für die Moleküle des Gelösten erreichbaren Porenvolumina erhalten den Index  $\phi$ . Das für das kleinste bzw. größte Probemolekül (Benzol bzw. PST XI) zugängliche Porenvolumen wird mit  $V_{\phi\text{min}}$  bzw.  $V_{\phi\text{max}}$  bezeichnet. Die Einheit ist jeweils  $\mu\text{l}$ .

Man unterscheidet Poren 1., 2. und 3. Ordnung.

Poren 1. Ordnung besitzen keinen größeren Porendurchmesser  $\phi$  als den Eingangsdurchmesser, während Poren 2. Ordnung - ink bottle oder Tintenfaßporen - auch größere Durchmesser als den Eingangsdurchmesser aufweisen. Die geschlossenen Poren werden als Poren 3. Ordnung bezeichnet.

Das Gesamtporenvolumen  $V_p[\mu\text{l}]$  ist das Volumen der zugänglichen Poren, d.h. der Poren 1. und 2. Ordnung. Als Feststoffvolumen  $V_F[\mu\text{l}]$  wird das Volumen der Packung ohne offene Poren bezeichnet.

Die Bestimmung von  $V_{\phi\text{min}}$  bzw.  $V_{\phi\text{max}}$ , d.h. des Elutionsvolumens des kleinsten bzw. größten Standards, geschieht durch Einspritzen der entsprechenden Substanzen und Messen der Retentionszeiten bei den gewählten Volumenströmen  $F$ .

$$V_{\phi_{\min}} = R t_{\phi_{\min}} \cdot F \quad ( 4 )$$

$$V_{\phi_{\max}} = R t_{\phi_{\max}} \cdot F \quad ( 5 )$$

Zu einer allgemeinen Aussage gelangt man durch Verwendung sogenannter dimensionsloser "Volumenbrüche", indem man die Elutionsvolumina durch das Leervolumen  $V_k$  der Kolonne dividiert.

Als totale Porosität  $\epsilon_T$  bezeichnet man den Anteil des vom Eluenten eingenommenen Volumens.

$$\epsilon_T = \frac{V_{\phi_{\min}}}{V_k} \quad ( 6 )$$

Als Zwischenkornporosität  $\epsilon_0$  bezeichnet man den Anteil des Eluenten, der das Volumen zwischen den Packungsteilchen einnimmt.

$$\epsilon_0 = \frac{V_{\phi_{\max}}}{V_k} \quad ( 7 )$$

Das Gesamtporenvolumen  $V_p = V_{\phi_{\min}} - V_{\phi_{\max}}$  ist das Volumen des in die Poren eingedrungenen Eluenten.

Die Porenporosität  $\epsilon_p$  ist der Anteil des Porenvolumens bezogen auf das Volumen der Trennsäule.

$$\epsilon_p = \frac{V_p}{V_k} = \epsilon_T - \epsilon_0 \quad ( 8 )$$

$\epsilon_F$  wird als Feststoffbruch bezeichnet; dies ist der Anteil des Feststoffvolumens am Gesamtvolumen einer Kolonne.

$$\epsilon_F = \frac{V_F}{V_k} = 1 - \epsilon_T \quad ( 9 )$$

Der Lückenbruchteil  $\psi$  gibt den Volumenbruchteil des Gesamtfeststoffvolumens an, der von den Poren gebildet wird.

$$\psi = \frac{100 \cdot \epsilon_p}{1 - \epsilon_0} [\%] \quad ( 10 )$$



Es wird für jeden Standard die Retentionszeit (Durchbruchzeit) gemessen und danach das entsprechende Elutionsvolumen berechnet:

$$V_{\phi,i} = F_i \cdot Rt_{\phi,i} \quad ( 11 )$$

Durch Subtraktion von  $V_{\phi_{\max}}$  können die Elutionsvolumina zu Porenvolumina  $V_{p,i}$  reduziert werden. Durch Division durch das Gesamtporenvolumen  $V_p = V_{\phi_{\min}} - V_{\phi_{\max}}$  gelangt man zu den Volumenprozenten  $\Delta V_p$ :

$$\Delta V_p [ \% ] = \frac{V_{p,i}}{V_p} \cdot 100 \quad ( 12 )$$

Eine andere Bezeichnung hierfür ist die Rückstandssumme RS. Man bezeichnet als Rückstandssumme RS eines gegebenen Porendurchmessers  $\phi_i$  den Anteil am gesamten Porenvolumen  $V_p$ , der von allen Poren mit größeren Durchmessern als  $\phi_i$  gebildet wird.

### 3.3. Eichsubstanzen für die Ausschluß-Chromatographie

In Tabelle 4 sind die Daten der verwendeten Polystyrolstandards, die von der Firma Waters stammen, aufgeführt. Angegeben ist das gewichtsgemittelte Molekulargewicht  $\bar{M}_w$ , da bei dem Eichverfahren das Molekulargewicht der Probe als "Masse" behandelt wird. Die Polydispersität PD, d.h. das Verhältnis des gewichtsgemittelten und zahlengemittelten Molekulargewichts  $\bar{M}_n$ , ist nach Werkangaben annähernd 1.

Tabelle 4: Molekulargewicht und Größe der Polystyrolstandards

Molekulargewicht $\bar{M}_w$	Gestreckte Länge in Å
600	-
2100	49,5
4000	86
10000	240
20800	500
36000	841
111000	2707
200000	4780
498000	11000
867000	20200
2610000	56097
3700000	67000

Nach VOLLMERT /90/ liegen lineare Polymere in Lösungsmitteln als statistische Knäuel von ellipsoidartiger Gestalt vor. Die räumliche Form des Knäuels ist durch Rotation und Schlingeln der Polymerkette bedingt und bei gegebenem Lösungsmittel statistisch eindeutig durch den Polymerisationsgrad, d.h. durch die Kettenlänge bestimmt. Die Dichte des Knäuels beschreibt das Kuhnsche Wurzelgesetz:

$$\rho_{\text{Knäuel}} = k_p \cdot M^{-0,5} \quad (13)$$

Verknüpft man den Zusammenhang zwischen Volumen und Durchmesser einer Kugel, so gelangt man zu folgender Beziehung zwischen Knäuelvolumen und Durchmesser:

$$v = \frac{M}{\rho} = \frac{M}{k_p \cdot M^{-0,5}} \sim d^3$$

Daraus folgt:  $M \sim d^2$  (14)

Verschiedene Autoren / 91-102/ korrigieren diese Ableitung, indem sie den Temperatureinfluß und die Wechselwirkung zwischen Polymer und Lösungsmittel berücksichtigen und gelangen so zu der allgemeinen Gleichung:

$$M = k \cdot \phi^a \quad (15)$$

Darin ist  $\phi$  der Ausschluß-Porendurchmesser. Die Konstante  $a$  liegt zwischen 1,67 und 2,00 und ist bei konstanter Temperatur viskositäts- und lösungsmittelabhängig. Experimentell wird sie durch Auftragen von  $M$  gegen  $\phi$  als Achsenabschnitt ermittelt.

Die Porenmeßmethode setzt voraus, daß die Molekülgröße (Ausschlußwert  $\phi$ ) der Polystyrolstandards bekannt ist. Diese Untersuchungen wurden von der Firma Merck mit Kieselgelen gemacht, die ihrerseits mit den klassischen Meßmethoden Stickstoffadsorption und Quecksilberporosimetrie geeicht worden waren. Das Ergebnis der Untersuchungen ließ sich zu folgenden Beziehungen zwischen Molekulargewicht und Ausschluß-Porendurchmesser zusammenfassen / 85 /:

$$\bar{M}_w = 2,25 \cdot \phi^{1,7} \quad (16)$$

$$\phi = 0,62 \cdot \bar{M}_w^{0,588} \quad (17)$$

Untersuchungen von Polystyrollösungen / 92 / mittels Lichtstreuung und polymerstatistischer Betrachtungen ergaben, daß die gleiche Beziehung auch für den Zusammenhang von Molekulargewicht und Knäueldurchmesser gilt, und zwar mit dem selben Zahlenwert des Exponenten, jedoch einem größeren Faktor als 2,25 (in Formel 16 ).

Der Vergleich der ausschlußchromatographischen Messungen mit der direkten Bestimmung des Knäueldurchmessers ergibt, daß ungehindertes Eindringen in die Poren dann möglich ist, wenn deren Durchmesser 2,5 mal so groß ist wie der des Rotationsknäuels.

CANTOW und JOHNSON / 103 / stellten fest, daß der Faktor 2 oder größer sein sollte. VERHOFF und SYLVESTER / 104 / bestimmten den Wert zu 2,5 und aus Meßwerten an einem porösem Glas / 105, 106 / folgt ein Faktor von 2-2,5.

Das anfänglich mit den Polystyrolstandards auf den Mesoporenbereich begrenzte Meßverfahren wurde von HALASZ und Mitarbeitern / 107, 108 / mittels Phenylaliphaten als zusätzliche Standardsubstanzen auf den mikroporösen Bereich ausgedehnt. Damit steht jetzt ein einfaches und schnelles Verfahren zur Verfügung, um den gesamten Porenbereich mittels Ausschluß-Chromatographie zu untersuchen. Die Phenylaliphaten wurden ausgewählt, weil sie - wie die Polystyrole - UV-aktiv sind und aus Methylenchlorid nicht an Kieselgel bzw. Aktivtonerde adsorbiert werden. Diesen Standards wurde die ausgestreckte Kettenlänge als Ausschlußwert zugeordnet.

In Tabelle 5 sind die für die Messung der Porenverteilung mit Ausschluß-Chromatographie verwendeten Standardsubstanzen mit ihren Molekulargewichten und den Ausschlußwerten zusammengestellt.

Tabelle 5: Eingesetzte Standardsubstanzen

Standardsubstanz	Molekulargewicht	Ausschlußwert $\phi$ [Å]
Benzol	78	7,4
Ethylbenzol (2-Ph)	106	8,5
Butylbenzol (4-Ph)	134	10,9
Biphenyl	154	11,8
Hexylbenzol (6-Ph)	162	13,4
Octylbenzol (8-Ph)	190	15,9
Terphenyl	230	16,1
Dodecylbenzol(12-Ph)	246	20,8
PST I	2100	55,9
PST II	4000	81,6
PST III	10000	140
PST IV	20800	215
PST V	36000	297
PST VI	111000	576
PST VII	200000	815
PST VIII	498000	1400
PST IX	867000	1930
PST X	2610000	3700
PST XI	3700000	4530

PST = Polystyrolstandard

#### 3.4. Überprüfung der Randbedingungen der ausschlußchromatographischen Porenuntersuchung

Die Voraussetzung, daß das Elutionsvolumen eines Standards bei vorgegebener Kolonnengeometrie und Porenstruktur des zu untersuchenden Feststoffs nur eine Funktion der Molekülgröße ist, ist dann erfüllt, wenn folgende Randbedingungen erfüllt sind:

- eine Adsorption der Probesubstanz an der Oberfläche des Festkörpers muß ausgeschlossen sein,
- es existiert ein reversibles "quasi" Verteilungsgleichgewicht zwischen der Konzentration des Probemoleküls im bewegten Eluenten (Zwischenkornvolumen) und der Konzentration des in den Poren stehenden Eluenten. Der Verteilungskoeffizient zwischen den beiden Phasen ist 1,
- dieses Verteilungsgleichgewicht stellt sich momentan ein,
- die Probeaufgabe darf nicht zu groß gewählt werden damit die Säule nicht überlastet ist; die Zahl der theoretischen Böden muß groß genug sein,
- die Molekulargewichtsverteilung der einzelnen Probemoleküle muß ausreichend monodispers sein,
- der Feststoff darf sich bei der Messung nicht verformen.

Wenn diese Randbedingungen erfüllt sind, muß folgendes gegeben sein bzw. eingehalten werden:

- die Elutionsvolumina der Standardsubstanzen müssen unabhängig vom Eluenten sein,
- Arbeitstemperatur und Fließgeschwindigkeit des Eluenten sollen konstant sein; die Probeaufgabe soll momentan geschehen,
- der eluierte Peak soll näherungsweise einer Gauss-Verteilung entsprechen.

Die Überprüfung der Nicht-Adsorbierbarkeit der Standardsubstanzen an Aktivtonerde wurde so durchgeführt, daß Benzol und Polystyrol XI, d.h. die den Porenmeßbereich begrenzenden Standards, in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und THF gelöst untersucht wurden (0,5%-ige Lösungen, Eluent=Lösungsmittel). Als Kolonnenfüllmaterial wurde Compalox mit dem Korngrößenbereich 50-100  $\mu\text{m}$  verwendet. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Wie die geringen prozentualen Unterschiede zwischen den Elutionsvolumina in unterschiedlichen Lösungsmitteln zeigen, kann eine Adsorption der Probemoleküle ausgeschlossen werden.

Tabelle 6: Retentionszeiten und Elutionsvolumina von Benzol und PST XI mit verschiedenen Lösungsmitteln

Standard	Lösungsmittel/ Eluent	F [ $\mu\text{l}/\text{sec}$ ]	Rt [sec]	V [ $\mu\text{l}$ ]	$\Delta V$ [%]
Benzol	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	4,605	578	2661,8	0,28
Benzol	THF	3,864	687	2654,3	
PST XI	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	4,352	337	1466,6	0,02
PST XI	THF	3,631	404	1466,9	

Säule: 25 x 0,4 cm

Abbildung 5 zeigt, daß der Elutionspeak die Form einer Gauss-Verteilung hat, d.h. Peakasymmetrie oder Tailing aufgrund einer schlecht gepackten Säule sind nicht vorhanden.

Damit ist das Verfahren der umgekehrten Ausschluß-Chromatographie geeignet, als Meßmethode für die Porenverteilung von Aktivtonerde eingesetzt zu werden.

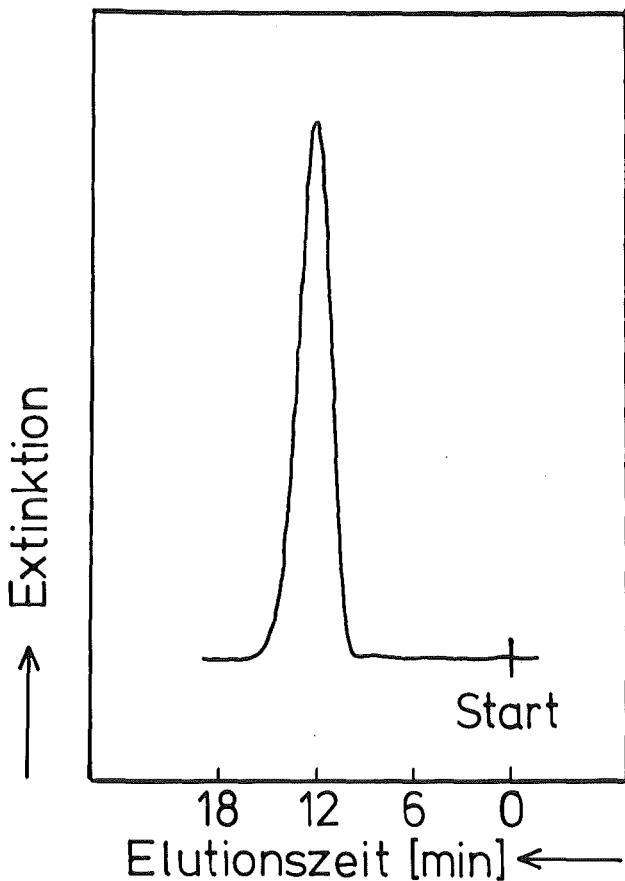


Abbildung 5:

Elutionspeak von Ethylbenzol  
 Füllmaterial: Compalox  
 (50-100  $\mu\text{m}$ )  
 Säule: 25 x 0,4 cm  
 Detektor: 254 nm  
 Elutionsmittel:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20bar)  
 Rt= 721 sec  
 F= 3,6  $\mu\text{l}/\text{sec}$

### 3.5. Graphische Darstellung der Porenverteilung

Bei der graphischen Darstellung von  $V_p$  [%] gegen die Ausschlußwerte bzw. Poreneingangsdurchmesser  $\phi$  [Å] gelangt man zu einer Treppenkurve. Jeder Punkt dieser Verteilungssummenkurve gibt an, wieviel Prozent der Poren größer sind als der auf der Abszisse zugehörige Ausschlußwert.

Verbindet man die einzelnen Meßpunkte, so gelangt man zu einer Näherung der integralen Verteilungskurve (Abbildung 6). Durch diese Auftragsweise kann man aber keine Aussage darüber machen, wieviel Prozent des Gesamtporenvolumens einem bestimmten Porendurchmesser zuzuordnen sind.

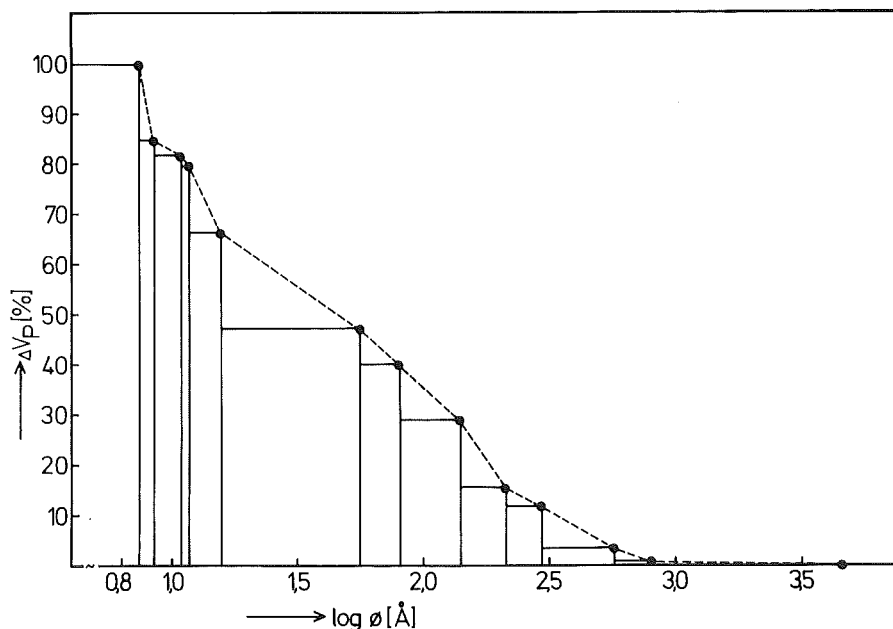


Abbildung 6: Integrale Verteilungskurve (Rückstandssummenkurve)

von Merck aktiv neutral

Korngröße: 50-100  $\mu\text{m}$

Spez.Oberfläche: 78,6  $\text{m}^2/\text{g}$

Säule: 25 x 0,4 cm

Eluent:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Druck: 50  $\text{bar}^2$

UV-Detektor: 254 nm

Um ein solches aussagekräftigeres Bild der Porenvolumenhäufigkeit zu erhalten, werden nicht die einzelnen Porenvolumina  $V_{p,i}$ , sondern die jeweiligen Volumenunterschiede  $\Delta V_i$  in Prozenten als Ordinatenwerte aufgetragen. Dazu wird eine Normierung durchgeführt, indem man alle  $\Delta V$ -Werte durch das Gesamtporenvolumen dividiert:

$$\Delta V_i [\%] = \frac{\Delta V_i [\mu l]}{V_p [\mu l]} \cdot 100 [\%] \quad (18)$$

Bezüglich der Abszissenwerte ist zu beachten, daß alle zwischen zwei Ausschlußwerten liegenden Porendurchmesser mit gleicher Wahrscheinlichkeit auftreten. Man muß deshalb den  $\Delta V_i$ -Werten ein mittleres  $\bar{\phi}_i$  zuordnen:

$$\bar{\phi}_i = \sqrt{\phi_{i-1} \cdot \phi_i} \quad (19)$$

Diese Differenzverteilungskurven werden im weiteren zur Beschreibung der Porenverteilung der Aktivtonerden benutzt.

Mit Hilfe der Differenzverteilungskurven kann man zwar den oder die häufigsten Porendurchmesserwert(e) angeben, es ist aber nicht möglich, den mittleren Porendurchmesser zu bestimmen. Dazu trägt man die Rückstandssummenwerte  $\Delta V_p [\%]$  in ein Wahrscheinlichkeitsnetz gegen den Logarithmus der Porenausschlußwerte auf. Bei einer "sauberen" logarithmischen Normalverteilungskurve müßten die Meßpunkte auf einer Geraden liegen; da das selten der Fall ist, versucht man den Punkten eine Gerade anzunähern. Diese Verteilung entspricht der Form einer Gauß'schen Glockenkurve mit der Gleichung:

$$-\frac{dV}{d \log \phi} = \frac{100}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\log \phi - \log \bar{\phi}_M)^2}{2 \sigma^2}\right) \quad (20)$$

Die Kurve wird eindeutig durch die Parameter  $\sigma$  und  $\bar{\phi}_M$  gekennzeichnet, wobei  $\bar{\phi}_M$  die Lage der Kurve im Koordinatensystem sowie den mittleren Porendurchmesser festlegt. Der Parameter  $\sigma$  (Standardabweichung) bestimmt die Gestalt der Kurve und ist ein Maß für die Verteilungsbreite. Die Standardabweichung ist definiert als  $\sigma = 1/2 (\log \phi_2 - \log \phi_1)$ , wobei  $\phi_2$  dem Wert  $V_2 = 15,9\%$  und  $\phi_1$  dem Wert  $V_1 = 84,1\%$  zugeordnet sind.



Beim Auftragen in einem Wahrscheinlichkeitsnetz ergeben die Schnittpunkte der Geraden mit den Parallelen zur Abszisse, die die Ordinate bei 50% bzw. 84,1 und 15,9% schneiden, die jeweiligen Werte des mittleren Porendurchmessers und deren Standardabweichung.

Ist aus der Differenzverteilungskurve zu ersehen, daß mehrere Maxima vorhanden sind, so kann man versuchen, jedes Maximum als eine selbständige Verteilung zu betrachten und in ein Verteilungsnetz einzutragen. In den meisten Fällen allerdings hat man nur wenige Meßpunkte für eine Verteilung vorliegen, so daß die Genauigkeit bei der Bestimmung der einzelnen mittleren (charakteristischen) Porendurchmesser darunter leidet.

#### 4. Untersuchung der Porenstruktur technischer Aktivtonerden

=====

Für die Versuche wurden die in Tabelle 7 aufgeführten Aktivtonerden eingesetzt. Die Merck-Oxide sind für chromatographische Trennungen in organischer Phase bestimmt, die anderen Oxide für den technischen Einsatz, z.B. als Trockenmittel oder in der Wasserreinigung (Compalox, SES 300).

Tabelle 7: Technische Oxide und ihre spezifischen Oberflächen

Oxid	Gemessene spezifische Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]
Merck aktiv neutral	78,6
Merck 90 sauer	95,7
GX (Martinswerk)	123,1
Compalox	141,5
CTG 100	148,4
CTG 200	158,5
SES 300	243,0

##### 4.1. Beispiel einer vollständigen ausschlußchromatographischen Porenverteilungsmessung

Die gesamten Daten der Untersuchung einer Aktivtonerde sind in Tabelle 8 zusammengestellt. Als unmittelbare Meßdaten erhält man die Retentionszeit  $R_t$  und den Elutionsmittelfluß  $F$ . Der Ausschlußdurchmesser  $\phi$  ist eine Materialkonstante der betreffenden Eichsubstanz. Als Porendurchmesser  $\bar{\phi}$  ist jeweils das geometrische Mittel der beiden benachbarten Ausschlußdurchmesser angegeben. Die Porenvolumensummenkurven wurden wie zuvor beschrieben berechnet. Für diese Berechnungen wurde ein Programm für den HP-41C geschrieben, das im Anhang aufgelistet ist.

Tabelle 8: Beispiel einer Meßwertetabelle

Oxid: Compalox Spez.Oberfläche: 141,5m<sup>2</sup>/g Säule: 25x0,4cm LM: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> p=26bar Detektor: 254nm  
Oxidmenge: 4,1108g

Standard	$\phi$ [Å]	Rt [sec]	F [µl/sec]	V [µl]	$\Delta V_p$ [%]	$\bar{\phi}$ [Å]	$\log \bar{\phi}$ [Å]	$\Delta V$ [µl]	$\Delta V$ [%]
Benzol	7,4	578	4,605	2661,8	100,0				
2-Ph	8,5	654	4,000	2616,0	96,2	7,93	0,90	45,8	3,83
4-Ph	10,9	708	3,667	2596,0	94,5	9,63	0,98	20,0	1,67
Biphenyl	11,8	621	4,113	2554,1	91,0	11,34	1,05	41,9	3,51
6-Ph	13,4	647	3,889	2516,1	87,8	12,57	1,10	38,0	3,18
8-Ph	15,9	696	3,594	2501,2	86,6	14,60	1,16	14,9	1,25
12-Ph	20,8	696	3,529	2456,5	82,8	18,19	1,26	44,7	3,74
PST I	55,9	522	3,841	2004,8	45,0	34,10	1,53	451,7	37,79
PST II	81,6	501	3,875	1941,4	39,7	67,54	1,83	63,4	5,30
PST III	140,0	484	3,875	1875,5	34,2	106,88	2,03	65,9	5,51
PST IV	215,0	462	3,792	1751,8	23,9	173,49	2,24	123,7	10,35
PST V	297,0	454	3,715	1686,7	18,4	252,70	2,40	65,1	5,45
PST VI	576,0	437	3,750	1638,8	14,4	413,61	2,62	47,9	4,01
PST VIII	1400,0	430	3,770	1621,0	12,9	898,00	2,95	17,8	1,49
PST IX	1930,0	429	3,750	1608,8	11,9	1643,78	3,22	12,2	1,02
PST X	3700,0	410	3,846	1576,9	9,2	2672,26	3,43	31,9	2,67
PST XI	4530,0	337	4,352	1466,6	0	4094,02	3,61	110,3	9,23

- $\phi$  = Ausschlußwert eines polymeren Standards  
 Rt = Retentionszeit  
 F = Eluentenfluß  
 V = Elutionsvolumen  
 $V_p$  = Porenvolumen  
 $\bar{\phi}$  = Geometrische Mitte der Ausschlußwerte zweier in der Eichserie aufeinanderfolgender Standards  
 $\Delta V$  = Gesamtporenvolumenanteil

In Abbildung 7 sind die Summenkurven für die verschiedenen Aktiv-tonerden dargestellt. Ferner sind die Grenzen der Porenbereiche als senkrechte Linien eingezeichnet.  
Aus der Form der Kurven, insbesondere dem Auftreten von Wendepunkten, kann man qualitative Rückschlüsse auf die Porenverteilung ziehen.

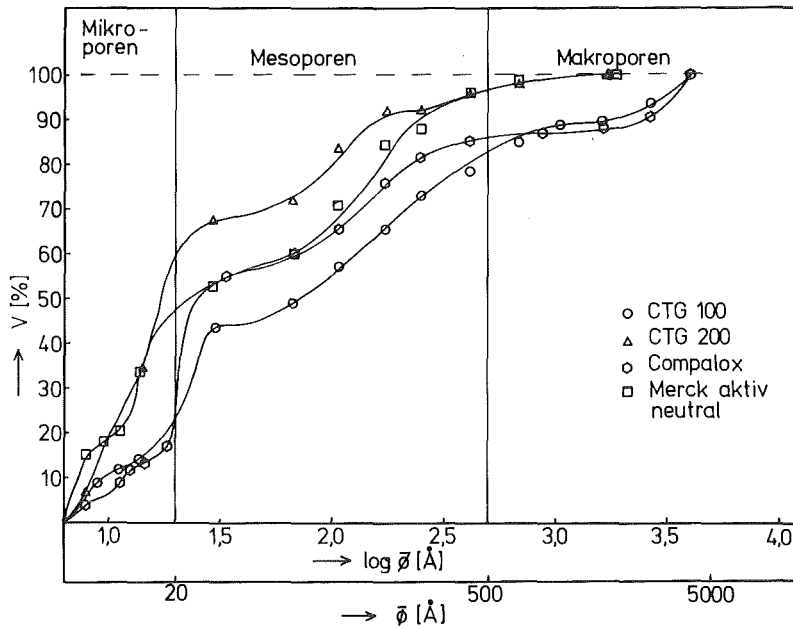


Abbildung 7: Porenvolumen-Summenkurven der technischen Aktivtonerden

Analog wie bei der Titrationskurve einer Säure, zeigt das Auftreten mehrerer Wendepunkte das Vorhandensein von mehreren Porengrößebereichen an, deren jeder einen charakteristischen mittleren Porendurchmesser hat. Man erkennt, daß das bei allen vier Aktivtonerden der Fall ist, wobei im Bereich der Mikroporen und im Bereich der Mesoporen jeweils mindestens eine Porengruppe liegt.

Die weitere Analyse der Porenverteilung folgt im übernächsten Abschnitt, da zunächst gezeigt werden soll, wie die Ergebnisse der Ausschluß-Chromatographie mit den Ergebnissen der bisher üblichen Untersuchungsmethoden übereinstimmen.

#### 4.2. Vergleich der Ausschluß-Chromatographie mit der Kombination Stickstoffadsorption/Quecksilberporosimetrie

Für diesen Vergleich wurden Untersuchungen von HEPP / 109 / an Compalox herangezogen. Der Vergleich der Summenkurven in Abbildung 8 zeigt, daß beide Methoden gut übereinstimmende Ergebnisse liefern. Die größten Differenzen bestehen im Mesoporenbereich, sie machen jedoch weniger als 10% der Porenvolumensummen aus und sind auf den Bereich 50-200 Å beschränkt. Die Prozentanteile der drei Porenbereiche sind bei beiden Meßmethoden fast identisch.

Die Untersuchung bestätigt also die Vergleichbarkeit der Ergebnisse der Ausschluß-Chromatographie-Methode mit den Ergebnissen der Kombination Stickstoffadsorption/Quecksilberporosimetrie.

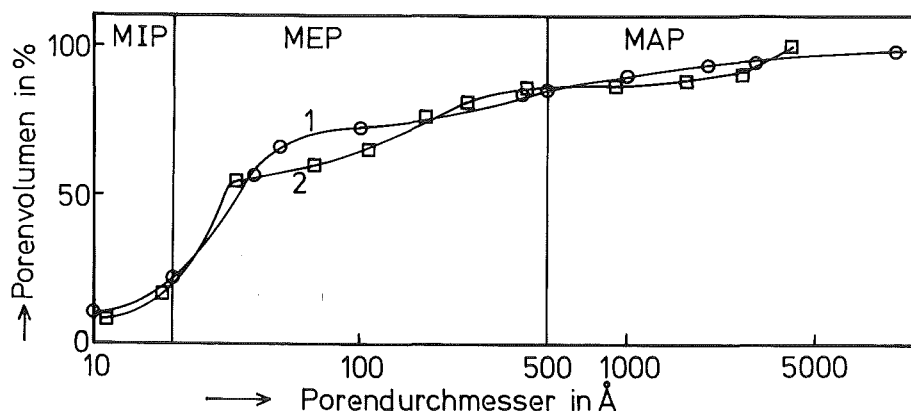


Abbildung 8: Vergleich der Summenkurven für Compalox  
1=Messung durch N<sub>2</sub>-Adsorption und Hg-Porosimetrie  
2=Messung durch Ausschlußchromatographie

#### 4.3. Anteile der Mikro-, Meso- und Makroporen am Gesamtporenvolumen

Die bei den Grenzen der Porengrößenbereiche abgelesenen relativen Porenvolumina sind in Tabelle 9 zusammengestellt. In allen Fällen außer bei CTG 200 machen die Mesoporen über 50% des ganzen Porenvolumens aus. Mit den Daten von Tabelle 8 kann man errechnen, daß das Makroporenvolumen des Compalox ca.  $0,18 \text{ cm}^3/\text{g}$  beträgt.

Die Oxide unterscheiden sich hinsichtlich des Volumanteils der Mikroporen, der von 22,5% bei Compalox bis zu 58% bei CTG 200 reicht.

Tabelle 9: Anteile der Mikro-, Meso- und Makroporen am Gesamtporenvolumen bei technischen Aktivtonerden

Aktivtonerde	S [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	MIP [%]	MEP [%]	MAP [%]
Merck aktiv n.	78,6	46,5	50,5	3,0
Merck 90 sauer	95,7	32,0	65,0	3,0
GX	123,1	23,0	72,0	5,0
Compalox	141,5	22,5	63,0	14,5
CTG 100	148,5	22,5	60,0	17,5
CTG 200	158,5	58,0	39,0	3,0
SES 300	243,0	25,0	59,0	16,0

CTG 200 unterscheidet sich in bezug auf die Porenverteilung erheblich von den anderen Oxiden, es hat insbesondere einen sehr niedrigen Makro- und Mesoporenanteil. Grundmaterial dieser Aktivtonerde ist Chi- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , das sich anscheinend in der Hohlräumstruktur deutlich von den Gamma- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Modifikationen unterscheidet. Der hohe Anteil sehr kleiner Poren läßt das CTG 200 wenig geeignet für die Adsorption höhermolekularer Stoffe erscheinen.

Trägt man die Porenanteile gegen die entsprechenden spezifischen Oberflächen auf, so gelangt man zu den in Abbildung 9 gezeigten Kurven. Hierbei wurde das Oxid CTG 200 nicht mit aufgenommen. Als hervorstechendes Merkmal erkennt man in Abbildung 9 ein Maximum des Mesoporenanteils bei den Aktivtonerden mit einer BET-Oberfläche um  $150 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Der Makroporenanteil nimmt zwischen 100 und 150 m<sup>2</sup>/g von ungefähr 3% auf fast 20% zu. Ein hoher Anteil der Mesoporen am Gesamtporenvolumen ist wegen deren Zugänglichkeit auch für große organische Moleküle in der Abwasserbehandlung günstig. In bezug auf die Sorptionskapazität ist eine große innere Oberfläche günstig. Hinsichtlich dieser beiden Merkmale erscheint SES 300 als die "beste" Aktivtonerde.

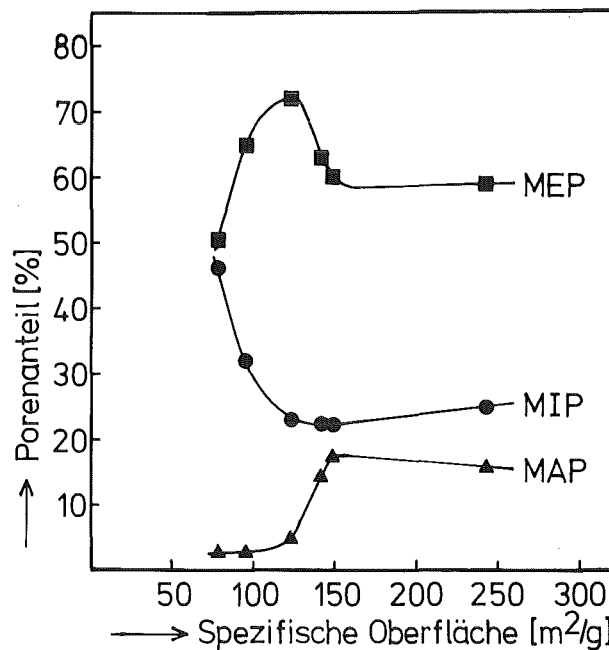


Abbildung 9: Abhängigkeit der prozentualen Anteile an Mikroporen (MIP), Mesoporen (MEP) und Makroporen (MAP) von der spezifischen Oberfläche

#### 4.4. Differentielle Porenvolumenverteilung

Ein sehr anschauliches Bild über die Verteilung der Porendurchmesser der Oxide liefert die Differenz-Verteilungskurve. Auf der Ordinate werden die berechneten  $\Delta V$ -Werte in Prozent angegeben; auf der Abszisse die mittleren Porendurchmesser in logarithmischer Teilung. Abbildung 10 und 11 zeigen die Meßergebnisse der technischen Aktivtonerden in dieser Darstellungsform.

Besonders auffällig ist, daß alle untersuchten technischen Aktivtonerden ein Maximum des Porenvolumens bei einem Porendurchmesser von  $\bar{\phi} = 32 \text{ \AA}$  aufweisen. Ein weiteres, schwächer ausgeprägtes Maximum liegt bei  $\bar{\phi} = 100\text{-}150 \text{ \AA}$ . Im Bereich der Mikroporen ist ein Maximum bei ca.  $15 \text{ \AA}$  andeutungsweise vorhanden, insbesondere bei GX und CTG 100. Die besonderen Verhältnisse bei CTG 200 scheinen darin begründet zu sein, daß hier ein hoher Anteil von Poren mit ca.  $15 \text{ \AA}$  vorliegt.

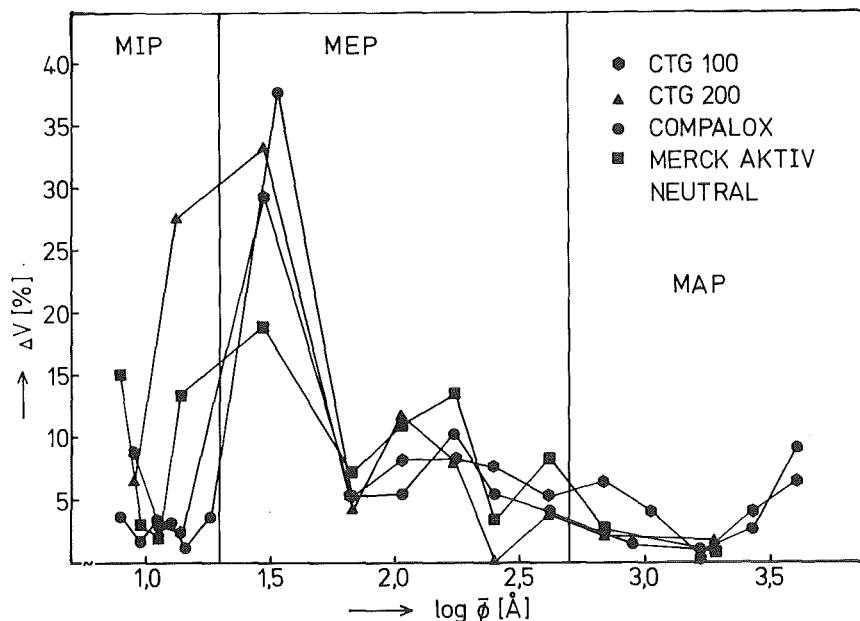


Abbildung 10: Differenz-Verteilungskurven der technischen Aktivtonerden CTG 100, CTG 200, Compalox und Merck aktiv neutral



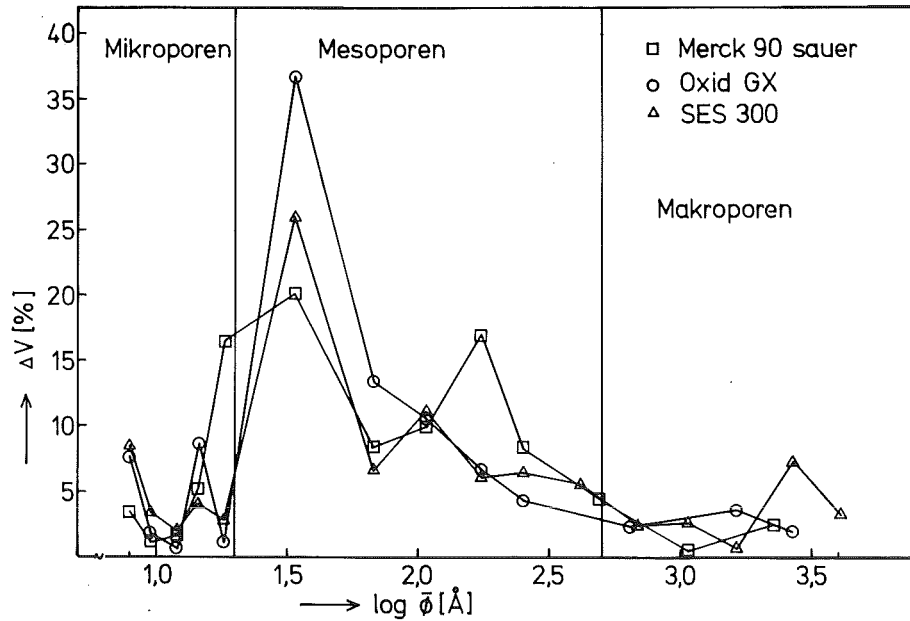
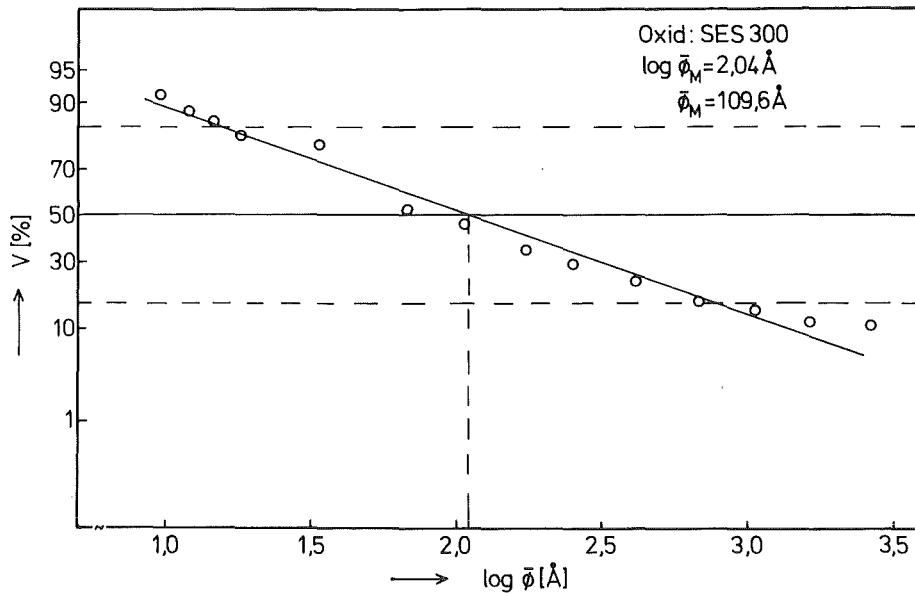


Abbildung 11: Differenz-Verteilungskurven der technischen Aktivtonerden Merck 90 sauer, GX und SES 300

#### 4.5. Mittlerer Porendurchmesser $\bar{\phi}_M$

Eine Möglichkeit zur Beschreibung der Porendimension ist die Angabe des "mittleren Porendurchmessers". Um diesen zu bestimmen, werden die Partialporenvoluminasummen in einem Wahrscheinlichkeitsnetz gegen den Logarithmus der Porendurchmesser aufgetragen. Den Meßpunkten wird eine Gerade angenähert, wobei der Schnittpunkt mit der 50%-Parallele zur Abszisse den Logarithmus des mittleren Porendurchmessers  $\bar{\phi}_M$  in Å-Einheiten ergibt.

Abbildung 12 zeigt diese Auswertung am Beispiel der Daten der Aktivtonerde SES 300. Hier ist die Annäherung an eine Gerade recht gut; der Regressionskoeffizient beträgt 0,960. Das liegt daran, daß - wie aus der Differenz-Verteilungskurve ersichtlich ist - nur ein ausgeprägtes Maximum vorliegt. In diesem Fall ist der mittlere Porendurchmesser eine physikalisch realisierte Größe. Wenn dagegen mehrere Maxima vorliegen, kann die Summenkurve höchstens zufällig und auch dann nur angenähert eine Gerade sein.



**Abbildung 12:** Ermittlung des mittleren Porendurchmessers  $\bar{\phi}_M$  durch Auftragen des Porenvolumens  $V$  gegen den Logarithmus des Porendurchmessers im Wahrscheinlichkeitsnetz

In Tabelle 10 sind die so ermittelten mittleren Porendurchmesser mit den linearen Regressionskoeffizienten  $R$  aufgeführt. Man erkennt, daß der Regressionskoeffizient in jedem Fall größer als 0,83 ist, also die Linearität noch recht gut ist. Die Betrachtung der Durchmesserwerte ergibt jedoch, daß in den meisten Fällen eine wenig aussagekräftige Zahl herauskommt; nämlich Durchmesser, die offenkundig keinem wirklich bedeutsamen Porenbereich entsprechen.

Der Befund, daß alle untersuchten Aktivtonerden ein Porenvolumenmaximum bei  $\bar{\phi} = 32 \text{ \AA}$  aufweisen, spiegelt sich z.B. in den  $\bar{\phi}_M$ -Werten nicht wieder. Für die Beurteilung, ob eine Aktivtonerde als Adsorptionsmittel für nieder- oder hochmolekulare Substanzen besser geeignet ist, eignet sich  $\bar{\phi}_M$  wenig.

Tabelle 10: Mittlere Porendurchmesser der technischen Aktivtonerden

Aktivtonerde	S [m <sup>2</sup> /g]	$\bar{\phi}_M$ [Å]	R
Merck aktiv neutral	78,6	61,6	0,994
Merck 90 sauer	95,7	89,1	0,981
GX	123,1	67,6	0,896
Compalox	141,5	131,8	0,913
CTG 100	148,4	154,9	0,963
CTG 200	158,5	30,2	0,834
SES 300	243,0	109,6	0,960

Der mittlere Porendurchmesser ist jedoch, wie Abbildung 13 zeigt, nicht ganz ohne Informationswert, da eine Beziehung zu bestehen scheint zwischen  $\bar{\phi}_M$  und der spezifischen Oberfläche S. Es liegen nämlich alle vergleichbaren Aktivtonerden in einem  $\bar{\phi}_M/S$  - Diagramm auf oder in der Nähe einer Geraden, wogegen die durch eine besondere Struktur ausgezeichneten Aktivtonerden SES 300 und CTG 200 weit ab davon liegen. Möglicherweise liegen sie auf einer zweiten Geraden, die für diesen Strukturtyp charakteristisch ist. Die Lage im  $\bar{\phi}_M/S$  - Diagramm kann daher zur Charakterisierung von Aktivtonerdetypen herangezogen werden.

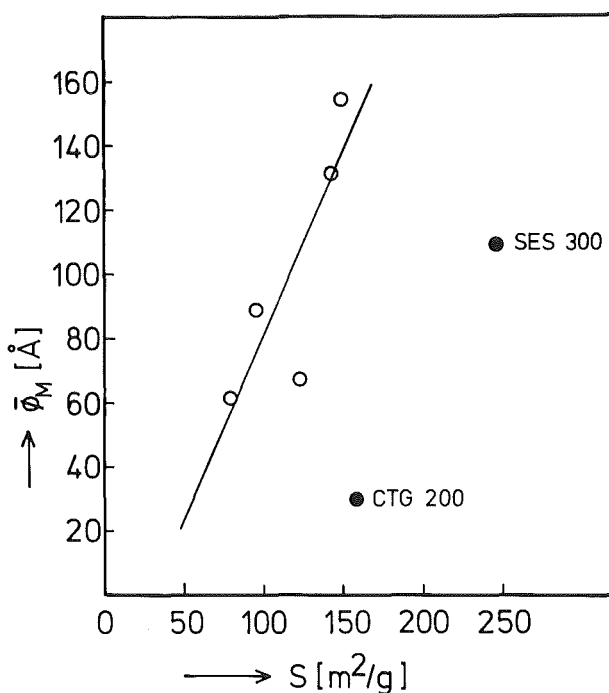


Abbildung 13:

Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche S vom mittleren Porendurchmesser  $\bar{\phi}_M$  bei technischen Aktivtonerden

#### 4.6. Charakteristische Porendurchmesser $\phi_{Mi}$

Wenn mehrere Porenvolumenmaxima vorliegen, sollte sich für jedes Maximum ein eigener mittlerer Durchmesser angeben lassen, der diese Porengröße beschreibt. Dieser wird im folgenden als charakteristischer Durchmesser  $\phi_{Mi}$  bezeichnet, wobei  $i$  die Nummer des betreffenden Porenvolumenmaximum ist.

Die Ermittlung der  $\phi_{Mi}$  erfolgt im Prinzip analog der von  $\bar{\phi}_M$ , jedoch indem nur die Partialporenvolumensummen des betreffenden Bereichs verwendet werden. Die Bereichsgrenzen müssen aufgrund der Differenzverteilungskurven festgelegt werden, wobei eine gewisse Willkürlichkeit nicht vermeidbar ist. Eine weitere Schwierigkeit besteht darin, daß in den Bereichen oft zu wenig Meßwerte des Ausschlußvolumens  $V$  vorliegen. Dies wurde derart umgangen, daß aus einem Diagramm Porenvolumen/ $\phi$  Zwischenwerte auf einer durch die Meßpunkte gelegten Kurve abgelesen wurden.

Das Verfahren, bei dem jeweils 7 Werte von  $V$  abgelesen wurden, ist in Abbildung 14 dargestellt. Abbildung 15 zeigt die Auswertung, d.h. die sich ergebenden Geraden im Wahrscheinlichkeitsdiagramm.

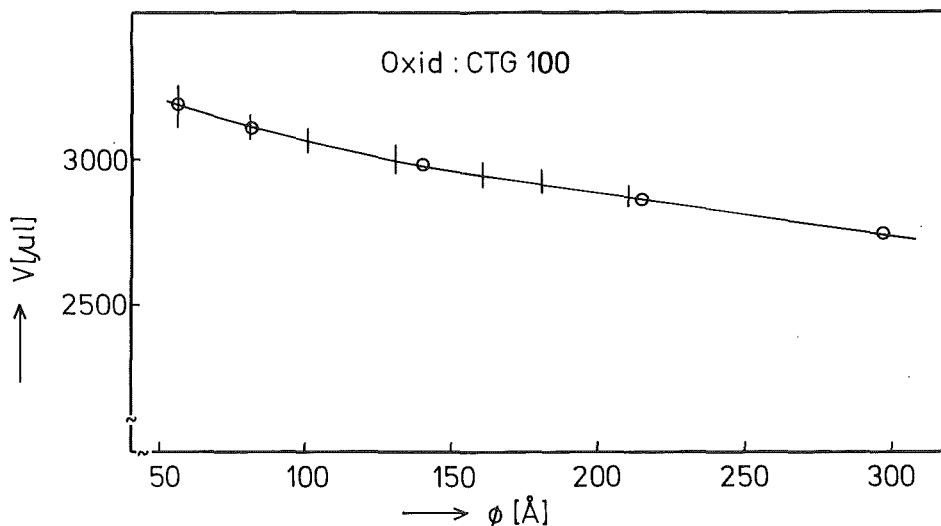


Abbildung 14: Abhängigkeit des Elutionsvolumens  $V$  vom Porendurchmesser  $\phi$

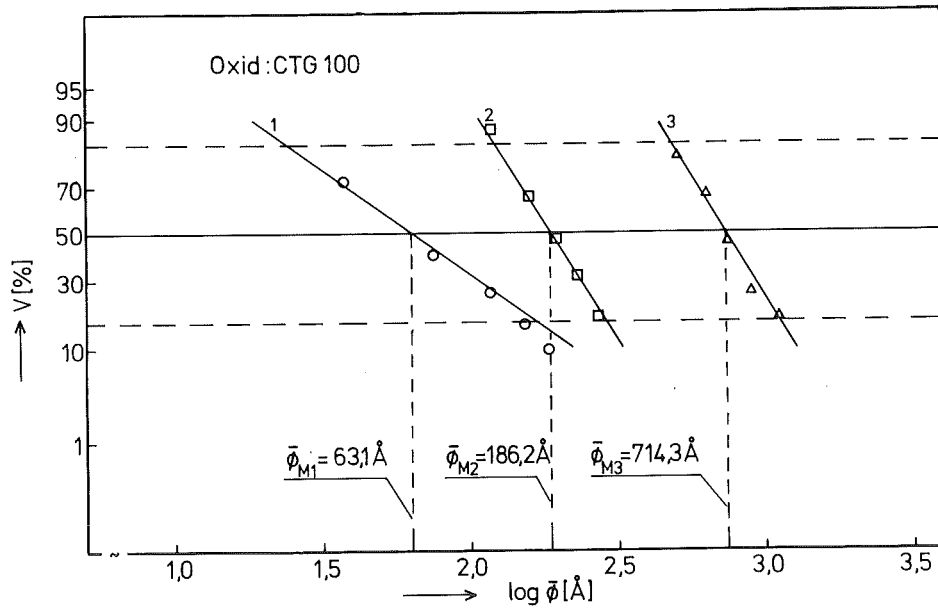


Abbildung 15: Bestimmung der charakteristischen Porendurchmesser für CTG 100

Die so erhaltenen charakteristischen Porendurchmesser sind in Tabelle 11 zusammengestellt. Für drei der untersuchten Oxide erhält man drei und für die restlichen Aktivtonerden zwei charakteristische Porendurchmesser, wobei die einzelnen Porendurchmesser aber nicht als gleichwertig anzusehen sind. Der kleinste Wert hat immer den größten Anteil am Gesamtporenvolumen und liegt für jede Substanz am Anfang des Mesoporenbereichs. Der zweite charakteristische Porendurchmesser liegt ebenfalls im Mesoporenbereich zwischen 112 und 204 Å.

Tabelle 11: Charakteristische Porendurchmesser der technischen Oxide

Aktivtonerde	S [m <sup>2</sup> /g]	$\phi_{Mi}$ [Å]
Merck aktiv neutral	78,6	28,2
		138,1
		473,1
Merck 90 sauer	95,7	31,6
		190,6
Compalox	141,5	42,7
		204,2
CTG 100	148,5	63,1
		188,4
		714,3
CTG 200	158,5	21,9
		125,9
SES 300	243,0	41,7
		112,2
		3235,9

Der dritte Durchmesser liegt bei Merck aktiv neutral - dem Oxid mit der kleinsten spezifischen Oberfläche - mit 473 Å noch im Bereich der Mesoporen, während sich mit steigender spezifischer Oberfläche die Werte ins Makroporenggebiet verschieben und mit 3236 Å beim SES 300 am größten ist.

Das so erhaltene Bild der Porenstruktur ist wesentlich differenzierter als die Differenz-Verteilungskurven der Porenvolumina oder der mittlere Porendurchmesser. Es ist insbesondere in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung aus Adsorptionsmessungen. Das große Mesoporendurchmesser aufweisende CTG 100 zeigt besonders gute Adsorptionseigenschaften für hochmolekulare organische Stoffe / 6 /.

#### 4.7. Porosität und spezifisches Porenvolumen

Die Berechnung der Porositäten erfolgte nach den in Abschnitt 3.2. angegebenen Gleichungen. Das spezifische Porenvolumen  $V_{p,sp}$  läßt sich so bestimmen, daß man das Gesamtporenvolumen  $V_p = V_{\phi_{min}} - V_{\phi_{max}}$  durch die Masse  $m$  des Oxids dividiert, mit der man die Säule gepackt hat.

$$V_{p,sp} \left[ \frac{\mu l}{g} \right] = \frac{V_p}{m} \quad ( 21 )$$

Die Volumina der leeren Trennsäule waren:

- Säulenlänge 25 cm  
Säulendurchmesser 0,4 cm  $V_k = 3141,6 \mu l$
- Säulenlänge 50 cm  
Säulendurchmesser 0,4 cm  $V_k = 6283,2 \mu l$

Die Porenporosität  $\epsilon_p$ , d.h. der Anteil des Porenvolumens am Gesamtvolumen der Säule, weist Werte zwischen 0,20 und 0,38 auf. Da sich  $\epsilon_p$  auf das Volumen der leeren Säule bezieht und nicht auf den Anteil am gesamten Feststoffvolumen, ist es sinnvoller, den Lückenbruchteil  $\psi$  ("void fraction") als "Porosität" zu bezeichnen.  $\psi$  ist mit 85% bei Merck aktiv neutral am größten und mit 38% bei CTG 100 am kleinsten.

Tabelle 12: Porositäten und spezifische Porenvolumina der technischen Aktivtonerden

Aktivtonerde	$\epsilon_T$	$\epsilon_0$	$\epsilon_p$	$\psi$ [%]	$V_{p,sp}$ [ $\mu\text{l/g}$ ]	$S$ [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]
Merck aktiv n.	0,94	0,59	0,35	85	366,3	78,6
Merck 90 s.	0,90	0,65	0,25	71	234,1	95,7
GX	0,88	0,63	0,25	66	227,5	123,1
Compalox	0,85	0,47	0,38	72	290,7	141,5
CTG 100	0,61	0,37	0,24	38	214,3	148,5
CTG 200	0,80	0,60	0,20	50	163,3	158,5
SES 300	0,64	0,34	0,30	45	291,5	243,0

Merck aktiv neutral besitzt eine spezifische Oberfläche, die im Vergleich zu CTG 100 und SES 300 nur 1/2 bzw. 1/3 so groß ist, es weist aber eine etwa doppelt so große Porosität auf, d.h. die Porenwände der höherporösen Aktivtonerde müssen dünner sein als die der Oxide CTG 100 und SES 300 oder letztere besitzen einen größeren Anteil an geschlossenen Poren (Poren 3. Ordnung), die mit dieser Meßmethode nicht erfaßt werden.

## 5. Untersuchung von Bayerit, Hydrargillit und Böhmit

Die Untersuchung dieser Vorprodukte der Aktivtonerden hatten den Zweck, die möglichen Ausgangsstoffe der eigenen Aktivtoneredarstellungen zu charakterisieren, und zwar die kristallographisch reinen Verbindungen. Sie wurden freundlicherweise von der Firma Martinswerk zur Verfügung gestellt.

### 5.1. Porenstruktur

Die Untersuchung der drei Hydroxide ergab die spezifischen Oberflächen 27,8 , 4,7 und 48,5 m<sup>2</sup>/g und die in Abbildung 16 gezeigten Differenz-Porenverteilungskurven. Die drei bei niedrigen Temperaturen behandelten Verbindungen weisen den größten Anteil der Poren im Bereich der Mesoporen auf. Im Vergleich zu den anderen untersuchten Aktivtonerden weisen die Maxima einen weit höheren Porendurchmesser auf und zwar in der Mitte des Mesoporenbereichs bei 180 Å.

Die Böhmitkurve liegt bis zum Wert  $\log \bar{\phi} = 2,5$  über der Bayeritkurve, um dann aber im Makroporenbereich sehr niedrige Prozentzahlen zu erreichen, ganz im Gegensatz zu Bayerit, bei dem noch 22% der Poren größer als 2670 Å sind. Die Hydrargillitkurve gleicht mehr der Bayerit-Porenverteilung; die beiden Hydroxide gleichen sich also nicht nur in bezug auf die chemische Formel, sondern auch hinsichtlich der Porenstruktur.

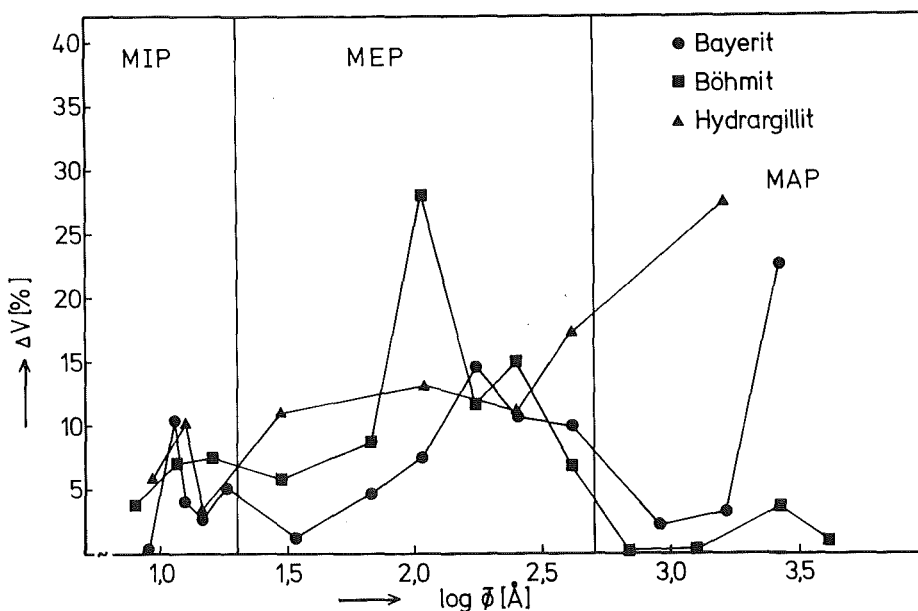


Abbildung 16: Differenz-Verteilungskurven von Bayerit, Böhmit und Hydrargillit



Die Daten zur Porenstruktur sind in Tabelle 13 zusammengestellt.

Tabelle 13: Charakteristische Werte des Porengefüges für Bayerit, Böhmit und Hydrargillit

Aktivtonerde	S [m <sup>2</sup> /g]	ε <sub>T</sub>	ε <sub>0</sub>	ε <sub>p</sub>	ψ [%]	V <sub>p,sp</sub> [μl/g]	MIP [%]	MEP [%]	MAP [%]	$\bar{\phi}_M$ [Å]
Bayerit	27,8	0,60	0,48	0,17	23	107,2	23	49	28	269,1
Hydrargillit	4,7	0,48	0,45	0,03	5	20,9	26	53	21	327,3
Böhmit	48,5	0,67	0,48	0,19	37	196,7	21	74	5	112,2

Wie bereits FRICKE und JOCKERS / 110 / durch Auswertung von Benzoldampfisothermen feststellten, ist die Böhmit-Modifikation poröser als Bayerit und Hydrargillit. Nach den Messungen der Porendurchmesser - Verteilung mit Ausschluß-Chromatographie weist Böhmit einen Lückenbruchteil von 37%, Bayerit einen von 23% und Hydrargillit ein ψ von 5% auf, wobei die Prozentwerte erheblich unter den der höheraktivierten Oxide liegen, bei denen sich das vollständige Porengefüge erst ausbildet.

Das spezifische Porenvolumen liegt für Bayerit und Hydrargillit ebenfalls deutlich unter den in Tabelle 12 aufgeführten Volumina der technischen Aktivtonerden. Der mittlere Porendurchmesser kann mit 269,1 für Bayerit, mit 327,3 für Hydrargillit und 112,2 Å für Böhmit angegeben werden.

## 5.2. IR-Spektroskopie

Die IR-Spektroskopie bietet neben der Röntgenanalyse die Möglichkeit Aktivtonerden zu untersuchen; dabei beruht die Charakterisierung der einzelnen Aluminiumoxidformen durch Schwingungsspektren auf dem Vorhandensein der Hydroxylgruppe.

Wie PERI / 18 / mit einer hochauflösenden IR-Apparatur zeigen konnte, liegen bei einem γ-Oxid 5 verschiedene Hydroxylbanden vor. Je nach Anzahl der Nachbarschaftssauerstoffatome ordnete er den 5 Banden 5 isoliert liegende OH-Ionen zu.

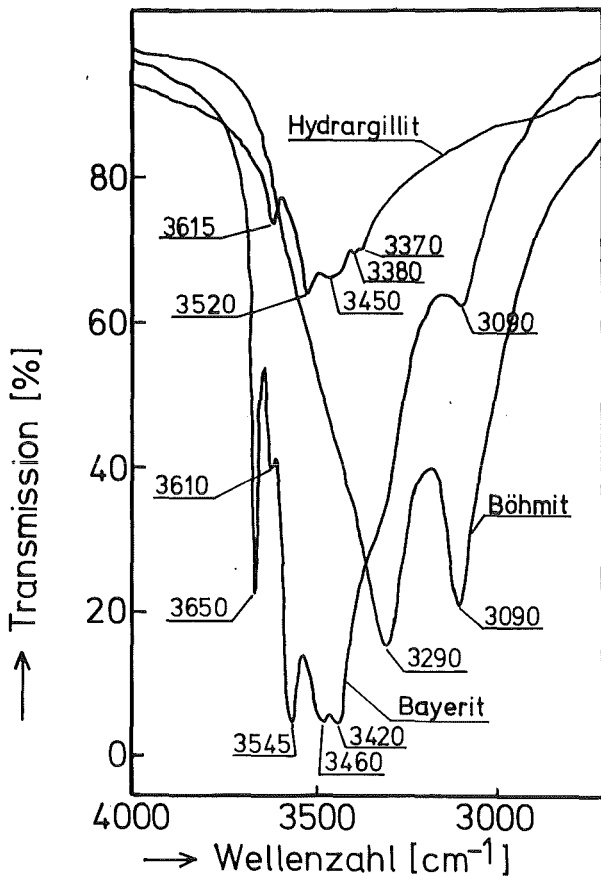


Abbildung 17:  
Schwingungsspektren von  
Bayerit, Böhmit und  
Hydrargillit

FREDERICKSON / 111 / konnte die reinen Hydroxide und Oxidhydroxide mit der IR-Spektroskopie unterscheiden und somit auch die jeweiligen Anteile in verschiedenen Bauxiterzen nachweisen.

Da die Peaks der OH-Deformationsschwingung im Bereich von  $950-1150 \text{ cm}^{-1}$  sehr breit sind, wurden bei der Messung nur die Banden der Valenzschwingung zwischen  $3000 \text{ und } 3700 \text{ cm}^{-1}$  berücksichtigt und zur Unterscheidung der Aktivtonerden herangezogen.

Zur Messung wurden jeweils 3 mg Oxid mit 300 mg wasserfreiem KBr in einem Achatmörser gut vermischt und die Mischung mit einer hydraulischen Presse mit einem maximalen Druck von  $250 \text{ kg/cm}^2 = 2,45 \cdot 10^4 \text{ kPa}$  zu einer Pille geformt und schwingungsspektroskopisch untersucht.

Abbildung 17 zeigt den Verlauf der Spektren im Bereich  $3000-4000 \text{ cm}^{-1}$ . Böhmit weist 2 ausgeprägte Banden bei  $3090 \text{ und } 3290 \text{ cm}^{-1}$  auf, was auf eine starke Wasserstoffbrückenbindung zurückzuführen ist, denn je stärker eine H-Brücke ist, um so länger ist die OH-Bindung und um so tiefer liegt die Schwingungsfrequenz.

Von den Hydroxidformen Bayerit und Hydrargillit zeigt nur Bayerit eine schwache Bande bei  $3090\text{ cm}^{-1}$ , d.h. bei diesen Modifikationen ist die Wasserstoffbrückenbindung schwächer als beim Böhmit.

Die IR-Spektroskopie erlaubt nur eine Unterscheidung zwischen den bei  $200^{\circ}\text{C}$  getrockneten Aktivtonerden zu treffen. Höher aktivierte Oxide weisen nur eine breite Bande im Bereich  $3000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  auf, so daß diese Methode bei den selbst hergestellten Oxiden nicht zur Identifizierung der Produkte herangezogen werden konnte.

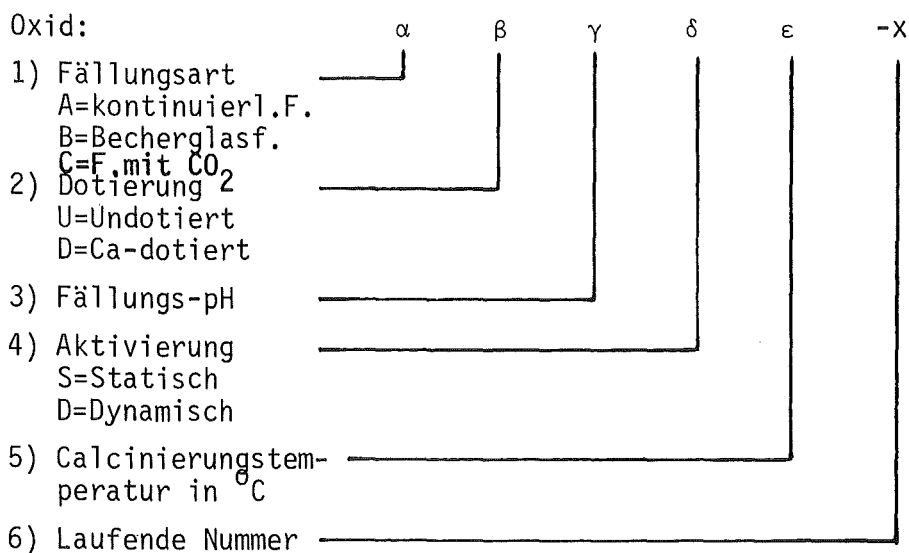
## 6. Herstellung von Laboroxiden

=====

### 6.1. Bezeichnung der selbst hergestellten Aluminiumhydroxide und Aktivtonerden (Laboroxide)

Zur leichteren Unterscheidung von den technischen Aktivtonerden werden die selbst hergestellten Präparate als Laboroxide bezeichnet.

Um eine schnelle Identifikation zu gewährleisten, wird für diese Produkte folgendes Identifizierungsschema verwendet:



Ein in der Fällungsapparatur bei pH 10 hergestelltes undotiertes und bei 900°C dynamisch aktiviertes Laboroxid hat dann die Bezeichnung AU10D900-x, wobei x die laufende Nummer bedeutet.

### 6.2. Herstellung der Aluminiumhydroxide

#### - Fällung mit NH<sub>3</sub> im Becherglas

Die Aluminiumnitratlösung (ca. 100 g Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9 H<sub>2</sub>O im Liter) wurde in einem 3 l Becherglas vorgegeben und unter intensiver Durchmischung mit einem Flügelrührer die Hydroxide ausgefällt, indem der pH-Wert mittels konzentriertem Ammoniak auf den gewünschten Wert gebracht wurde.

Zur Dotierung wurde die jeweilige Menge an Ca als  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  der Aluminiumnitratlösung zugesetzt, um so eine Mitfällung zu ermöglichen. Nach 4-stündigem Rühren wurde der Niederschlag über Nacht absitzengelassen, abgenutscht oder abzentrifugiert und nach mehrmaligem Waschen mit bidestilliertem Wasser 24 Stunden bei  $200^\circ\text{C}$  im Ofen getrocknet.

Bei diesem Vorgehen ist zwar der End-pH der Fällung einstellbar, ein Teil des Hydroxides fällt jedoch schon bei niedrigerem pH nach Zugabe eines Teils des erforderlichen Ammoniak aus.

- kontinuierlich arbeitende Fällungsapparatur

Um Hydroxide unter konstanten und reproduzierbaren Bedingungen herstellen zu können, wurde die in Abbildung 18 schematisch dargestellte Fällungsapparatur verwendet, die es ermöglicht, den pH-Wert während des Fällvorgangs zu überwachen und zu regeln.

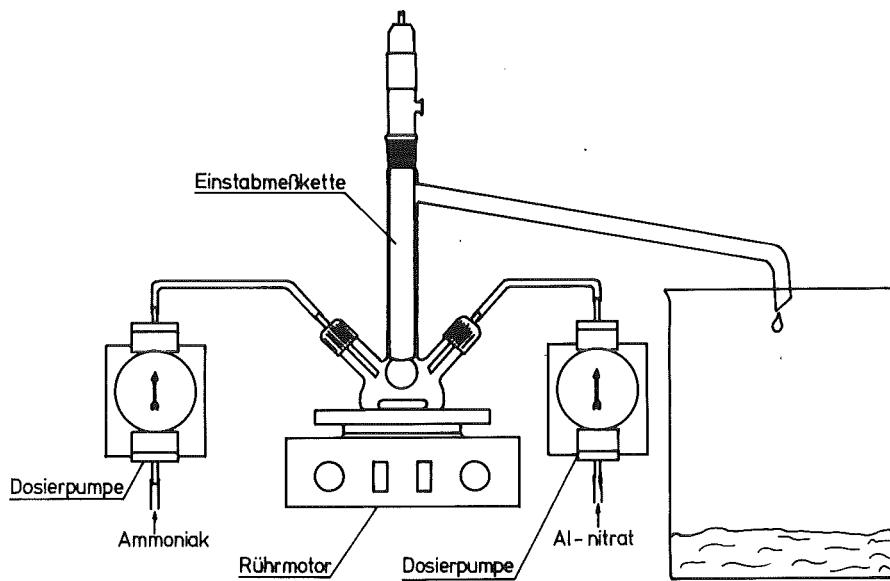


Abbildung 18: Kontinuierlich arbeitende Fällungsapparatur zur Herstellung von Al-Hydroxiden unter kontrollierten Bedingungen

In das 30 ml fassende Reaktionsgefäß werden mit zwei Pumpen die Ausgangslösungen Aluminiumnitrat, die bei Ca-Dotierung mit der entsprechenden Menge an Calciumnitrat versetzt ist, und Ammoniak aus den 2 l Stehkolben durch geeignete Wahl von Hubfrequenz und Hubhöhe mit 0,4 l/h eingespeist (mittlere Fällzeit: 4,5 min.).

Ein Magnetrührer sorgt für eine schnelle Durchmischung der Reaktionspartner, die Messung des pH-Werts erfolgt mit einer Einstabmeßkette. Ein elektronischer 3-Punktregler hält den gewünschten pH mit einer Schwankungsbreite von  $\pm 0,1$  pH-Einheiten ein; wenn der pH im Reaktionsgefäß um 0,1 unter den eingestellten Wert fällt, wird automatisch Ammoniak zudosiert. Das gebildete Hydroxid wird über ein schräg angesetztes Rohr kontinuierlich ausgetragen und in einem 2 l Becherglas aufgefangen. Nach Beendigung der Fällung wird der Niederschlag im Becherglas 24 h stehengelassen. Diese Alterungszeit soll Feststoffumwandlungen kurzer Zeitkonstante zum Abschluß bringen. Nach HOFFMANN / 44 / erhält man so eine Aktivtonerde mit maximaler spezifischer Oberfläche. Nach der Alterung wird das Fällungsprodukt abgenutscht, mehrere Male mit je 100 ml bidestilliertem Wasser gewaschen und 24 h bei 200°C getrocknet.

Die Aluminiumnitratlösung wird durch Auflösen von 100 g  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  in 1 l  $\text{H}_2\text{O}_{\text{bidest.}}$  hergestellt, was einer 5%-igen Lösung entspricht. Die Menge des Dotierungsmittels wird auf das entstehende  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bezogen und als  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  eingewogen und gelöst. Die vorgelegte Ammoniaklösung muß je nach Fällungs-pH verschiedene Konzentrationen haben. Für pH 8 wird konzentrierter wässriger Ammoniak im Verhältnis 1:5 mit  $\text{H}_2\text{O}_{\text{bidest.}}$  verdünnt, bei pH 9 ist im Verhältnis 1:3 zu verdünnen, während bei pH 10 und 11 konzentrierte Ammoniaklösung verwendet wird.

Um das optimale Vorgehen bei der Alterung der Hydroxide festzulegen, wurden die Hydroxide unmittelbar nach dem Fällern ca. 4 Stunden gerührt bzw. nicht gerührt und dann gleichartig bei 200°C getrocknet und bei 600°C aktiviert. Wie Tabelle 14 zeigt, erzielt man durch das Rühren z.T. erheblich größere spezifische Oberflächen. Der Effekt ist bei Fällungs-pH 8 besonders groß. Daher wurde einheitlich nach dem Fällern die gesammelten Suspensionen 4 Stunden lang gerührt. Der unterschiedliche Einfluß des Rührens bei unterschiedlichem pH mag mit dem primären Kristallisationszustand der Hydroxide zusammenhängen. Die bei pH 8 gefällten Hydroxide sind sehr voluminös und schleimig, also zumindest nach dem äußeren Anschein Gele. Dagegen fallen bei pH 11 sehr dichte, sich schnell absetzende und körnig aussehende Hydroxide an, die einen mehr kristallinen Eindruck machen. Bei pH 11 ist überdies die Löslichkeit weit höher als bei pH 8, was eine günstige Voraussetzung für eine Rekristallisation in der Mutterlauge ist.

Tabelle 14: Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche vom Rühren

Fäll.-pH	Undot.Oxid nicht gerührt	Dot.Oxid nicht gerührt		Undot.Oxid gerührt	Dot.Oxid gerührt	
	S[m <sup>2</sup> /g]	S[m <sup>2</sup> /g]	Gew.% Ca	S[m <sup>2</sup> /g]	S[m <sup>2</sup> /g]	Gew.% Ca
8±0,1	151,5	157,8	0,45	174,4	208,2	0,46
9±0,1	154,5	181,2	1,00	170,0	206,7	0,59
10±0,1	128,3	198,9	0,60	161,4	221,2	0,22
11±0,1	131,5	215,3	0,46	136,4	246,2	0,16

- Fällung aus alkalischer Lösung mit CO<sub>2</sub>

In einem 5 l Becherglas wurden 74,4 g festes Na-Aluminat in 4 l H<sub>2</sub>O bidest. gelöst. Durch Einleiten von CO<sub>2</sub> durch eine Fritte wird der pH von anfänglich 12,5 auf den gewünschten Wert gebracht, wobei das Hydroxid ab pH 11,5 ausfällt, das mit einem Flügelrührer weitere 4 Stunden gerührt wird.

### 6.3. Aktivierung der Aluminiumhydroxide

Unter "Aktivierung" wird im folgenden die thermische Calcination der bei 200°C getrockneten Aluminiumhydroxide verstanden.

- statische Aktivierung

Die "statische" Aktivierung wurde in einem Glühofen vorgenommen, in dem die Hydroxide in Porzellanschalen eingesetzt wurden.

Der Ofen war mit einer Regelung für die stationäre Temperatur, die diese auf ±10°C konstant hielt, und einer Regelung der Aufheizgeschwindigkeit ausgerüstet. Beim Einbringen in den vorgeheizten Ofen kommen also die Präparate sehr schnell - wenige Minuten - auf die Aktivierungstemperatur. Unter Verwendung der Aufheizregelung kann ein sehr langsamer Temperaturanstieg - z.B. 0,7 °C/min - erreicht werden.

Nach dem Calcinieren wurden die dotierten Oxide mit 0,01 n HCl im Verhältnis Oxid : HCl wie 1 : 300 drei Stunden lang gerührt, um überschüssiges, d.h. nicht auf freie Gitterplätze eingebautes, sondern an der Oberfläche adsorbiertes Dotierungsreagenz zu lösen. Es wurde dann zweimal mit je 1 l H<sub>2</sub>O bidest. gewaschen, filtriert und bei 200°C im Trockenschrank vom restlichen Wasser befreit.

- Einfluß der Aufheizgeschwindigkeit bei statischer Aktivierung

Die Aufheizgeschwindigkeit konnte mit einem zwischen R=10 und R=90 verstellbaren Regler variiert werden (R ist die Abkürzung für Regler). Wie die Abbildungen 19 und 20 zeigen, wird die eingestellte Endtemperatur bei der niedersten Stellung in ungefähr 15 Stunden und in der höchsten Stellung in 50 Minuten erreicht (Endtemperatur: 600°C).

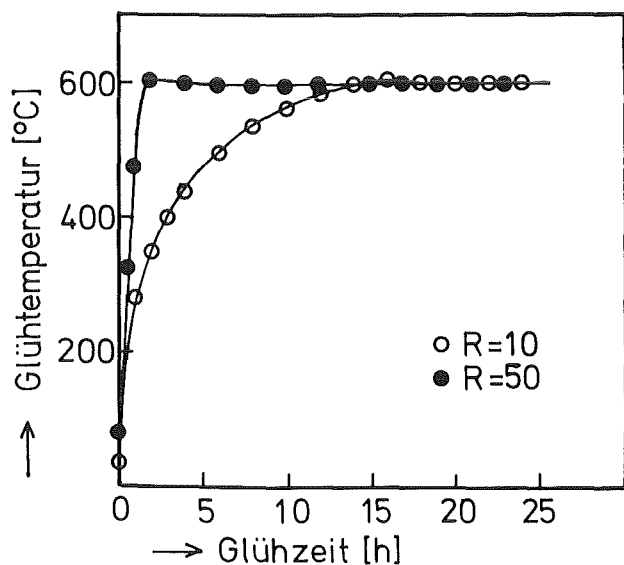


Abbildung 19:

Temperaturverlauf im Glühofen bei unterschiedlicher Stellung des Reglers R

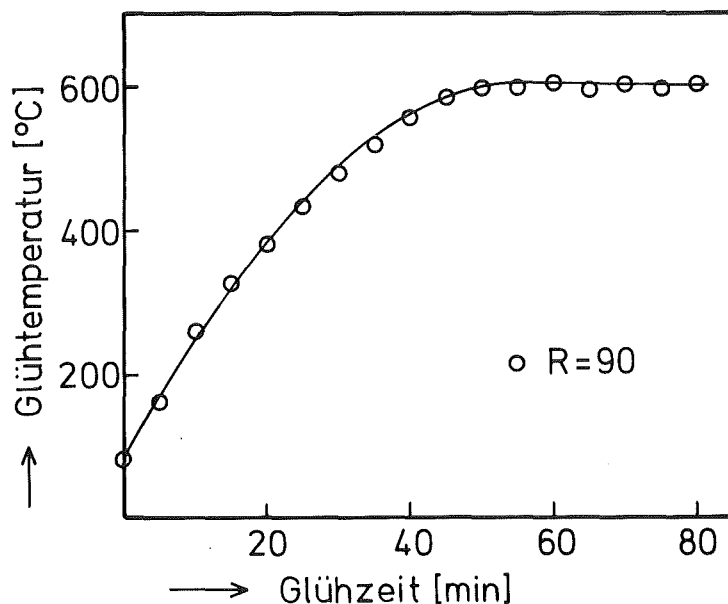


Abbildung 20:

Temperaturverlauf im Glühofen bei schnellstmöglicher Aufheizgeschwindigkeit

Weil auch bei der höchsten Reglereinstellung die Aktivierung nicht bei einer bestimmten Temperatur sondern in einem Temperaturbereich erfolgt, wurde der Einfluß der Aufheizgeschwindigkeit auf die spezifische Oberfläche näher untersucht. Die Ergebnisse zeigt Abbildung 21, wobei R=0 bedeutet, daß der Ofen beim Einbringen des Hydroxids die Endtemperatur 600°C schon erreicht hatte.

Es ergab sich, daß die Art der Aufheizung einen erheblichen Einfluß auf die spezifische Oberfläche hat - und daß sie bei allen untersuchten Aktivtonerdearten qualitativ gleiche Veränderungen zur Folge hat.



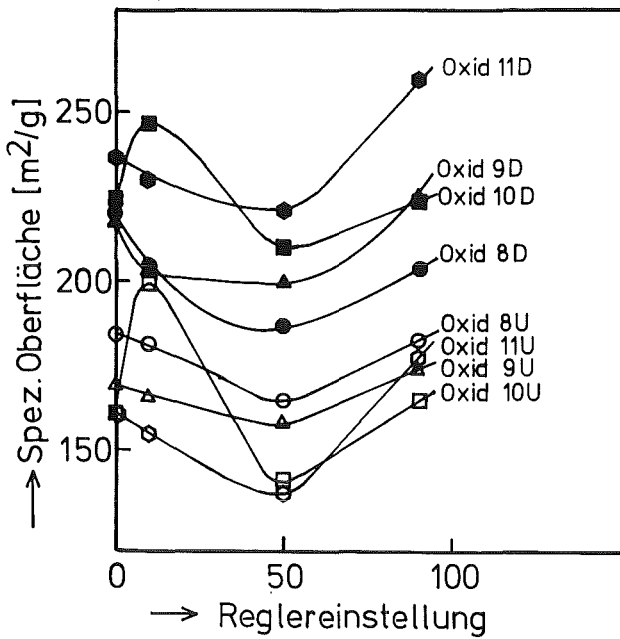


Abbildung 21:

Einfluß der Aufheizgeschwindigkeit auf die spezifische Oberfläche von Aktivtonerden (die Oxide sind durch den Fällungs-pH sowie die Angabe D=dotiert mit Ca bzw. U=undotiert gekennzeichnet; gesamte Heizzeit:24h)

Die spezifische Oberfläche hat bei Reglerstellung 50 ein Minimum. Bei dieser Aufheizgeschwindigkeit von 300 °C/h hat das Hydroxid offenbar nicht genügend Zeit, um die Abbaustufen mit einer angemessenen Geschwindigkeit zu durchlaufen, die gut ausgebildete Gitter gewährleistet.

Man kann aus Abbildung 21 ferner erkennen, daß die dotierten Aktivtonerden eine höhere spezifische Oberfläche haben als die undotierten und daß auch der Fällungs-pH einen erheblichen Einfluß hierauf hat.

- Einfluß der Luftfeuchte auf die spezifische Oberfläche

Gelegentliche Beobachtungen führten zu der Erkenntnis, daß die Luftfeuchte eine erhebliche Rolle bei der Aktivierung spielen sollte. Zwei bei pH 10 bzw. 9 hergestellte dotierte und bei 600°C aktivierte Oxide hatten nach dem Abkühlen im Exsikkator über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> spezifische Oberflächen von 295 bzw. 260 m<sup>2</sup>/g. Nach 18-stündigem Stehen an der Luft hatte die Oberfläche auf 210 bzw. 235 m<sup>2</sup>/g abgenommen. Trocknen für 24 Stunden über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ergab 240 bzw. 256 m<sup>2</sup>/g, d.h. keine völlige Reaktivierung. Trocknen über Kieselgel ergab 216 bzw. 240 m<sup>2</sup>/g. Durch Anlegen eines Vakuums von 20 Torr bei erhöhter Temperatur (150°C) fielen die spezifischen Oberflächen auf 190 bzw. 192 m<sup>2</sup>/g.

Daß der Wassergehalt der Luft einen erheblichen Einfluß auf die Qualität der Aktivtonerde hat, wurde bereits 1973 von MEHROTRA / 114 / berichtet, der fand, daß das 550<sup>0</sup>C-Calcinierungsprodukt aus einem Bayerit- Böhmitgemisch eine höhere spezifische Oberfläche erreicht, wenn man trockene Luft durch den Calcinierungsofen leitet (ohne Luftstrom 150 m<sup>2</sup>/g, mit Luftstrom 241 m<sup>2</sup>/g). RUSSELL und COCHRAN / 115 / berichteten 1958, daß die Aktivität von der Luftfeuchte bei der Calcination abhängt.

- Dynamische Aktivierung

Um auch bei der Aktivierung reproduzierbare und genau einstellbare Bedingungen zu erreichen, wurde der in Abbildung 22 dargestellte Versuchsaufbau benutzt, der die Calcination in einem trockenen Gasstrom erlaubt. Diese Technik wird als "dynamische" Aktivierung bezeichnet.

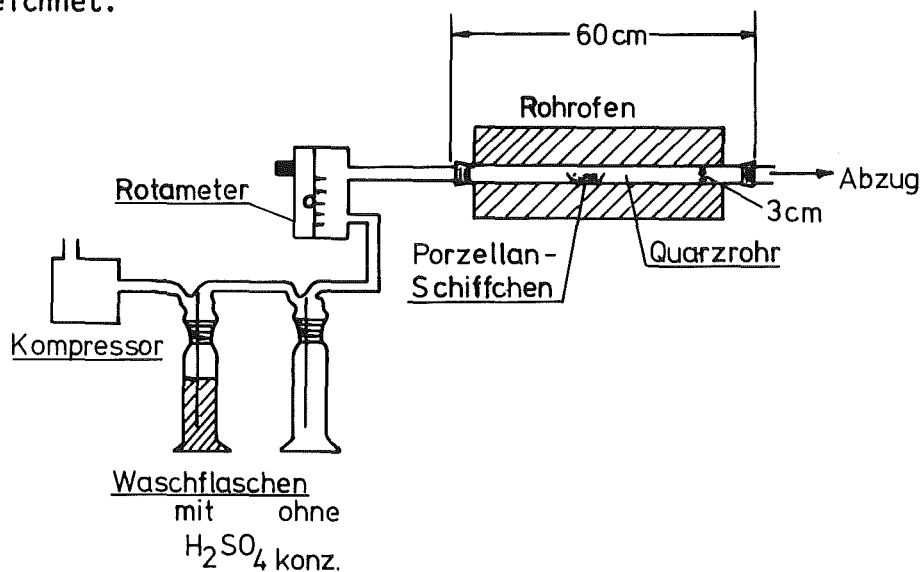


Abbildung 22: Versuchsaufbau zur dynamischen Aktivierung von Aktivtonerde

Das bei 200<sup>0</sup>C getrocknete Oxid wird mit einem Porzellanschiffchen in ein Quarzrohr der Länge 60 cm und einem Innendurchmesser von 3 cm eingebracht. Als Ofen wurde ein aufklappbarer Röhrenofen mit Temperaturregelung verwendet, der schnell die vorgegebene Glüh-temperatur von 600<sup>0</sup>C erreichte. Die aus einem Kompressor kommende

Luft wird durch eine Waschflasche geleitet, die 200 ml konzentrierte Schwefelsäure als Trocknungsreagenz enthielt. Hinter einer zweiten, leeren Waschflasche ist ein Durchflußmesser angebracht, mit dem die Durchflußmenge eingestellt werden konnte. Der maximale Durchfluß war 400 l/h. Das zum Teil stickoxidhaltige Gas wurde in einen Abzug geleitet.

Es war die Frage zu klären, ob durch den trockenen Luftgasstrom die Temperatur am Oxid erniedrigt wird und man so zu falschen Schlußfolgerungen über die Wirkung der dynamischen Aktivierung kommt. Dazu wurde nach Einstellung der Glühtemperatur auf 600°C die Oxidtemperatur direkt mit einem PtRh-Pt-Thermoelement bei unterschiedlichen Mengen an durchgeleiteter Luft bestimmt.

Wie Tabelle 15 zeigt, weichen die Temperaturen an der Oxidoberfläche bei Luftmengen bis 400 l/h nur geringfügig von der Ofentemperatur ab.

Tabelle 15: Oxidtemperatur bei verschiedenen Luftmengen und Ofentemperatur 600°C

Luftmenge [l/h]	Oxidtemperatur [°C]	$\Delta T$ [%]
0	610	1,6
100	600	0
200	600	0
300	600	0
400	590	1,7

Die mittels der dynamischen Aktivierung hergestellten Produkte wurden entweder sofort nach Entnahme aus dem Rohrofen oder nach dem Auswasch/Trocknungsprozess in einem Exsikkator, der  $P_2O_5$  enthielt, gebracht.

6.4. Übersicht der hergestellten Laboroxide

Die im Rahmen dieser Arbeit in größeren Mengen (> 10 g) hergestellten Laboroxide sind in Tabelle 16 zusammengestellt. Sie wurden im Lauf der Untersuchungen naturgemäß zu verschiedenen Zeiten und jeweils zu Untersuchungen bestimmter Fragestellungen produziert. Bei den nachstehend beschriebenen Auswertungen werden sie jedoch jeweils ohne Rücksicht auf ihr Herstellungsdatum herangezogen. Dies jedoch ohne immer alle Präparate zu berücksichtigen. Eine Serie von Becherglasoxiden, die nur in kleinen Mengen (ca. 2g) hergestellt wurden, ist in dieser Tabelle nicht aufgeführt; sie bildet das Datenmaterial zu den Diagrammen 24-26.

Tabelle 16: Spezifische Oberfläche und Ca-Gehalt der in größeren Mengen hergestellten Laboroxide

Fällungsart	Dotierung	pH	Aktivierung	Calciniertemperatur [°C]	x	Gew.% Ca	$m^2/g$
A	U	8	S	400	1	-	243,3
A	U	9	S	400	2	-	284,2
A	U	10	S	400	3	-	301,1
A	U	11	S	400	4	-	330,9
A	D	8	S	400	5	0,17	242,8
A	D	9	S	400	6	0,26	260,8
A	D	10	S	400	7	0,13	323,4
A	D	11	S	400	8	0,12	331,6
A	U	8	S	600	9	-	151,5
A	U	9	S	600	10	-	154,5
A	U	10	S	600	11	-	128,3
A	U	11	S	600	12	-	131,5
A	D	8	S	600	13	0,10	147,4
A	D	9	S	600	14	0,17	163,7
A	D	10	S	600	15	0,13	180,1
A	D	11	S	600	16	0,12	207,4
A	D	8	S	600	17	0,45	157,8
A	D	9	S	600	18	1,00	181,2
A	D	10	S	600	19	0,60	198,9
A	D	11	S	600	20	0,46	215,3
A	D	8	S	600	21	0,86	211,6
A	D	9	S	600	22	0,82	220,5
A	D	10	S	600	23	0,86	242,7
A	D	11	S	600	24	0,81	219,3
A	D	8	S	600	25	1,69	180,2
A	D	9	S	600	26	1,61	179,4
A	D	10	S	600	27	1,07	215,9
A	D	11	S	600	28	0,52	200,0

Fällungsart	Dotierung	pH	Aktivierung	Calciniertemperatur [°C]	x	Gew.% Ca	[m <sup>2</sup> /g]
A	U	8	S	600	29	-	219,4
A	U	9	S	600	30	-	209,6
A	U	10	S	600	31	-	196,9
A	U	11	S	600	32	-	183,7
A	U	8	D	600	33	-	276,9
A	U	9	D	600	34	-	330,1
A	U	10	D	600	35	-	333,4
A	U	11	D	600	36	-	422,3
A	D	8	S	600	37	0,30	157,1
A	D	8	S	600	38	0,47	152,5
A	D	8	S	600	39	0,82	179,7
A	D	8	S	600	40	1,21	169,0
A	D	8	D	600	41	0,25	189,5
A	D	8	D	600	42	0,37	233,1
A	D	8	D	600	43	0,80	223,5
A	D	8	D	600	44	1,15	233,2
A	D	9	S	600	45	0,36	199,3
A	D	9	S	600	46	0,66	163,8
A	D	9	S	600	47	1,30	193,4
A	D	9	S	600	48	1,77	171,1
A	D	9	D	600	49	0,25	215,7
A	D	9	D	600	50	0,46	241,9
A	D	9	D	600	51	1,28	251,2
A	D	9	D	600	52	1,93	241,6
A	D	10	S	600	53	0,30	220,9
A	D	10	S	600	54	0,55	161,5
A	D	10	S	600	55	1,50	180,4
A	D	10	S	600	56	1,75	192,5
A	D	10	D	600	57	0,23	243,7
A	D	10	D	600	58	0,49	278,4
A	D	10	D	600	59	0,65	271,2
A	D	10	D	600	60	1,93	244,3
A	D	11	S	600	61	0,28	208,7
A	D	11	S	600	62	0,32	152,3
A	D	11	S	600	63	1,60	169,4
A	D	11	S	600	64	2,30	174,9
A	D	11	D	600	65	0,14	306,1
A	D	11	D	600	66	0,41	298,6
A	D	11	D	600	67	1,44	288,2
A	D	11	D	600	68	2,20	269,0
B	U	10	S	400	69	-	388,3
B	D	10	S	400	70	1,55	364,5
B	U	10	S	600	71	-	154,5
B	D	10	S	600	72	1,20	187,7
B	U	10	S	900	73	-	70,3
B	D	10	S	900	74	0,34	80,7
B	U	11	D	600	75	-	350,0
B	D	11	D	600	76	0,75	217,0

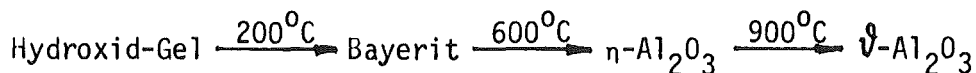
Fällungsart	Dotierung	pH	Aktivierung	Calciniertemperatur [ °C ]	x	Gew.% Ca	[m <sup>2</sup> S/g]
B	D	10	S	900	77	0,42	81,0
B	D	9	S	600	78	0,68	200,3
B	U	10	D	600	79	-	285,0
A	U	8	S	900	80	-	60,8
A	U	10	S	900	81	-	75,5
A	U	10	D	900	82	-	83,4
C	U	11	S	600	83	-	202,0
C	U	11	D	600	84	-	323,4
B	U	11	S	600	85	-	136,0
A	U	8	S	200	86	-	41,2
A	D	8	S	200	87	0,21	35,6
A	U	9	S	200	88	-	29,7
A	D	9	S	200	89	0,36	31,2
A	U	10	S	200	90	-	36,0
A	D	10	S	200	91	0,67	38,9
A	U	11	S	200	92	-	32,6
A	D	11	S	200	93	0,42	35,8
A	D	8	S	900	94	0,42	69,2
A	U	9	S	900	95	-	55,2
A	D	9	S	900	96	0,52	55,2
A	U	10	S	900	97	-	65,9
A	D	10	S	900	98	0,28	49,0
A	U	11	S	900	99	-	85,6
A	D	11	S	900	100	0,33	56,7
B	D	9	S	600	101	0,71	195,0

## 7. Kristallographische Identifikation der Laboroxide

=====

Mit diesen Untersuchungen sollte ermittelt werden, zu welcher Abbaureihe die in dieser Arbeit hergestellten Al-hydroxide und Aktivtonerden gehören. Dazu wurden bei konstant gehaltener Arbeitsweise Präparate mit Calcium im Fällungsansatz (ca. 1 Gew.% bezogen auf Al) und ohne Calcium hergestellt und röntgenographisch untersucht.

Die bei pH 8 in der Fällungsapparatur hergestellten und bei 200°C getrockneten Hydroxide erwiesen sich als röntgenamorph. Bei pH 9-11 entstehen Hydroxide, die ein gut auswertbares Röntgendiagramm ergeben und, wie die Daten in Tabelle 17 zeigen, sich eindeutig als Bayerit identifizieren lassen. Nach statischem Calcinieren bei 600°C ergaben die Präparate nur linien- und intensitätsarme Röntgendiagramme (Tabelle 18). Auswertbar waren je eine Linie bei  $d=1,4$ ,  $1,98$  und  $2,4 \text{ \AA}$ , die auch bei  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  auftreten. Aus dem Fehlen einer Doppellinie bei  $1,98 \text{ \AA}$  und dem Intensitätsverhältnis der Linien bei  $1,98$  und  $1,4 \text{ \AA}$  kann man schließen, daß alle bei 600°C hergestellten Aktivtonerden  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  und nicht  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sind / 55 /. Ein weiterer Beweis dafür ergibt sich aus den Röntgendiagrammen nach Erhitzen der Präparate auf 900°C, deren Linien eindeutig von  $\vartheta\text{-Al}_2\text{O}_3$  stammen, das, wie in Abschnitt 2 ausgeführt wurde, aus  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  entsteht. Die Laboroxide gehören unabhängig von der Art ihrer Herstellung und Aktivierung zur Haberschen Gamma-Reihe:



Die in der Literatur / 20,21 / berichtete Umwandlung des Bayerit in Hydrargillit durch Fremdionen tritt, wie die Röntgenuntersuchung zeigt, bei dem angewandten Herstellungsprozess nicht auf.

Tabelle 17: Röntgendaten der hergestellten Laborhydroxide

Fäll.-pH-Wert = 8		Fäll.-pH-Wert = 9		Fäll.-pH-Wert = 10		Fäll.-pH-Wert = 11		Vergleich	
Undot.Oxid	Dot.Oxid	Undot.Oxid	Dot.Oxid	Undot.Oxid	Dot.Oxid	Undot.Oxid	Dot.Oxid	Bayerit /55/	
d [Å] I/I <sub>0</sub>	d [Å] I/I <sub>0</sub>	d [Å] I/I <sub>0</sub>	d [Å] I/I <sub>0</sub>	d [Å] I/I <sub>0</sub>	d [Å] I/I <sub>0</sub>	d [Å] I/I <sub>0</sub>	d [Å] I/I <sub>0</sub>	d [Å] I/I <sub>0</sub>	
-	-	4,75 10	4,74 10	4,77 10	4,77 10	4,75 10	4,74 10	4,74	10
		4,40 8	4,39 7	4,40 7	4,42 8	4,40 7	4,38 8	4,37	8
		3,22 4	3,21 3	3,22 4	3,23 5	3,22 5	3,21 4	3,20	5
				2,71 1				2,71	1
				2,47 1				2,48	1
				2,36 1				2,37	1
		2,22 9	2,22 9	2,22 10	2,23 10	2,22 10	2,22 9	2,23	10
				2,16 1				2,18	1
				2,08 1				2,09	1
				1,99 1				1,99	1
		1,72 6	1,72 6	1,72 5	1,72 6	1,72 5	1,72 6	1,74	7
				1,65 1				1,67	1
				1,60 1	1,61 1			1,60	1
				1,56 1	1,56 1			1,57	1
			1,46 2	1,46 2	1,46 1			1,46	2
				1,39 1	1,39 1			1,40	2
S [m <sup>2</sup> /g]	41,2	35,6	29,7	31,2	36,0	38,9	32,6	35,8	
Gew.% Ca	0	0,21	0	0,36	0	0,67	0	0,42	
Nr.	86	87	88	89	90	91	92	93	



Tabelle 18: Röntgendaten der hergestellten Laboroxide

	Fäll.-pH-Wert = 8		Fäll.-pH-Wert = 9		Fäll.-pH-Wert = 10		Fäll.-pH-Wert = 11		Vergleich									
	Undot.Oxid		Dot.Oxid		Undot.Oxid		Dot.Oxid		n-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /55/									
	d [Å] I/I <sub>0</sub>	d [Å] I/I <sub>0</sub>	d [Å] I/I <sub>0</sub>	d [Å] I/I <sub>0</sub>	d [Å] I/I <sub>0</sub>	d [Å] I/I <sub>0</sub>	d [Å] I/I <sub>0</sub>	d [Å] I/I <sub>0</sub>	d [Å] I/I <sub>0</sub>	d [Å] I/I <sub>0</sub>								
T=600°C	2,42	4	2,43	3	2,43	4	2,43	3	2,41	4	2,42	5	2,41	4	2,40	6	2,40	6
	1,98	7	1,98	8	1,99	6	1,98	8	1,98	8	1,98	10	1,98	9	1,98	9	1,98	8
	1,40	10	1,40	10	1,40	10	1,40	10	1,40	10	1,40	9	1,40	10	1,40	10	1,40	10
S [m <sup>2</sup> /g] / Gew.%Ca	151,5 / 0		157,8 / 0,45		154,5 / 0		181,2 / 0,98		128,3 / 0		198,9 / 0,60		131,5 / 0		215,3 / 0,46		↓ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /55/	
Nr.	9		17		10		18		11		19		12		20			
T=900°C							2,90	1	2,87	5	2,87	7	2,87	6	2,87	7	2,84	8
					2,78	1	2,78	2	2,75	8	2,74	10	2,73	8	2,74	10	2,73	7
							2,59	2	2,59	3	2,58	2	2,59	3	2,59	3	2,57	1
	2,44	3	2,45	2	2,45	3	2,46	2	2,46	7	2,45	9	2,45	5	2,45	9	2,44	6
	2,31	2	2,30	1	2,30	3	2,31	2	2,33	3	2,32	5	2,32	4	2,32	5	2,32	5
									2,28	2	2,27	3	2,27	2	2,27	3	2,26	4
								2,03	6	2,03	7	2,03	4	2,03	7	2,02	5	
								1,39	10	1,39	10	1,39	10	1,40	10	1,39	10	
S [m <sup>2</sup> /g] / Gew.%Ca	60,8 / 0		69,2 / 0,42		55,2 / 0		55,2 / 0,52		65,9 / 0		49,0 / 0,28		85,6 / 0		56,7 / 0,33			
Nr.	80		94		95		96		97		98		99		100			

## 8. Statische und dynamische Aktivierung

=====

In der ersten Phase der Arbeit wurden die gefällten und getrockneten Hydroxide statisch (im Muffelofen) aktiviert. Nach Herstellung einer größeren Anzahl von Oxidproben zeigte sich eine mit der normalen Laborpraxis nicht mehr verstehbare schlechte Reproduzierbarkeit der Laboroxide. Die gleichartig hergestellten Präparate hatten um bis zu 30% verschiedene spezifische Oberflächen. Ein Beispiel dafür ist in Tabelle 19 dargestellt. Zwischen Serie a und b besteht im Mittel eine Differenz von 43%, die Streuung der Differenz beträgt jedoch nur 17%. Die Präparate jeder Serie wurden gemeinsam aktiviert und die Fällung in der Fällungsapparatur vorgenommen. Ein Unterschied lag darin, daß bei Serie a ein Muffelofen und bei Serie b ein Rohrofen eingesetzt wurde.

Tabelle 19: Vergleich zweier auf gleicher Weise hergestellter Serien statisch aktivierter Laboroxide

Lfd.Nr.	Oxid	Spez.Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]		ΔS[%]
		Serie a	Serie b	
1	AU8S600-9,29	151,5	219,4	45
2	AU9S600-10,30	154,5	209,6	36
3	AU10S600-11,31	128,3	196,9	53
4	AU11S600-12,32	131,5	183,7	40

Als Erklärung für die Differenz der beiden Serien blieb nach Prüfung nur ein nicht erkannter Unterschied der Aktivierung. Die schon in Abschnitt 6 beschriebenen Beobachtungen führten zu der Vermutung, daß für den Unterschied eine Variation des Wasserdampfgehaltes der Gasatmosphäre bzw. die Geschwindigkeit des Abtransports des Wasserdampfes verantwortlich sein könnte. Daher wurde die in Abschnitt 6 beschriebene Rohrofenapparatur gebaut, in der mit einem Gasstrom das verdampfte Wasser schnell abgeführt werden kann.

### 8.1. Spezifische Oberfläche und Reproduzierbarkeit

In der Fällungsapparatur wurden bei den Fällungs-pH-Werten 8, 9, 10 und 11 undotierte Hydroxide hergestellt und anschließend im Trockenschrank bei 200°C getrocknet. Zur Aktivierung wurden die erhaltenen Produkte bei 600°C dynamisch im Luftstrom und statisch, in beiden Fällen im Rohrofen, calciniert. Die Aktivierung beider Serien im Rohrofen gewährleistete gleiche thermische Verhältnisse. Statische Aktivierung wurde realisiert, indem beide Rohrenden offen blieben. Tabelle 20 belegt eindrucksvoll, daß die dynamische Aktivierung weit höhere spezifische Oberflächen ergibt. Das Laboroxid AU11D600-36 ist mit 422,3 m<sup>2</sup>/g die beste in dieser Arbeit erzielte Aktivtonerde.

Tabelle 20: Vergleich der spezifischen Oberflächen von dynamisch und statisch aktivierten undotierten Aktivtonerden

Fällungs- pH-Wert	Aktivierung bei 600°C		ΔS[%]
	statisch S[m <sup>2</sup> /g]	dynamisch S[m <sup>2</sup> /g]	
8 ± 0,1	219,4	276,9	26,2
9 ± 0,1	209,6	330,1	57,5
10 ± 0,1	196,9	333,4	69,3
11 ± 0,1	183,7	422,3	129,9
	AU8-11S600- 29-32	AU8-11D600- 33-36	

Auch die Reproduzierbarkeit verbessert sich bedeutend, wie die folgenden Zahlen zeigen:

Statische Aktivierung: Serie AD11S600-61-64 S=176 m<sup>2</sup>/g; σ = 14 %

Dynamische Aktivierung: Serie AD11D600-65-68 S=290 m<sup>2</sup>/g; σ = 6 %

## 8.2. Einfluß des durchgeleiteten Gases auf die spezifische Oberfläche

Ein bei pH 10 hergestelltes, undotiertes Oxid wurde jeweils 4 Stunden bei 600°C unter Durchleiten von verschiedenen Gasen (400 l/h) aktiviert. Wie Tabelle 21 zeigt, hat die Art des Gases keinen Einfluß auf die spezifische Oberfläche der Aktivtonerden. Wichtig zu sein scheint nur der schnelle Abtransport des gebildeten Wassers bzw. die Erniedrigung des Wasserdampfpartialdrucks in den Poren der Oxide.

Tabelle 21: Aktivierung von Aktivtonerde bei 600°C mit verschiedenen Gasen (400 l/h)

Art des Gases	Spez.Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	ΔS[%]
Luft	359,8	-
Stickstoff	357,6	0,6
Sauerstoff	365,2	1,5
Argon	360,1	0,1

## 8.3. Einfluß des Gasdruckes

Wenn der schnelle Abtransport des Wassers die Ursache der Oberflächenvergrößerung bei dynamischer Aktivierung ist, so müßte sich auch bei Einstellung eines bestimmten Unterdrucks die spezifische Oberfläche verbessern lassen. Die dynamische Aktivierung wurde deshalb statisch bei unterschiedlichen Drucken durchgeführt, wobei die Aktivierungstemperatur 600°C und die Aktivierungszeit 4 Stunden betrug. Die so erhaltenen spezifischen Oberflächen sind in Abbildung 23 gegen den jeweiligen Druck aufgetragen und man erkennt, daß man durch Anlegen eines Unterdrucks zu einem Oxid gelangt, das eine höhere Oberfläche aufweist als ein statisch aktiviertes Oxid. Man erkennt aber auch, daß 100 Torr nicht ausreichen, um das Oxidwasser so schnell abzuführen wie das mit Durchleiten von Luft möglich ist, weshalb die Oberflächenvergrößerung in diesem Versuch weniger hoch ist als bei dynamischer Aktivierung mit Luft.

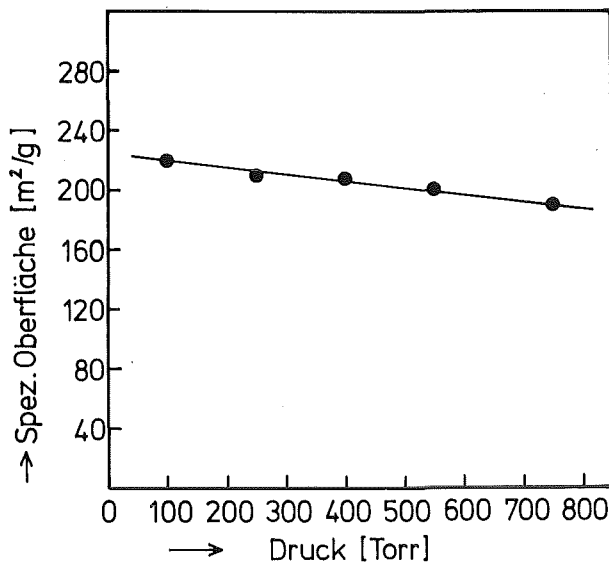


Abbildung 23:

Änderung der spezifischen Oberfläche durch Variation des Druckes bei der statischen Aktivierung

#### 8.4. Röntgenographische Untersuchung

Um aufzuklären, ob sich durch die dynamische Aktivierung eine andere Abbauf orm als durch statische Aktivierung bildet, wurde das bei pH 10 gefällte, bei 200°C getrocknete und gut kristallisierte Oxid den zwei unterschiedlichen Aktivierungsbedingungen bei 600°C unterworfen. Anschließend wurden beide Oxide noch bei 900°C statisch aktiviert, um zu sehen, ob Verzögerungen in der Ausbildung der Hochtemperaturformen auftreten. Von jeder so hergestellten Aktivtonerde wurde ein Röntgenspektrum angefertigt und mit den Daten aus der Literatur verglichen / 55 /.

Wie Tabelle 22 zeigt, weist das bei 600°C aktivierte Oxid in beiden Fällen nur wenige zur Identifizierung geeignete Peaks auf. Die d-Werte von 2,41; 1,99 und 1,40 Å weisen sowohl bei dem statisch wie auch bei dem dynamisch aktivierten Oxid auf η-Oxid hin, wobei die Unterscheidung zum γ-Oxid gesichert ist, denn dieses zeigt im Gegensatz zum η-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zwei Peaks im Bereich von 1,90-2,00 Å. Erhitzt man die Aktivtonerden weiter auf 900°C, so kann man die Produkte als δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> identifizieren. Die charakteristischen d-Werte liegen in diesem Fall bei 2,85 und 2,74 Å; außerdem tritt im Gegensatz zu dem ebenfalls bei dieser Calciniertemperatur stabilen ε-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Bereich von 1,90-2,00 Å kein Peak auf.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß aufgrund der Röntgenspektren von Oxiden, die bei 600 bzw. 900°C dynamisch und statisch aktiviert wurden, kein Unterschied in der Kristallstruktur besteht, der Unterschied in der spezifischen Oberfläche also ein Effekt unterschiedlicher Porenstruktur sein muß.

Tabelle 22: Röntgendaten von statisch und dynamisch aktivierten Oxiden

Oxid	Röntgendaten der Probe		Röntgendaten aus Literatur / 55 /		
	d [Å]	I/I <sub>0</sub>	d [Å]	I/I <sub>0</sub>	
AU10S200-80	4,779	10	4,735	10	Bayerit
	4,414	6	4,374	8	
	3,223	3	3,202	5	
	2,231	10	2,233	10	
	1,727	5	1,746	7	
	1,331	2	1,347	4	
AU10S600-31	2,412	4	2,392	6	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	1,990	9	1,979	9	
	1,402	10	1,400	10	
AU10D600-35	2,409	5	2,392	6	
	2,307	3	2,282	2	
	1,992	10	1,979	9	
	1,404	10	1,400	10	
AU10S900-81	2,855	7	2,848	6	δ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	2,736	8	2,730	6	
	2,453	6	2,442	7	
	2,320	5	2,315	5	
	2,260	3	2,262	3	
	2,025	6	2,011	7	
	1,913	3	1,911	3	
	1,549	2	1,541	3	
	1,482	3	1,488	2	
	1,455	2	1,450	2	
	1,390	10	1,393	10	
AU10D900-82	2,866	7	2,848	6	
	2,753	10	2,730	6	
	2,576	1	2,563	1	
	2,461	9	2,442	7	
	2,328	5	2,315	5	
	2,270	4	2,262	3	
	2,030	7	2,011	7	
	1,916	3	1,911	3	
	1,546	3	1,541	3	
	1,488	2	1,488	2	
	1,458	2	1,450	2	
	1,391	10	1,393	10	

### 8.5. Ca-dotierte Laboroxide

Um einen Gesamtüberblick über den Einfluß der dynamischen Aktivierung bei Ca-dotierten Laboroxiden zu erhalten, wurde durch Fällen im Becherglas eine größere Anzahl kleiner Probenmengen hergestellt und deren spezifische Oberfläche gemessen. Die Resultate dieser Untersuchungen sind in den Abbildungen 24-27 dargestellt.

Generell besitzen die dynamisch aktivierten Laboroxide eine wesentlich größere spezifische Oberfläche  $S$  als die statisch aktivierten Analoga. Ferner ist der Abfall von  $S$  bei Ca-Gehalten über 1% wesentlich geringer. Das bei dynamischer Aktivierung auftretende Maximum der Kurve  $S = f(\%Ca)$  ist stark abgeflacht bzw. bei pH 8 und 10 gar nicht mehr erkennbar. Man kann im Bereich 0,1 - 2 Gew.% Ca praktisch mit einer vom Ca-Gehalt unabhängigen spezifischen Oberfläche rechnen:

pH 8	AD8D600-41-44	0,25-1,15 Gew.%Ca	$S = 220 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$
pH 9	AD9D600-49-52	0,25-1,93 Gew.%Ca	$S = 238 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$
pH10	AD10D600-57-60	0,23-1,93 Gew.%Ca	$S = 259 \pm 18 \text{ m}^2/\text{g}$
pH11	AD11D600-65-68	0,14-2,20 Gew.%Ca	$S = 290 \pm 16 \text{ m}^2/\text{g}$

### 8.6. Resumée

Die dynamische Aktivierung ergibt um ca. 50% höhere spezifische Oberflächen als die statische Aktivierung und bessere Reproduzierbarkeit, ohne daß eine erkennbar andere  $Al_2O_3$ -Modifikation entsteht. Der Unterschied kann also nur in einer anderen Porenstruktur liegen. Wahrscheinlich basiert die Verbesserung auf der Beschleunigung des Abtransports des Wasserdampfs, der bei Luftbegasung durch aerodynamische Konvektion, bei nicht strömender Gasatmosphäre nur durch thermische Diffusion erfolgt. Für diese Arbeit hatte diese Erkenntnis zur Folge, daß viele der mit statischer Aktivierung durchgeführten Versuche wiederholt werden mußten, um verlässliche Aussagen zu ermöglichen.

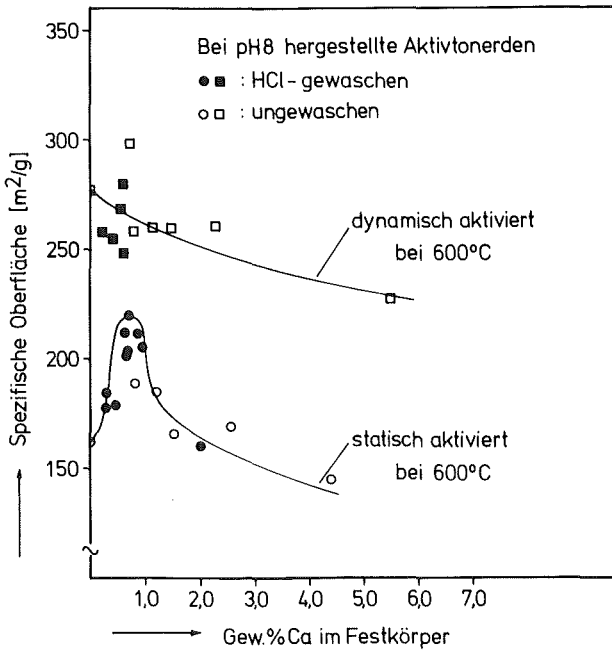


Abbildung 24:

Abhängigkeit der spez.Oberfläche vom Ca-Einbau bei statisch und dynamisch aktivierten Aktivtonerden (Fällungs-pH 8)

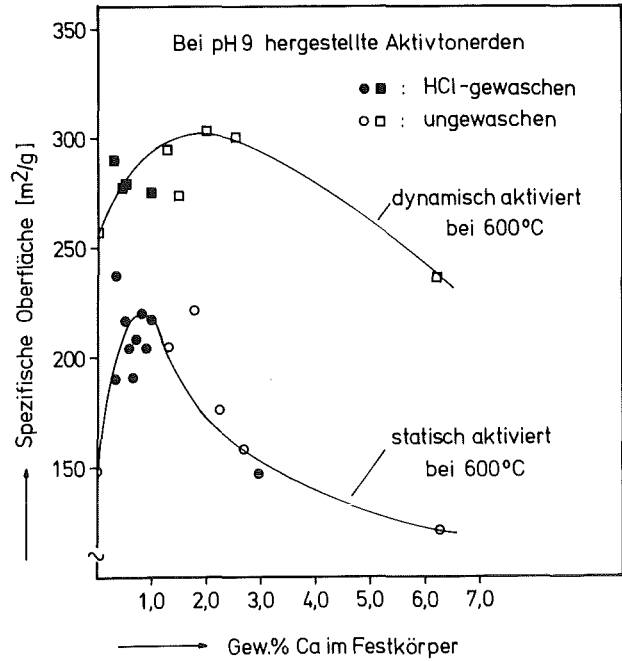


Abbildung 25:

Abhängigkeit der spez.Oberfläche vom Ca-Einbau bei statisch und dynamisch aktivierten Aktivtonerden (Fällungs-pH 9)

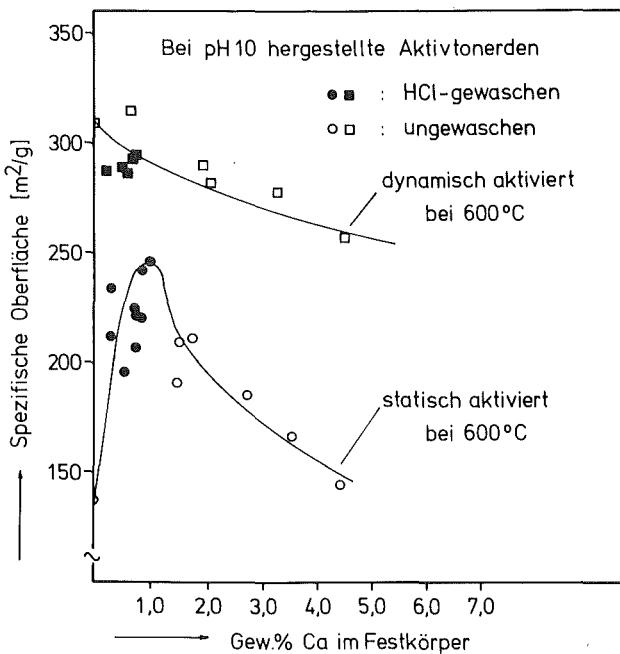


Abbildung 26:

Abhängigkeit der spez.Oberfläche vom Ca-Einbau bei statisch und dynamisch aktivierten Aktivtonerden (Fällungs-pH 10)

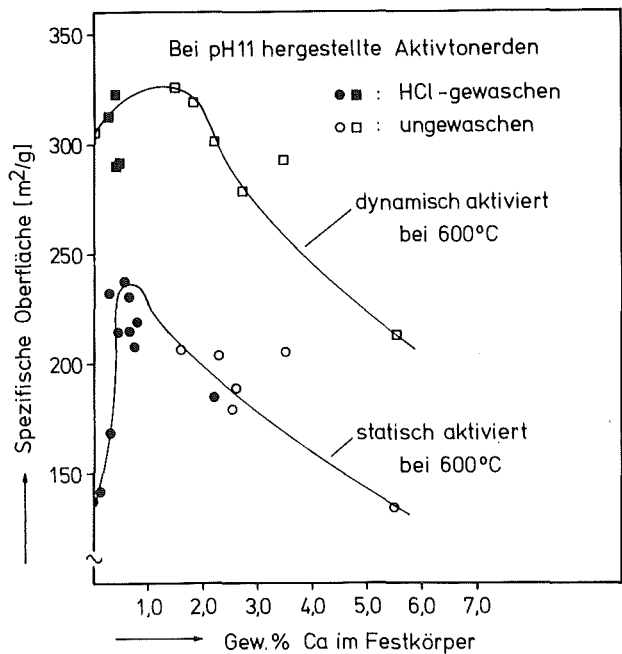


Abbildung 27:

Abhängigkeit der spez.Oberfläche vom Ca-Einbau bei statisch und dynamisch aktivierten Aktivtonerden (Fällungs -pH 11)



## 9. Einfluß der Fällungsbedingungen auf die Oxidqualität

---

### 9.1. Fällungs-pH

Die Auswirkung des Fällungs-pH auf die spezifische Oberfläche ist für dynamische und statische Aktivierung verschieden. Wie Abbildung 28 zeigt, ist bei ersterer die spezifische Oberfläche um so größer, je größer der pH war. Bei statischer Aktivierung trifft für die undotierten Laboroxide das Gegenteil zu und bei den dotierten durchläuft die spezifische Oberfläche ein Maximum; die Unterschiede zwischen den einzelnen pH-Werten sind nicht bedeutend. Eine andere Meßserie mit dotierten und statisch aktivierten Laboroxiden (UDS600-13-16) ergab allerdings eine, wenn auch geringe, Zunahme. Es ist das ein instruktives Beispiel für die oft widersprüchlichen Ergebnisse mit der statischen Aktivierung.

Die gleichen Verhältnisse - Zunahme der spezifischen Oberfläche mit dem Fällungs-pH - bestehen auch bei den bei 400°C aktivierten Laboroxiden, so daß diese Tendenz als generelles Verhalten angesehen werden kann.

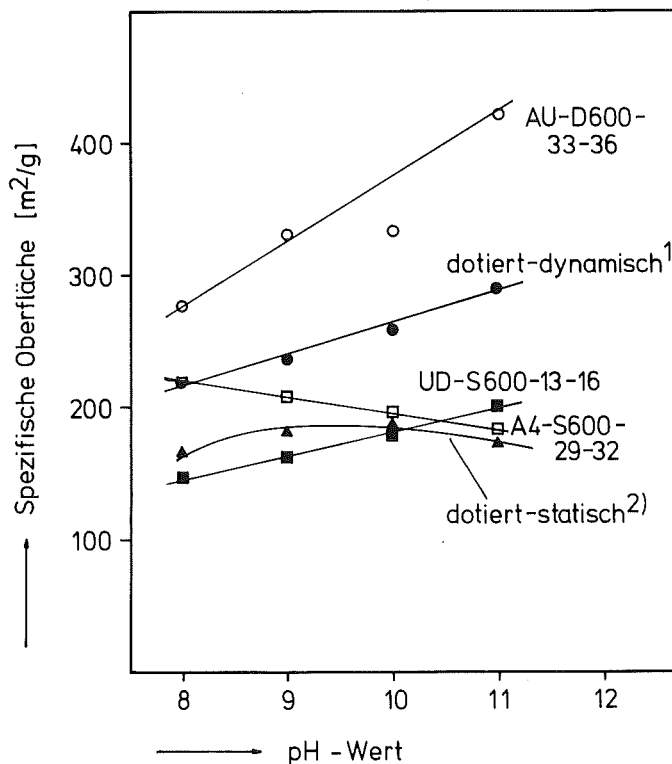


Abbildung 28: Einfluß des Fällungs-pH auf die spezifische Oberfläche von Laboroxiden

1) AD8D600-41-44  
AD9D600-49-52  
AD10D600-57-60  
AD11D600-65-68

2) AD8S600-37-40  
AD9S600-45-48  
AD10S600-53-56  
AD11S600-61-64

Die Dotierung wurde derart vorgenommen, daß der Al-Nitratlösung vor dem Fällen eine Überdosis Ca-Nitrat zugesetzt wurde. Typische Zugaben sind 1, 5, 10 und 20 Gew.%Ca, berechnet als rechnerisch sich ergebender Ca-Gehalt im  $Al_2O_3$  bei vollständigem Einbau und vollständiger Ausfällung des Aluminiums. Wie Abbildung 29 zeigt, wird stets nur ein kleiner Teil des Ca im Oxid nach Calcination und HCl-Behandlung wiedergefunden, maximal 1/10. Vor der HCl-Behandlung enthält das Oxid wesentlich mehr Ca, bis zu 40% der eingesetzten Ca-Menge. Der Hauptteil wird jedoch stets herausgelöst.

Für die tatsächlich eingebaute Ca-Menge sind mindestens drei Vorgänge verantwortlich: erstens wieviel Ca durch das Aluminiumhydroxid mitgefällt wird, zweitens inwieweit es tatsächlich bei der Calcination in das Gitter eingebaut wird (der Rest ist CaO) und drittens wie groß der Wirkungsgrad der HCl-Auswaschung ist. Da offenbar der Einbau bei niederem Fällungs-pH weitergehend erfolgt, spielt die echte Mitfällung die wesentliche Rolle, aber nicht die Mitfällung von  $Ca(OH)_2$ , die mit dem pH steigen muß.

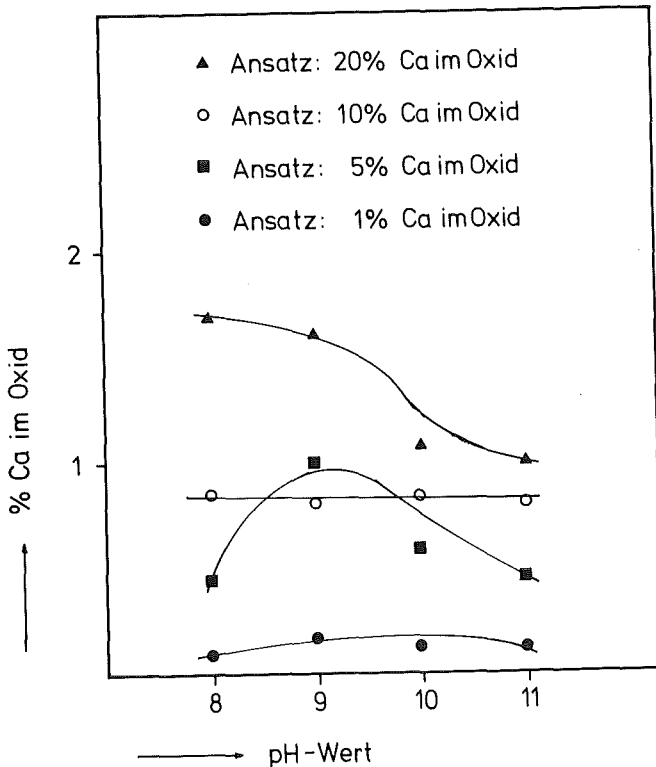


Abbildung 29:

Dotierungsausbeute bei der Herstellung von Laboroxiden  
Oxidserie: AD-S600-9-12;17-28

### 9.2. Art der Fällung

Die folgenden Daten wurden zur Beurteilung der Art der Fällung herangezogen:

Becherglas		Fällungsapparatur	
BU10S600-71	S=154 m <sup>2</sup> /g	AU10S600-11,12,31	S=152 ± 40 m <sup>2</sup> /g
BU10D600-79	S=285 m <sup>2</sup> /g	AU10D600-35	S=338 m <sup>2</sup> /g
BU11D600-75	S=350 m <sup>2</sup> /g	AU11D600-36	S=422 m <sup>2</sup> /g

Aus den Versuchen mit statischer Aktivierung ist kein eindeutiges Ergebnis abzulesen, wohl aber aus denen mit dynamischer Aktivierung. Die kontinuierliche Fällung bei konstant gehaltenem pH ergibt höhere spezifische Oberflächen als die Fällung im Becherglas.

### 9.3. Vergleich :Fällung mit CO<sub>2</sub> - Fällung mit NH<sub>3</sub>

Technische Aktivtonerden werden ausnahmslos aus alkalischer Na-Aluminatlösung durch Ausrühren hergestellt. Diese Methode ist im Labormaßstab schwer zu realisieren, weshalb bei den Versuchen dieser Art und auch bei den meisten in der Literatur beschriebenen Versuchen das Aluminiumhydroxid durch Fällen einer Al-Nitratlösung mit wässrigem Ammoniak hergestellt wurde. Um kennenzulernen, inwieweit die Ergebnisse der Untersuchungen mit NH<sub>3</sub>-gefällten Laboroxiden für technisch herstellbare Aktivtonerden repräsentativ sein können, wurde ein undotiertes Laboroxid aus natronalkalischer Lösung hergestellt und statisch bzw. dynamisch aktiviert. Tabelle 23 zeigt, daß kein erheblicher Unterschied zwischen den Fällungstypen besteht; die spezifischen Oberflächen differieren um weniger als 10%.

Tabelle 23: Einfluß des Fällungsreagenzes auf die spezifische Oberfläche

Fällungsart	Oxid	Spez.Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]
mit CO <sub>2</sub> Fällungsapp.	CU11S600-83	202,0
	AU11S600-32	183,7
mit CO <sub>2</sub> Becherglas	CU11D600-84	323,4
	BU11D600-75	350,0

## 10. Porenstruktur der Laboroxide

=====

### 10.1. Statisch aktivierte Laboroxide

#### - Verwendete Präparate

Die Untersuchung erfolgte an einem bei pH 10 im Becherglas gefällten Präparat, von dem nach Calcinierung bei 400, 600 und 900°C die Kornfraktion von 50-100 µm ausgesiebt und zur Messung der Porenverteilung herangezogen wurde.

Die spezifischen Oberflächen und Ca-Gehalte, die mit der Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt wurden, sind in Tabelle 24 aufgeführt.

Tabelle 24: Spezifische Oberflächen und Ca-Gehalte der zur Porenverteilung herangezogenen Laboroxide

Aktivtonerde	S [m <sup>2</sup> /g]	Ca-Gehalt [Gew.%]
BU10S400-69	388,3	-
BD10S400-70	364,5	1,55
BU10S600-71	154,5	-
BD10S600-72	187,7	1,20
BU10S900-73	70,3	-
BD10S900-74	80,7	0,34

#### - Integrale Porenvolumenverteilung

In Abbildung 30 sind die Summenkurven der Porenverteilung aufgezzeichnet. Dabei grenzen die Parallelen zur Ordinate die Porenbereiche voneinander ab. Man erkennt deutlich, daß sich die bei 600°C aktivierten Laboroxide von den bei 400 und 900°C aktivierten Produkten im Mesoporenbereich unterscheiden. Ob mit Ca dotiert wurde oder nicht, fällt dagegen wenig ins Gewicht. Bei der üblichen Abgrenzung der Porenbereiche macht sich, wie Tabelle 25 zeigt, der Unterschied bei den Mesoporen nicht so deutlich bemerkbar, wohl aber wird ein Unterschied bei den Makroporen erkennbar. Mit nur ungefähr 3% ist bei den 600°C-Oxiden der Makroporenanteil extrem niedrig.

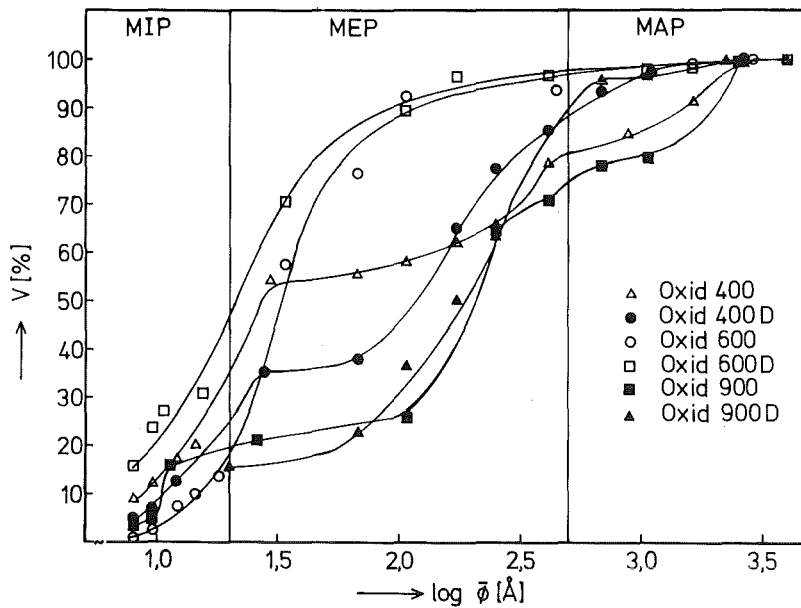


Abbildung 30.: Porenvolumen-Summenkurven der Laboroxide

Tabelle 25: Prozentuale Verteilung der Porenbereiche

Aktivtonerde	S [m <sup>2</sup> /g]	MIP [%]	MEP [%]	MAP [%]
BU10S400-69	388,3	35,0	45,5	19,5
BD10S400-70	364,5	25,0	63,0	12,0
BU10S600-71	154,5	18,0	78,5	3,5
BD10S600-72	187,7	47,5	50,5	2,5
BU10S900-73	70,3	19,0	56,0	25,0
BD10S900-74	80,7	15,5	72,5	12,0

- Differentielle Porenvolumenverteilung

Die diesbezüglichen Kurven sind in den Abbildungen 31, 32 und 33 dargestellt. Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei den Integralkurven unterscheiden sich hier die bei 400 bzw. 600°C calcinierten Laboroxide nicht, sie weisen beide im Mesoporenbereich ein Maximum bei ca. 30 Å auf. Das bei 900°C aktivierte undotierte Laboroxid hat dagegen ein zu höheren Durchmessern verschobenes Hauptmaximum (174 Å). Diese Änderung der Lage des Maximums bei Erhöhung der Aktivierungstemperatur beschrieben auch KRISCHNER et al. / 116 /.

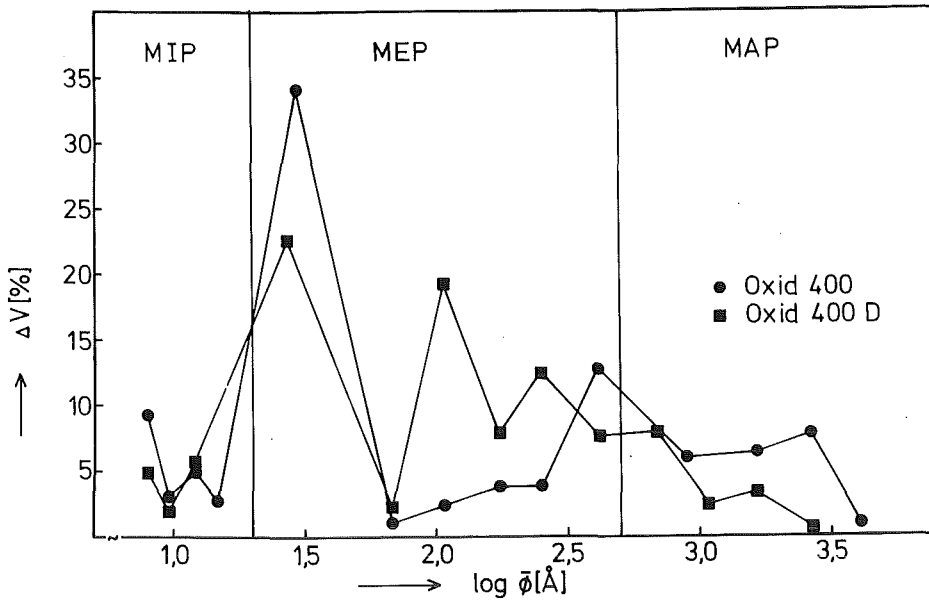


Abbildung 31 :

Vergleich der Differenzverteilungskurven des Porenvolumens (Aktivierungstemperatur: 400°C) BU10S400-69 / BD10S400-70

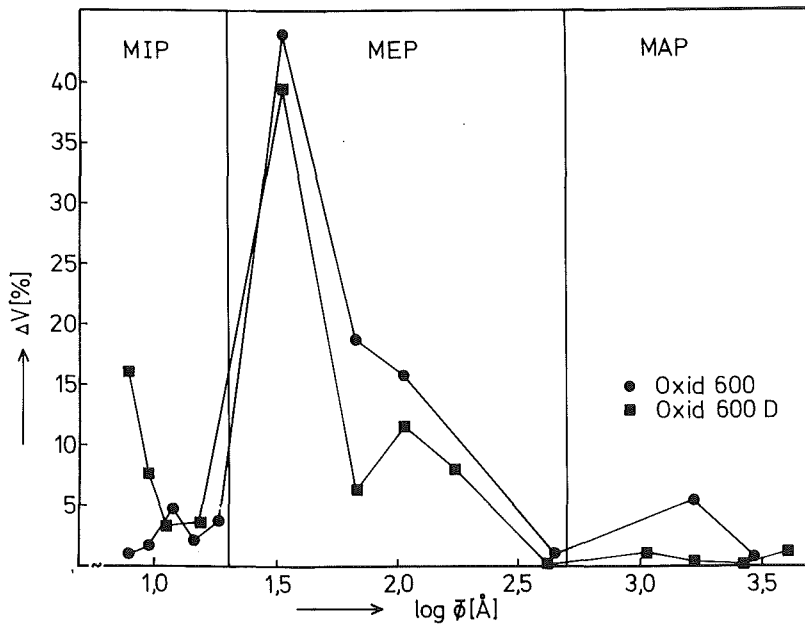


Abbildung 32 :

Vergleich der Differenzverteilungskurven des Porenvolumens (Aktivierungstemperatur: 600°C) BU10S600-71 / BD10S600-72

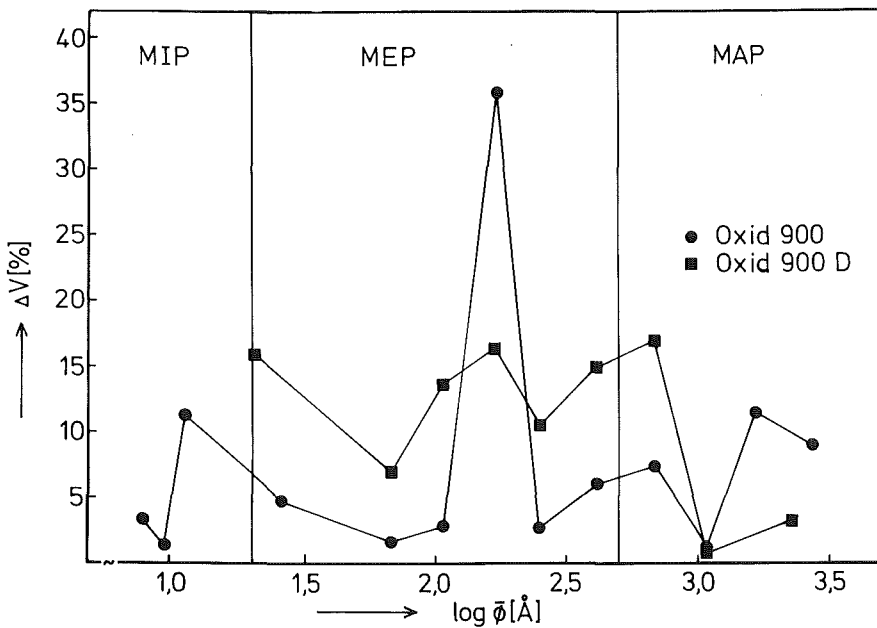


Abbildung 33 :

Vergleich der Differenzverteilungskurven des Porenvolumens (Aktivierungstemperatur: 900°C) BU10S900-73 / BD10S900-74

Die Autoren führten dies auf teilweise Separierung der Primärteilchen zurück. Die Verfasser konnten allerdings nur Porenverteilungskurven bis zu einem Durchmesser von 200 Å aufstellen, so daß eine Aussage über den Verlauf im Makroporenbereich nicht möglich war.

Die Dotierung bewirkt in der Lage des Hauptmaximums keine Veränderung, sie erzeugt jedoch bei 200 Å ein deutlich hervortretendes Nebenmaximum, das andeutungsweise auch bei den nicht dotierten Laboroxiden auftritt. Als von der Aktivierungstemperatur unabhängigen Effekt kann man eine von der Dotierung bewirkte stärkere Differenzierung der Porenvolumenverteilung feststellen.

- Dimensionslose Kennzahlen der Hohlraumstruktur

Die in Tabelle 26 zusammengestellten Kennzahlen lassen folgendes erkennen: a) der Porenvolumenanteil  $\epsilon_p$  nimmt mit steigender Aktivierungstemperatur unwesentlich ab und durch Dotierung etwas ( $\approx 10\%$ ) zu; b) das spezifische Porenvolumen ist bei der Aktivierungstemperatur von 600°C mit ca. 300  $\mu\text{l/g}$  wesentlich kleiner als bei der Calciniertemperatur 400 und 900°C; c) die mittleren Porendurchmesser zeigen die gleiche Variation mit der Aktivierungstemperatur wie das spezifische Porenvolumen.

Tabelle 26.: Das Porengefüge charakterisierende Daten der Laboroxide

Oxid	$S [\text{m}^2/\text{g}]$	$\epsilon_T$	$\epsilon_0$	$\epsilon_p$	$\psi [\%]$	$V_{p,sp} [\mu\text{l/g}]$	$\bar{\phi}_M [\text{Å}]$
BU10S400-69	388,3	0,99	0,67	0,33	99	458,8	129
BD10S400-70	364,5	0,97	0,58	0,39	93	590,7	126
BU10S600-71	154,5	0,87	0,55	0,32	71	295,3	105
BD10S600-72	187,7	0,91	0,61	0,30	77	301,7	40
BU10S900-73	70,3	0,90	0,62	0,28	74	395,8	251
BD10S900-74	80,7	0,98	0,65	0,33	94	447,0	260

Die Gleichheit bei 400 und 600°C in bezug auf den Porenvolumenanteil bedeutet keine gleiche Hohlraumstruktur, sondern resultiert vermutlich zufällig aus dem Verhältnis von spezifischen Porenvolumen und mittlerem Porendurchmesser. Der Unterschied zwischen den dotierten und den undotierten Laboroxiden besteht vor allem in einem nur halb so großen mittleren Porendurchmesser der ersteren, wenn man die bei 600°C aktivierten Produkte vergleicht.

Betrachtet man den Zusammenhang von Porenvolumen und spezifischer Oberfläche in Abbildung 34, so erkennt man, daß mit einer Oberflächenzunahme von 100 auf 200 m<sup>2</sup>/g eine Verringerung des spezifischen Porenvolumens einhergeht. Bei weiterer Zunahme der spezifischen Oberfläche steigt das Porenvolumen wieder an. Die Kurve für die dotierten Aktivtonerden liegt bei allen Meßpunkten über der der undotierten Oxide, wobei die Differenz bei den bei 400°C aktivierten Proben mit 28,7% am größten und bei den 600°C-Oxiden mit 2,2% am geringsten ausfällt.

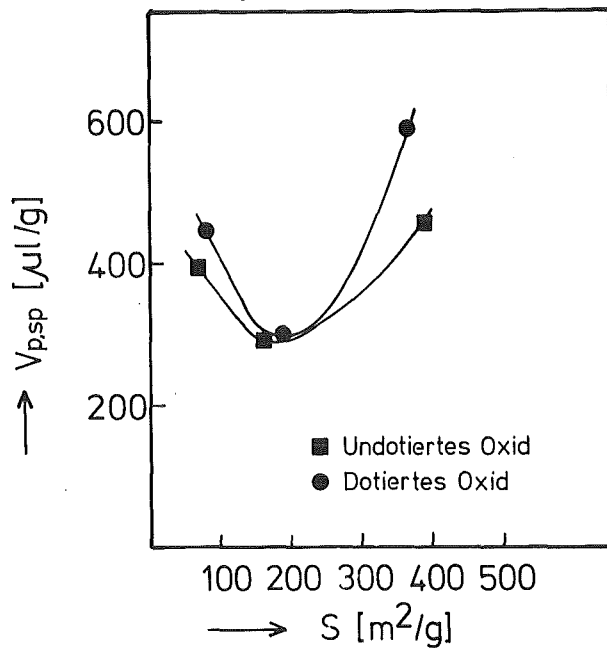


Abbildung 34:

Abhängigkeit des spezifischen Porenvolumens  $V_{p,sp}$  von der spezifischen Oberfläche  $S$  bei Laboroxiden



10.2. Dynamisch aktivierte Laboroxide

Wie aus Tabelle 27. zu entnehmen ist, besitzt ein dynamisch aktiviertes Oxid im Vergleich zu einem statisch aktivierten Produkt einen wesentlich höheren Makroporenanteil. Ein Drittel des Porenvolumens wird durch Makroporen gebildet und dementsprechend ist natürlich auch der mittlere Porendurchmesser größer. Durch dynamische Aktivierung nimmt das spezifische Porenvolumen von 295,3  $\mu\text{l/g}$  auf 498,3  $\mu\text{l/g}$  zu.

Tabelle 27: Hohlraumstruktur einer statisch und dynamisch aktivierten Aktivtonerde

Oxid	$S[\text{m}^2/\text{g}]$	$\epsilon_T$	$\epsilon_0$	$\epsilon_p$	$\psi$ [%]	$V_{p,sp}$ [ $\mu\text{l/g}$ ]	$\bar{\phi}_M$ [ $\text{\AA}$ ]	MIP [%]	MEP [%]	MAP [%]
BU10S600-71	154,5	0,87	0,55	0,32	71	295,3	105	18,0	78,5	3,5
BU10D600-79	285,0	0,97	0,64	0,33	92	489,3	324	15,5	51,5	33,0

Der Vorteil der Luftaktivierung liegt darin begründet, daß durch Steigerung des Makroporenanteils mit Erhöhung der spezifischen Oberfläche mehr und auch größere Moleküle adsorbiert werden können, die sonst weitgehend ausgeschlossen werden.

## 11. Adsorptionsuntersuchungen

### 11.1. Spezifische Beladepkapazität

Wie ANWAR / 15 / feststellte, nimmt die spezifische Beladung von Aktivtonerde mit Phosphat parallel zur spezifischen Oberfläche zu, der Proportionalitätsfaktor für die von ihm geprüften technischen und Laboroxide war  $0,132 \text{ mg P/m}^2$ . Wegen der möglicherweise anderen Oberflächenstruktur der dynamisch aktivierten Laboroxide wurde dieser Zusammenhang nochmals überprüft.

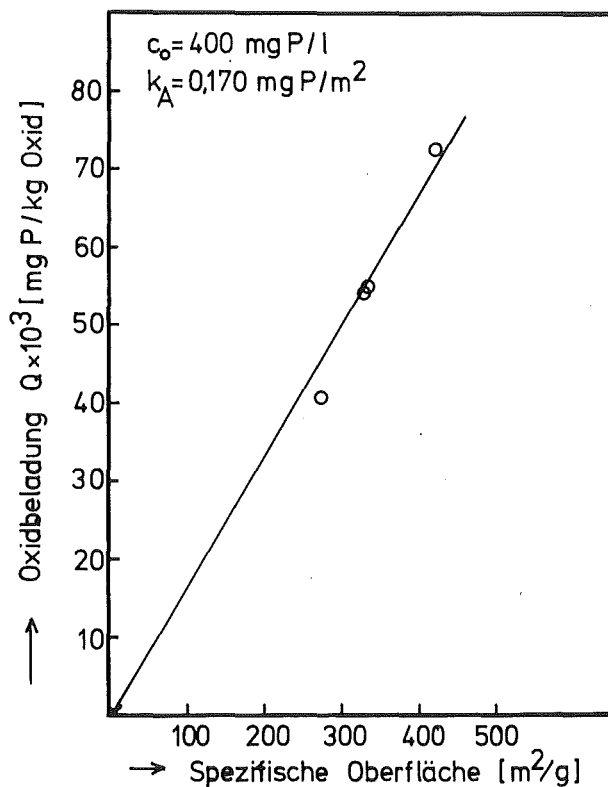


Abbildung 35:

Phosphatbeladung als Funktion der spezifischen Oberfläche

Dazu wurden je  $0,3 \text{ g}$  der bei  $600^\circ\text{C}$  dynamisch aktivierten undotierten Oxide zu  $60 \text{ ml}$  einer Phosphatlösung gegeben, deren Konzentration  $400 \text{ mg/l P}$  war, und nach pH-Einstellung auf  $5,5$  mehrere Tage geschüttelt, wobei der pH-Wert kontrolliert und - wenn nötig - nachgestellt wurde. Die Restphosphatmenge wurde photometrisch bestimmt.

Trägt man die maximale Beladung  $Q_{\text{max}}$  gegen die spezifische Oberfläche auf, so resultiert, wie Abbildung 35 zeigt, eine Gerade mit dem Proportionalitätsfaktor  $k = 0,170 \text{ mg P/m}^2$ .

Bei gleicher spezifischer Oberfläche nehmen die dynamisch aktivierten Aktivtonerden mehr Phosphat auf als "normale" Aktivtonerden. Eine plausible Erklärung hierfür ist, daß der höhere Makroporenanteil die Zugänglichkeit des ganzen Porensystems verbessert.

### 11.2. Beladepazität und Molekülgröße

Um den Einfluß der Molekülgröße auf die Adsorptionsfähigkeit der Aktivtonerden zu untersuchen, wurde die Elimination von zwei organischen Säuren unterschiedlichen Molekulargewichts - Ligninsulfonsäure (LS) und Vanillinsäure (VS) - aus wässriger Phase mit einem technischen und drei Laboroxiden durchgeführt. Zur Eingrenzung des Molekulargewichts der Ligninsulfonsäure wurde eine käufliche Ligninsulfonsäure einer Alaminextraktion mit anschließendem Kationenaustausch und Diafiltration durch UM 2- und XM 100-Folien unterzogen. Die so abgetrennte LS weist dann ein Molekulargewicht von 1000 - 100000 auf. Für das Makromolekül LS wird in der Literatur ein Moleküldurchmesser von 30 - 90 Å angegeben /119/. Es wurden jeweils 0,5 g Oxid mit 50 ml einer Lösung von 1 g/l der entsprechenden organischen Säure 24 Stunden ohne pH-Einstellung geschüttelt und die Restkonzentration mit DOC gemessen. Die so erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 28 zusammengestellt.

Tabelle 28: Elimination von Vanillinsäure und Ligninsulfonsäure

Ausgangskonzentration : 571,2 mg C/l VS  
459,7 mg C/l LS

Oxid	Spezifische Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Eliminationsgrad [%]	
		VS	LS
Merck aktiv n.	79	43,6	40,3
BU10S900-74	81	82,4	92,5
BD9S600-78	200	55,9	61,0
BU10D600-79	285	72,4	90,0

Man kann unmittelbar ablesen, daß kein systematischer Zusammenhang zwischen Eliminationsgrad und spezifischer Oberfläche besteht. Besonders deutlich ist das bei Ligninsulfonsäure, es ist aber auch bei Vanillinsäure der Fall. Allerdings ist hier immer nur die Elimination jeweils in einem einzigen Schüttelversuch betrachtet. Um weitergehende Aufklärung zu erhalten bzw. Schlußfolgerungen abzusichern, muß man Isothermenkonstanten heranziehen.

Es wurden daher von zwei technischen Oxiden und zwei Laboroxiden, die in ausreichender Menge vorhanden waren, Isothermen für Ligninsulfonsäure gemessen. Ausgehend von einer Stammlösung mit 500 mg C/l wurde eine Verdünnungsreihe mit je 100 ml Lösung hergestellt und mit 0,5 g Oxid versetzt. Der pH-Wert wurde auf 5,5 eingestellt und nach 24-stündigem Schütteln so lange mit NaOH nachgestellt, bis er sich nicht mehr veränderte. Nach Abfiltrieren wurde die Restkonzentration durch DOC-Messung bestimmt. Die Resultate in Form der Langmuirkonstanten sind in Tabelle 29 zusammengestellt.

Tabelle 29: Langmuirkonstanten der Adsorption von Ligninsulfonsäure an Aktivtonerden

Aktivtonerde	S [m <sup>2</sup> /g]	$\bar{\phi}_M$ [Å]	Q <sub>0</sub> [mg/kg]	K <sub>L</sub> [mg/l]
Merck aktiv n.	78,6	57	1,1 ± 0,2 · 10 <sup>5</sup>	830 ± 90
GX	123,1	68	4,0 ± 0,2 · 10 <sup>4</sup>	160 ± 20
BD9S600-101	195,0	89	1,3 ± 0,5 · 10 <sup>5</sup>	140 ± 10
BD9S600-78	200,3	135	6,6 ± 0,1 · 10 <sup>5</sup>	25 ± 2

Wiederum ergibt sich kein erkennbarer Zusammenhang zwischen den Adsorptionsdaten und der spezifischen Oberfläche. Wie Abbildung 36 zeigt, ist ein solcher leicht erkennbar, wenn man Q<sub>0</sub> über dem mittleren Porendurchmesser aufträgt. Ab ca. 100 Å nimmt die Oxidkapazität für Ligninsulfonsäure stark zu, d.h. der Hauptteil der inneren Oberfläche wird erst zugänglich, wenn Poren dieser Größe in erheblichem Umfang vorhanden sind. Dies ist der Fall, wenn der Makroporenanteil hoch ist, also bei den dynamisch aktivierten Laboroxiden. Die gefundene Größenordnung der Eindringgrenze liegt etwa im Bereich der Größe des Ligninsulfonsäuremoleküls, die man mit 50 Å ansetzen kann.

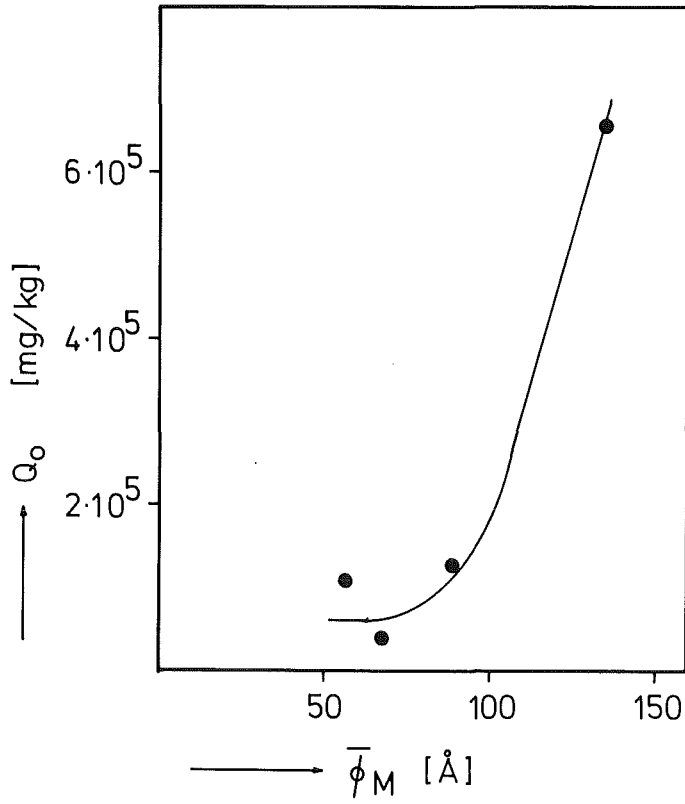


Abbildung 36:

Ligninsulfonsäurebelade-  
kapazität von Aktivtonerden  
als Funktion des mittleren  
Porendurchmessers von  
Aktivtonerde

12. Untersuchungen zur thermischen Regenerierbarkeit von technischen  
===== Aktivtonerden und Laboroxiden =====

Für den kostengünstigen Einsatz von Aktivtonerde zur Entfernung organischer Wasserinhaltsstoffe ist die Regenerierbarkeit, d.h. der mehrmalige Einsatz eine entscheidende Voraussetzung. Die erschöpfte Aktivtonerde muß im Luftstrom auf ca. 600 °C erhitzt werden, um die organische Substanz abzutrennen. Mit den nachfolgend beschriebenen Versuchen sollte die Frage geklärt werden, ob und gegebenenfalls wie sich die spezifische Oberfläche durch mehrmalige thermische Behandlung verändert.

Es wurden 2 technische Oxide und 2 Laboroxide untersucht. Die spezifischen Oberflächen waren:

CTG 100	:	S = 160 m <sup>2</sup> /g
SES 300	:	S = 260 m <sup>2</sup> /g
BU11D600-75:		S = 350 m <sup>2</sup> /g
BD11D600-76:		S = 217 m <sup>2</sup> /g

Die Regeneration wurde so durchgeführt, daß 2,5 g Oxid 5 Minuten mit 100 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bidest. in einem 250 ml Becherglas gerührt und nach Abnutzen in ein Porzellanschiffchen überführt wurden. Ein Teil des Oxids wurde statisch bei 600°C, der andere Teil unter Durchleiten von 400 l/h Luft ebenfalls bei 600°C im Rohrofen geglüht, wobei die Regenerationszeit jeweils 10 Minuten betrug. Dieser Vorgang wurde 10 mal wiederholt und nach jeder Regeneration die spezifische Oberfläche bestimmt.

Bild 35 zeigt die Regenerationskurven für CTG 100 und SES 300. Mit jeder Regeneration nimmt die spezifische Oberfläche beider Oxide ab, um nach 8 - 10 Regenerationen konstant zu bleiben. Die dynamische Regeneration ergibt eine wesentlich geringere Verringerung der Oberfläche als die statische Regeneration. Die prozentuale Abnahme beträgt: 26,9% für SES 300 und 18,3% für CTG 100 bei dynamischer und 48,1 und 32,0% bei statischer Regeneration. Je höher die Ausgangsoberfläche ist, desto größer ist jeweils die prozentuale Oberflächenabnahme. Bemerkenswert ist der gleichbleibende Wert für CTG 100 bei dynamischer Regeneration während der ersten 5 Regenerationen.

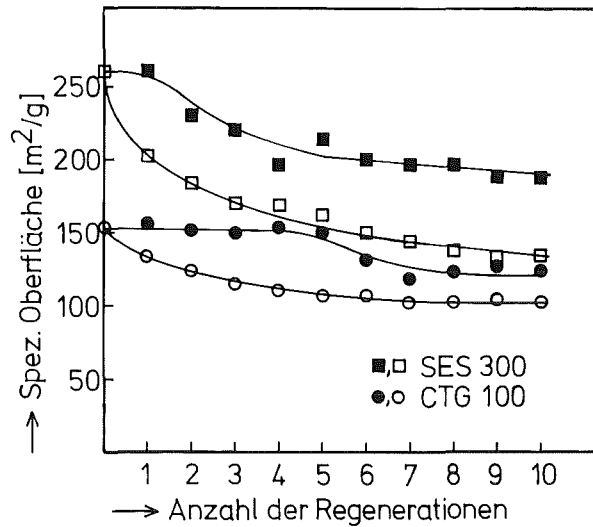


Abbildung: 37

Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche von der Regenerationsanzahl  
●, ■ dynamisch regeneriert  
○, □ statisch regeneriert

In Abbildung 38 sind die Regenerationskurven der Laboroxide aufgezeichnet. Das undotierte Oxid zeigt das gleiche Verhalten wie die technischen Oxide: mit zunehmender Anzahl an Regenerationsschritten nimmt die spezifische Oberfläche bis zu einem Minimalwert ab, der nach 10 Regenerationen erreicht ist. Die Oberflächenerniedrigung liegt bei dynamischer Regeneration bei 27,1% und bei statischer Regeneration bei 63,7%, d.h., trotz zehnmaligem Glühen kann die spezifische Oberfläche im ersten Fall bei 250 m<sup>2</sup>/g gehalten werden.

Das 0,75% Ca enthaltende dotierte Oxid hat eine spezifische Oberfläche von 368 m<sup>2</sup>/g vor dem Waschen mit Salzsäure und 217 m<sup>2</sup>/g nach der HCl-Behandlung und Trocknung bei 200 °C. Durch das Waschen mit HCl wird anscheinend das ursprüngliche Porengefüge so beeinflusst, daß eine Aktivtonerde mit einer kleineren Oberfläche entsteht. Wie der Anstieg der spezifischen Oberfläche zeigt, wird bei der ersten Regeneration das anfängliche Porensystem teilweise zurückgebildet. Möglicherweise ist der Effekt auf thermische Desorption von aufgenommenem Chlorid zurückzuführen. Die spezifische Oberfläche des dotierten Laboroxides verringert sich bei statischer Regeneration nur um 7,8%, während sie bei dynamischer Regeneration nach 10 Stufen denselben Wert wie das Ausgangsoxid besitzt.

Die Untersuchung zeigt, daß die dynamische Aktivierung nicht nur bei der Herstellung sondern auch bei der thermischen Regeneration in bezug auf die spezifische Oberfläche wesentlich bessere Ergebnisse bringt als die statische Aktivierung. Alle nichtdotierten Aktivtonerden fallen nach etwa 10 Regenerationen auf etwa  $150 \text{ m}^2/\text{g}$  ab, wie das auch in der Aktivtonerdeanlage Baienfurt beobachtet wurde. Die dotierten Laborversuche sind diesbezüglich wesentlich stabiler, ihre spezifische Oberfläche fällt ohne Rücksicht auf die Art der Regeneration nicht unter  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ .

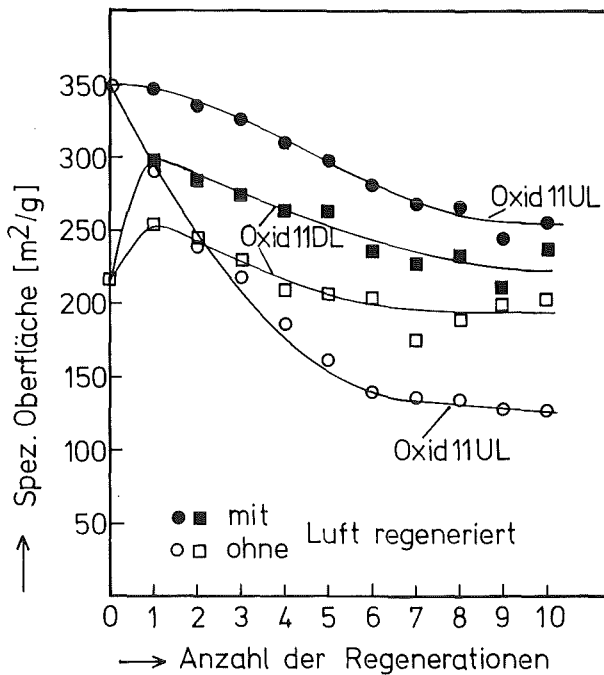


Abbildung : 38

Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche von der Anzahl der Regenerationen für "Laboroxide"

11UL : BU11D600-75  
11DL : BD11D600-76



13. Vergleich von Aktivkohle und Aktivtonerde

Aktivkohle ist - gleiches Qualitätsniveau vorausgesetzt - der Aktivtonerde hinsichtlich spezifischer Oberfläche und Gesamtporenvolumen um den Faktor 2 - 4 überlegen. Da der Preis per kg etwa um den selben Faktor verschieden ist, kostet der Quadratmeter innerer Oberfläche bei beiden Adsorbentien etwa gleich viel.

Erhebliche Unterschiede bestehen hinsichtlich der Adsorptionswirkung auf verschiedene Typen von Adsorptionen. Ohne Frage hat Aktivkohle die größere Wirkungsbreite, sie adsorbiert saure, basische und neutrale Verbindungen etwa gleich gut, wogegen Aktivtonerde bevorzugt saure Verbindungen adsorbiert.

Im folgenden wird die Porenstruktur der beiden Adsorbentien auf Basis der eigenen Messungen an Aktivtonerden und den Untersuchungen von HÖLZEL / 76 / an der Aktivkohle SF 300 für Porengrößen bis 180 Å verglichen.

- Berechnung des Porenvolumens der Aktivkohle

Zur Berechnung des Porenvolumens der Aktivkohle SF 300 wurde die von HÖLZEL angegebene Formel verwendet:

$$V_p = \sum_{i=0}^8 k_i (\log r)^i \quad ( 22 )$$

Als Meßmethode benutzte HÖLZEL die Benzoldampfisotherme und die Hg-Penetration. Es wurde ein Rechenprogramm erstellt, um die  $\Delta V_p$ -Werte zu berechnen, wobei als Eingabeparamter  $k_i$  und die Porenradien  $r$  gewählt wurden. Sinnvollerweise werden die Radien eingegeben, die bei der ausschlußchromatographischen Methode durch die Standardsubstanzen vorgegeben sind.

Das Rechenprogramm in der Programmiersprache APL zur Ermittlung der einzelnen Porenvolumina  $V_p$  lautet:

```

V R POREN1 K
[1] Z+((P R),1)P V P
[2] Z+Z,P
[3] Z+Z,Z1+((10*P)0.*((10^K))-1)+.*K
[4] Z+(Z,A),(A+Z1-0,1+Z1)÷1+Z1
[5] ' I R VP ΔVP ΔVP+VP(GES)'
[6] 10 -3 ▼Z
▽

```

Die der Arbeit von HÖLZEL entnommenen  $k_i$ -Werte für die Aktivkohle SF 300 und die Porenradien sind:

$i$	0	1	2	3	4	5	6	7	8
$k_i$	327	152	-187	123	20,9	-58,4	28,8	-6,17	0,494

Porenradien:

$r$ : 0,37; 0,425; 0,545; 0,59; 0,67; 0,795; 1,04; 2,79; 4,08;  
7,0 ; 10,8 ; 14,8 ; 28,8 (nm)

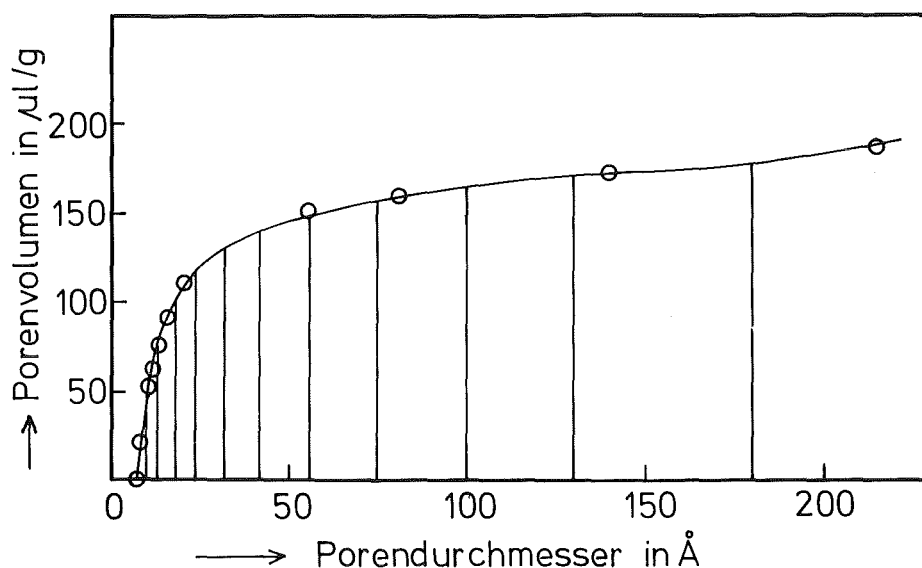


Abbildung: 39 Abhängigkeit des Porenvolumens  $V_p$  vom Porendurchmesser  $d$  bei der Aktivkohle SF 300

Abbildung 39 zeigt die so berechneten  $V_p$ -Werte als Funktion der Porendurchmesser. Um die prozentuale Verteilung der Porenvolumina in Abhängigkeit vom jeweiligen Porendurchmesser zu erhalten, werden 11 Parallelen zur Ordinate im Bereich von 10-180 Å mit der Summenkurve eingezeichnet, der dazugehörige Differenzwert des Porenvolumens bestimmt und auf das Gesamtvolumen (bis 180 Å) bezogen. Die Rechenergebnisse sind in Tabelle 30 zusammengestellt.

Tabelle 30: Prozentuale Verteilung des Porenvolumens für SF 300, CTG 200 und Compalox

SF300 ( $V_g=176\mu\text{l/g}$ )			CTG200 ( $V_g=145\mu\text{l/g}$ )			Compalox ( $V_g=198\mu\text{l/g}$ )		
Porenbereich [ $\text{\AA}$ ]	$V_p$ [ $\mu\text{l/g}$ ]	$V_p$ [%]	Porenbereich [ $\text{\AA}$ ]	$V_p$ [ $\mu\text{l/g}$ ]	$V_p$ [%]	Porenbereich [ $\text{\AA}$ ]	$V_p$ [ $\mu\text{l/g}$ ]	$V_p$ [%]
7,5 - 10	42	23,8	7,5 - 10	7	4,8	7,5 - 10	15	7,6
10 - 13	29	16,5	10 - 13	27	18,6	10 - 13	15	7,6
13 - 18	29	16,5	13 - 18	28	19,3	13 - 18	16	8,1
18 - 24	18	10,2	18 - 24	14	9,7	18 - 24	8	4,0
24 - 32	12	6,8	24 - 32	12	8,3	24 - 32	24	12,1
32 - 42	10	5,7	32 - 42	16	11,0	32 - 42	45	22,7
42 - 56	8	4,5	42 - 56	10	6,9	42 - 56	33	16,7
56 - 75	8	4,5	56 - 75	7	4,8	56 - 75	12	6,1
75 - 100	8	4,5	75 - 100	6	4,1	75 - 100	10	5,1
100 - 130	7	4,0	100 - 130	10	6,9	100 - 130	7	3,5
130 - 180	5	2,8	130 - 180	11	7,6	130 - 180	9	4,5

- Vergleich der Porenvolumenverteilung

Die prozentuale Porenvolumenverteilung ist in Abbildung 40 dargestellt. Das Gesamtporenvolumen aller drei Adsorbentien zeigt mit 145 - 198  $\text{mm}^3/\text{g}$  keine großen Unterschiede, wohl aber die Porenvolumenverteilung. Fast 70% des Porenvolumens der Aktivkohle liegen im Mikroporenbereich. Bei den Aktivtonerden ist der Anteil der Mikroporen höchstens 50%. Wesentlich deutlicher wird der Unterschied der beiden Adsorbentienarten, wenn man nur den Porenvolumenanteil bis 11,5  $\text{\AA}$  betrachtet, der bei der Aktivkohle 40% und bei den Aktivtonerden 15 - 23 % beträgt. Der Mesoporenanteil der Aktivtonerde ist dementsprechend größer als der der Aktivkohle. Für den technischen Einsatzbereich kann man folgendes feststellen:

- Die Aktivkohle SF 300 besitzt überwiegend kleine Poren und sollte sich gut zur Entfernung kleiner Moleküle eignen. Hierbei ist sie den Aktivtonerden weit überlegen,
- Die Aktivtonerde Compalox besitzt relativ große Poren und sollte daher der Aktivkohle überlegen sein, wenn größere Moleküle adsorbiert werden müssen,
- CTG 200 liegt hinsichtlich der Porenvolumenverteilung zwischen der Aktivkohle und Compalox und könnte dann Vorteile haben, wenn eine spezifische Adsorption an die Aluminiumoxidoberfläche erfolgt.

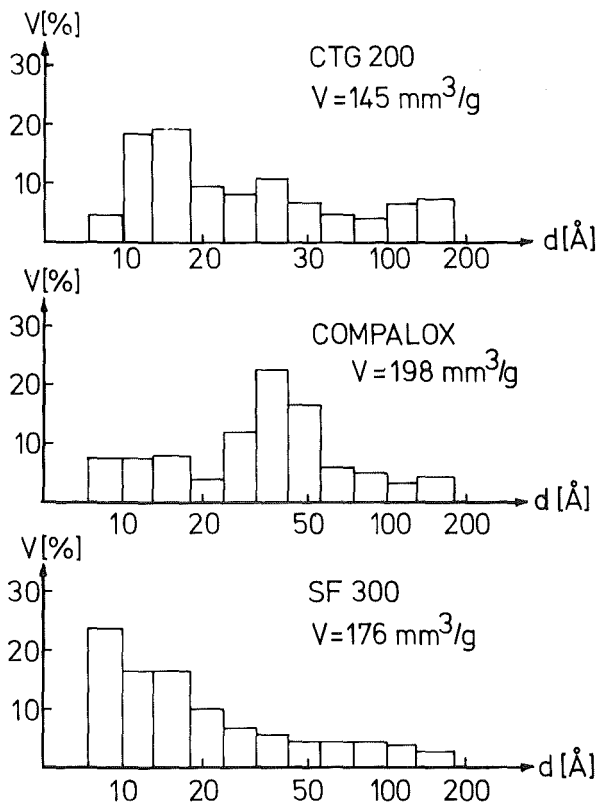


Abbildung 40:

Prozentuale Porenvolumen-  
verteilung der Aktivkohle  
SF 300 und der Aktivtonerden  
CTG 200 und Compalox

## 14. Experimentelle Durchführung

=====

### 14.1. Bestimmung der spezifischen Oberfläche

Die Messung der spezifischen Oberfläche erfolgte durch Tieftemperatur-Stickstoffadsorption mit dem Areameter II von Ströhlein (Abb. 41), wobei die Zahl der zur Bildung einer monomolekularen Schicht auf der Feststoffoberfläche benötigten Stickstoffmoleküle ermittelt wird. Über den Flächenbedarf eines Stickstoffmoleküls läßt sich dann die spezifische Oberfläche nach einem vereinfachten BET-Verfahren, der sogenannten Einpunktmethode / 117 /, berechnen. Es muß hier - im Gegensatz zum BET-Verfahren - nur ein Punkt der Adsorptionsisotherme gemessen werden; der bei der Adsorption vorhandene Gleichgewichtsdruck läßt sich zeichnerisch ermitteln.

Das Meßprinzip des Areameters beruht auf dem Einsatz von 2 Adsorptionsgefäßen mit gleichen Volumina, von denen das Meßgefäß eine bestimmte Einwaage (bei Aluminiumoxid etwa 100 mg) enthält, während das Vergleichsgefäß leer bleibt. Um adsorbierte Fremdmoleküle von der Probe zu entfernen, werden die Meßgefäße in einem Ausheizthermostaten 1 Stunde lang bei 150°C evakuiert und mit Stickstoff gespült.

Beide Gefäße werden bei Raumtemperatur mit gereinigtem Stickstoff gespült und anschließend mit flüssigem Stickstoff auf -196°C abgekühlt. Die Adsorption des Stickstoffs an der Probe hat einen Druckunterschied zwischen Meß- und Vergleichsgefäß zur Folge, den man am Ölmanometer abliest. Mit Hilfe eines Nomogramms wird die spezifische Oberfläche folgendermaßen berechnet:

$$S = \frac{A \cdot \Delta h}{m} \left[ \frac{\text{m}^2}{\text{g}} \right]$$

$\Delta h$  = Druckdifferenz am Manometer  
in mm

$m$  = Probeneinwaage in g

$A$  = Faktor, der vom Luftdruck  
und von  $\Delta h$  abhängig ist ;  
wird auf einem Nomogramm  
abgelesen

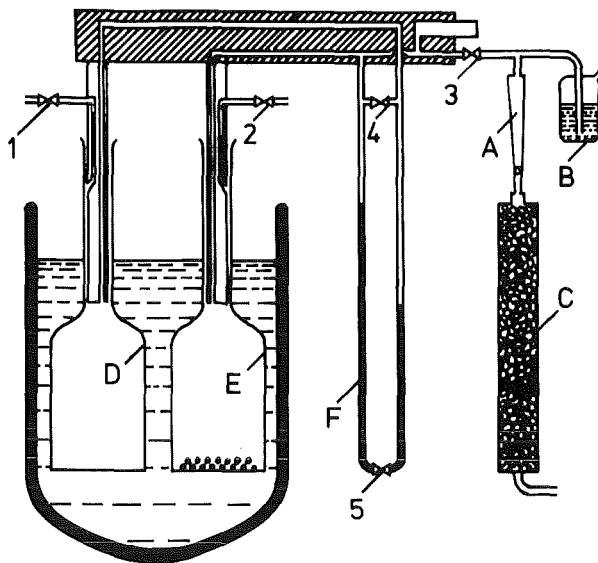


Abbildung 41:

Schema des Areameters

- A= Strömungsmesser
- B= Überdruckgefäß
- C= Trockenrohr
- D= leeres Adsorptionsgefäß
- E= Adsorptionsgefäß mit Probe
- F= Differenzial-Manometer
- 1,2,3,4,5= Ventile

#### 14.2. Röntgenstrukturaufnahmen

Das feinkörnige Material wurde in dünner Schicht auf einem röntgenamorphen Kunststoffträger mit einem Lack angeteigt. Die Goniometeraufnahmen wurden mit einem "2 Theta/Theta-Goniometermodell" mit  $\text{Cu-K}_{\alpha}$  -Strahlung aufgenommen, wobei der Präparathalter tangential bewegt wurde. Die Auswertung erfolgte nach der Braggschen Gleichung:

$$n \cdot \lambda = 2 d \cdot \sin \theta \quad \text{bzw.}$$

$$d = \frac{n \cdot \lambda}{2 \sin \theta}$$

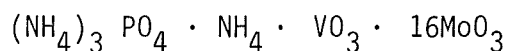
- n = Ordnungszahl der Beugung (hier 1)
- $\lambda$  = Wellenlänge der charakteristischen Röntgenstrahlung;  $\text{K}_{\alpha}$  -Linie des Kupfers = 1,54178 Å
- $\theta$  = Winkel zwischen einfallender Röntgenstrahlung und der Netzebene
- d = Abstand zwischen 2 Netzebenen

Die Interferenzlinien wurden im Goniometerdiagramm ausgemessen (Bestimmung von  $2\theta$ ) und die Intensitäten bestimmt, wobei für die stärkste Linie die Intensität von 10 angenommen wurde und alle anderen Intensitäten als Bruchteil davon angegeben sind.

Die Identifizierung der Aktivtonerde - Modifikation erfolgte mittels der A.S.T.M. - Kartei und Röntgendaten, die Neuwinger / 55 / in seiner Dissertation veröffentlicht hat und neueren Datums sind als die Daten aus der A.S.T.M. -Kartei.

### 14.3. Phosphatbestimmung

Es fand die Molybdat-Vanadat-Methode Verwendung, die auf der Bildung einer gelb gefärbten Molybdat-Vanadat-Phosphatsäure beruht / 118 /:



#### - Reagenzlösungen

1. Salpetersäure 1 auf 3 verdünnt

2. 0,1%-ige Ammoniumvanadat - Lösung:

1,0 g  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  werden in ca. 500 ml siedendem bidestilliertem Wasser gelöst, nach dem Erkalten mit 10 ml  $\text{HNO}_3$  konz. versetzt und mit  $\text{H}_2\text{O}_{\text{bid.}}$  auf 1 l aufgefüllt.

3. 2,5%-ige Ammoniummolybdat-Lösung

25 g  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  werden in ca. 800 ml  $\text{H}_2\text{O}_{\text{bid.}}$  bei etwa  $50^\circ\text{C}$  gelöst und nach dem Abkühlen auf 1 l aufgefüllt.

Die 3 Lösungen werden im Verhältnis 1:1:1 gemischt und das so hergestellte VM-Reagenz lichtgeschützt in einer braunen Flasche aufbewahrt.

#### - Eichkurve und Messung

In einem 50 ml Meßkolben wurden 1-40 ml  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  bzw. der zu messenden Lösung mit einer Konzentration zwischen 5 und 7 mg/l P mit 10 ml VM-Reagenz versetzt und mit  $\text{H}_2\text{O}_{\text{bid.}}$  auf 50 ml aufgefüllt. Innerhalb von 30 Minuten bleibt die Intensität der gelben Farbe konstant. Die Extinktion wird bei 7 Wellenlängen zwischen 350 und 410 nm gemessen und die Einzelergebnisse gemittelt. Als Vergleichslösung diente dabei das 10:50 verdünnte VM-Reagenz.

#### 14.4.DOC-Bestimmung

Zur Bestimmung des organisch gebundenen Kohlenstoffs wurde das DOC-Gerät von Beckman verwendet. Die Proben wurden nach Filtration durch ein 0,45 µm Filter im Sauerstoffstrom verbrannt und das entstehende CO<sub>2</sub> schwingungsspektroskopisch analysiert.

Zur Erstellung einer Eichkurve wurde 3,75 g Oxalsäure in 1 l H<sub>2</sub>O bid. gelöst. Die Stammlösung von 1000 mg/l C wurde jeweils auf die Konzentration 500,400,250,100 und 50 mg/l verdünnt und mit einer 5 µl-Spritze in das Meßgerät gegeben, wobei mindestens 2 Messungen pro Eich- und Meßlösung durchgeführt wurden.

#### 14.5.Ca-Bestimmung

Die Bestimmung der eingebauten Menge Ca in das Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gitter erfolgte nach Pulverisierung mit der Röntgenfluoreszenzanalyse (energiedispersives Röntgenspektrometer). Dazu werden 0,5-1,0 g Oxid mit Zn K<sub>α</sub>-Strahlung angeregt und mit dem Analysator NS 880 gemessen.



15 . Literaturverzeichnis

=====

- / 1 / Wild,A.  
The retention of phosphates by soil  
J.Soil Science 1 (1950),S.221-238
- / 2 / Bohnsack,G.  
Eine Bestimmungsmethode für Huminsäure im Wasser  
Mitteilungen des Ver. der Großkesselbetreiber 73 (1961),S.276-279
- / 3 / Yee,W.C.  
Selective Removal of Mixed Phosphates by Activated Alumina  
Journal AWWA 57 (1966),S.239-247
- / 4 / Ploetz,T.  
Reinigung von Bleichereiabwässern der Zellstoffindustrie  
mit Aluminiumoxid  
Das Papier 28 (1974),S.39-43
- / 5 / Klopp,R.  
Untersuchungen zur Sorption organischer Verbindungen aus  
Wasser an Aluminiumoxid  
Dissertation Universität Karlsruhe (TH) 1979
- / 6 / Eberle,S.H.,Donnert,D.,Stöber,H.  
Untersuchungen über die Adsorption und Abscheidung organischer  
Verbindungen aus Wasser durch Aluminiumoxid  
Chem.-Ing.Technik 48 (1976),S.731
- / 7 / Rohmann,U.,Sontheimer,H.  
Untersuchungen zum Sorptionsmechanismus von organischen  
Säuren an Aluminiumoxid  
Vom Wasser 50 (1978),S.301-318
- / 8 / Eberle,S.H.,Klopp,R.,Anwar,S.  
Quantitative Beschreibung von Adsorptionsgleichgewichten  
mit Aluminiumoxid auf Basis einer Überlagerung von  
2 Langmuir Isothermen  
KfK-2588 UF (1978)

- / 9 / Zahn,A.  
Einsatzmöglichkeiten von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  zur Reinigung textiler  
Abwässer  
Melliand Textilberichte 6 (1975),S.477-482
- / 10 / Hepp,H.,Offenbartl,H.  
Kreislaufführung von Färbereiabwässern nach Reinigung  
mit Aktivtonerde  
Melliand Textilberichte 59 (1978),S.589-592
- / 11 / Rubel,F.,Wosley,R.D.  
The Removal of Excess Fluoride from Drinking Water by  
Actives Alumina  
Journal AWWA 71 (1979),S.45-49
- / 12 / Bellack,E.  
Arsenic Removal from Potable Water  
Journal AWWA 63 (1971),S.454-458
- / 13 / Choi,W.W.,Chen,K.Y.  
Evaluation of Boron by Removal by Adsorption on Solids  
Env.Sci.Technology 13 (1979),S.189-196
- / 14 / Donnert,D.,Eberle,S.H.,Netzger,H.,Endres,G.,Sapandowski,H.-P.  
Untersuchungen über die Rückgewinnung von Phosphaten aus  
Abwässern mittels Aluminiumoxid  
Vom Wasser 50 (1978),S.125-136
- / 15 / Anwar,S.  
Über die Verbesserung der Adsorptionkapazität von Aktivtonerde  
für Phosphat und Chromat durch Dotieren  
Dissertation Universität Karlsruhe (TH) 1980
- / 16 / Haber,F.  
Naturwissenschaften 13 (1925),S.1007
- / 17 / Stumpf,H.,Russel,A.  
Ind.Eng.Chem. 42 (1950),S.1398

- / 18 / Peri, J.B.  
Infrared and Gravimetric Study of the Hydration of  $\gamma$ -Alumina  
J.Phys.Chem. 69 (1965), S.221-230
- / 19 / Krischner, H.  
Das System Aluminiumoxid-Wasser  
Habilitationsschrift Universität Graz (TH) 1964
- / 20 / Willstätter, R., Kraut, H.  
Ber.dt.chem.Ges. 57 B (1924), S.1082
- / 21 / Bye, G.C., Robinson, J.G.  
Crystallisation Processes in Aluminium Hydroxide Gels  
Kolloid-Z.u.Z.für Polymere 198 (1964), S.53
- / 22 / Torkar, K., Krischner, H., Biegler, H.  
Untersuchungen über Aluminiumhydroxide und -oxide, 12. Mitt.  
Mh.Chemie 94 (1963), S.110-123
- / 23 / Torkar, K., Krischner, H.  
Ber.d.dt.keram.Ges. 39 (1962), S.133
- / 24 / Torkar, K., Eggert, H., Krischner, H., Worel, H.  
Untersuchungen über Aluminiumhydroxide und -oxide, 7. Mitt.  
Mh.Chemie 92 (1961), S.512-524
- / 25 / Steggerda, J.J.  
De Vorming van Actief Aluminiumoxyde  
Thesis, Universität Delft 1955
- / 26 / Ginsberg, H., Hüttig, W., Stiehl, H.  
Z.anorg.allg.Chemie 309 (1961), S.233
- / 27 / Maciver, D.S., Tobin, H.H., Barth, R.T.  
Catalytic Aluminas  
J.Cat. 2 (1963), S.485-497
- / 28 / Schmah, H.  
Einfache Darstellung von gut durchgebildetem Bayerit  
Z.Naturf. 1 (1946), S.323-324

- / 29 / Sato,T  
J.Appl.Chem.Lond. 14 (1964),S.303
- / 30 / Oomes,L.E.,de Boer,J.H.,Lippens,B.C.  
in "Reactivity of Solids",S.317-320,Elsevier,Amsterdam (1961)
- / 31 / Ginsberg,H.,Hüttig,W.,Stiehl,H.  
Z.anorg.allg.Chemie 318 (1962),S.238
- / 32 / Treibmann,D.,Simon,A.  
Vergleich der katalytischen Aktivität von Aluminiumoxiden  
mit Herstellungsart und Adsorptionsstruktur  
Z.anorg.allg.Chemie 350 (1967),S.281-294
- / 33 / Hauschild,U.  
Über Nordstrandit  
Z.anorg.allg.Chemie 324 (1963),S.15-30
- / 34 / Torkar,K.,Krischner,H.  
Mh.Chem. 91 (1960),S.757-763
- / 35 / Osborn,E.F.,Roy,R.  
Amer.Mineral. 37 (1952),S.300
- / 36 / Fricke,R.,Jockers,K.  
Z.Naturf. 2 (1947),S.244
- / 37 / Torkar,K.,Worel,H.,Krischner,H.  
Mh.Chemie 91 (1960),S.653-657
- / 38 / Krischner,H.,Torkar,K.,Hoffmann,R.  
Über den Einbau von Fremdionen in  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,1.Mitt.  
Mh.Chemie 98 (1967),S.2348-2355
- / 39 / Bragg,W.H.  
Nature 95 (1915),S.561
- / 40 / Nishikawa,S.  
Proc.Tokyo Math.Phys.Soc. 8 (1915),S.199

- / 41 / Verwey, E.J.W., Heilmann, E.L.  
J.Chem.Phys. 15 (1947), S.174
- / 42 / Verwey, E.J.W.  
The Structure of the Electrolytical Oxide Layer on Aluminium  
Z.Krist.Mineral. 91 (1935), S.317-320
- / 43 / Hägg, G., Söderholm, G.  
Die Kristallstrukturen von Mg-Al-Spinellen mit  $Al_2O_3$ -Überschuß  
und von  $\gamma-Al_2O_3$   
Z.Phys.Chem. 29 (1935), S.88-94
- / 44 / Hoffmann, R.  
Der Einfluß von Ca auf die Eigenschaften und das  
Reaktionsverhalten von  $\gamma-Al_2O_3$   
Dissertation Universität Graz (TH) 1965
- / 45 / Donnert, D.  
Der Einfluß von Struktur und Fremdionengehalt der  
Aluminiumoxide auf die Spinellbildung  
Dissertation Universität Graz (TH) 1968
- / 46 / Saalfeld, H.  
N.Jb.Mineral.Abh. 95 (1960), S.1
- / 47 / Van Nordstrand, R.A.  
Proc.Symp.Techniques of Catalyst.Preparation  
Dallas 1956, S.43
- / 48 / A.S.T.M.-Kartei (20-111) Ref.Rothbauer, Zigan, O'Daniel  
Z.Krist. 125 (1967), S.317-331
- / 49 / A.S.T.M.-Kartei (7-324) Ref.Gillery, Min.Ind.,  
Pennsylvania State Univ.
- / 50 / van Oosterhout, G.W.  
Morphology of Synthetic Submicroscopic Crystals of  
 $\alpha$ - and  $\gamma$ - $FeOOH$  and of  $\gamma$ - $Fe_2O_3$   
Acta Cryst. 13 (1960), S.932-935

- / 51 / A.S.T.M.-Kartei (21-1307) Ref.National Bureau of Standards  
Circular 539,3,38 (1953)
- / 52 / A.S.T.M.-Kartei (5-0355) Ref.Swanson,Fuyat,  
NBS Circular 539,3 (1953)
- / 53 / Papeé,D.,Tertian,R.  
Etude de la décomposition thermique de l'hydrargillite  
et de la constitution de l'alumine activee  
Bull.Soc.chim. (France) 22 (1959),S.983-991
- / 54 / Lippens,B.C.  
Structure and Texture of Aluminas  
Proefschrift,Universität Delft 1961
- / 55 / Neuwinger,H.D.  
Darstellung und Oberflächeneigenschaften verschiedener  
Aluminiumoxidformen  
Dissertation Universität Heidelberg 1970
- / 56 / Nordwestdeutsche Chemiedozententagung  
Symposium über Nomenklaturfragen bei Aluminiumoxiden  
Münster,31.3.1957
- / 57 / IUPAC:Manual of Symbols and Terminology  
Pure and Applied Chemistry 31 (1972),S.579
- / 58 / Dubinin,M.M.  
J.Colloid Interface Sci. 23 (1967),S.487
- / 59 / Unger,K.  
Hohlraumstruktur poröser Adsorbentien  
Angew.Chemie 84 (1972),S.332
- / 60 / Kubelka,P.  
Die Dampfdruckisotherme und die submikroskopische Struktur  
der aktiven Kohle  
Kolloid-Zeitschrift 55 (1931),S.129-143

- / 61 / Gregg, S.J., Sing, K.S.W.  
Adsorption, Surface Area and Porosity  
Academic Press, London, 1967
- / 62 / Wheeler, A.  
Reaction Rates and Selectivity in Catalyst Pores  
Emmett, Catalysis II, Reinhold Publ. Corp. 1955
- / 63 / Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E.  
Adsorption of Gases in Multimolecular Layers  
J. Am. Chem. Soc. 60 (1938), S. 309
- / 64 / Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen  
durch Gasadsorption nach Brunauer, Emmett und Teller (BET)  
DIN 66131, Beuth, Berlin 1973
- / 65 / Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen  
durch Stickstoffadsorption  
DIN 66132, Beuth, Berlin 1975
- / 66 / Langmuir, J.  
The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass,  
Mica and Platinum  
J. Am. Chem. Soc. 40 (1918), S. 1361
- / 67 / Pierce, C.  
Computation of Pore Sizes from Physical Adsorption Data  
J. Phys. Chem. 57 (1953), S. 149
- / 68 / de Boer, J.H., Zwietering, P., Fortuin, J.M.H.  
Kon. Ned. Ak. Wetensch. Verslag 63 (1954), S. 160
- / 69 / Everett, D.H.  
The Structure and Properties of Porous Materials  
Butterworth, London (1958), S. 95
- / 70 / de Boer, J.H.  
The Structure and Properties of Porous Materials  
Butterworth, London (1958), S. 68

- / 71 / Gurwitsch, L.  
J. Phys. Chem. Soc. (Russ.) 47 (1915), S. 805
- / 72 / Ritter, H. L., Drake, L. C.  
Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 17 (1945), S. 782
- / 73 / Winslow, N. M., Shapiro, J. J.  
ASTM-Bulletin 1959, S. 39
- / 74 / Joynes, L. G., Barrett, E. P., Skold, R.  
J. Am. Chem. Soc. 73 (1951), S. 3155
- / 75 / Reich, B.  
Die Bestimmung der Porengrößen-Verteilung in grobporösen  
Körpern mit Hilfe der Hg-Porosimetrie  
Chem.-Ing.-Technik 39 (1967), S. 1277
- / 76 / Hölzel, G.  
Untersuchungen zum Einfluß der Struktur von Aktivkohlen  
auf die Sorption organischer Wasserinhaltsstoffe  
Dissertation Universität Karlsruhe (TH) 1980
- / 77 / Jüntgen, H., Seewald, H.  
Charakterisierung der Porenstruktur mikroporöser Adsorbentien  
aus Kohlenstoff  
Berichte der Bunsengesellschaft 79 (1975), S. 734-738
- / 78 / Seewald, H.  
Untersuchung zur Sorption organischer Stoffe an Aktivkohle  
Dissertation Bergbau-Forschung, Essen 1974
- / 79 / Guinier, A., Fournet, G.  
Small-Angle Scattering of X-Rays  
Wiley, New-York 1955
- / 80 / Spencer, D. H. T.  
in R. L. Bond: Porous Carbon Solids  
Academic Press, New-York 1967, S. 87



- / 81 / Ihm, S.K., Ruckenstein, E.  
J. of Colloid and Interface Sci. 61 (1977), S. 146 ff.
- / 82 / Mottlau, A.J., Fischer, N.E.  
Analyt. Chem. 34 (1962), S. 714
- / 83 / Innes, W.B.  
Analyt. Chem. 28 (1956), S. 332
- / 84 / Halász, I., Martin, K.  
Ber. Bunseng. Physik. Chemie 79 (1975), S. 731
- / 85 / Martin, K.  
Bestimmung der Porenverteilung mit Ausschlußchromatographie  
Dissertation Universität Saarbrücken 1975
- / 86 / Berry, L.V., Engelhardt, H.  
J. Chromatogr. 95 (1974), S. 27
- / 87 / Weigand, N.  
Neuartige Kationenaustauscher in der Hochdruckflüssig-  
chromatographie  
Dissertation Universität Saarbrücken 1974
- / 88 / Karger, B.L., Conroe, K., Engelhardt, H.  
J. Chromatogr. Sci. 8 (1970), S. 24
- / 89 / Halász, I., Naefe, M.  
Analyt. Chemie 44 (1972), S. 76
- / 90 / Vollmert, B.  
Grundriß der Makromolekularen Chemie  
Springer-Verlag (1962), S. 207; 291
- / 91 / Casassa, E.F., Tagami, Y.  
Macromolecules 2 (1969), S. 14
- / 92 / van Kreveeld, M.E., van Den Hoed, N.  
J. of Chromatogr. 83 (1973), S. 111

- / 93 / Einstein,A.  
Ann.Phys.IV. 19 (1906),S.289;34 (1911),S.591
- / 94 / Kuhn,W.  
Kolloid-Zeitschrift 68 (1934),S.2
- / 95 / Staudinger,H.  
Organische Kolloidchemie,Vieweg-Verlag 1950
- / 96 / Marck,H. et al.  
High Polymers,Interscience Publ.Band 2,New-York 1940
- / 97 / Houwink,R.  
Chemie und Technologie der Kunststoffe  
Akadem.Verl.Ges.Leipzig 1954/56
- / 98 / Flory,P.J.  
Principles of Polymer Chemistry  
Cornell Univ.Press,New-York 1953
- / 99 / Meyerhoff,G.  
Makromolekulare Chemie 89 (1965),S.282
- / 100 / Zimm,B.,Stockmeyer,W.H.  
J.Chem.Phys. 17 (1949),S.1301
- / 101 / Zimm,B.,Kilb,R.W.  
J.Polym.Sci. 37 (1959),S.19
- / 102 / Kirkwood,J.G.,Risemann,J.  
J.Chem.Phys. 16 (1948),S.565
- / 103 / Cantow,J.R.,Johnson,J.F.  
J.Polym.Sci. A1 5 (1967),S.2835
- / 104 / Verhoff,F.H.,Sylvester,N.D.  
J.Macromol.Sci.Chem. A4 (1970),S.979

- / 105 / de Vries, A.J., Le Page, M., Beau, R., Guillemin, C.L.  
Analyt. Chem. 39 (1967), S. 935
- / 106 / Yau, W.W., Malone, C.P., Suchan, H.L.  
Gel Permeation Chromatography, Wiley-Verlag New-York 1971, S. 105
- / 107 / Halász, I., Martin, K.  
Porengrößen von Festkörpern  
Angew. Chemie 90 (1978), S. 954
- / 108 / Halász, I., Vogtel, P., Groh, R.  
Bestimmung der Porenverteilung mikroporöser Festkörper  
mittels ausschlußchromatographischer Messungen  
Zeitschrift f. Physik. Chemie 112 (1978), S. 235
- / 109 / Hepp, H.  
Die adsorptive Reinigung von Abwässern mit gekörnter  
Aktivtonerde  
Vom Wasser 47 (1976), S. 181
- / 110 / Fricke, R., Jockers, K.  
Porosität und Oberfläche verschiedener Aluminiumhydroxide  
und Oxide  
Z. anorg. u. allg. Chemie 265 (1951), S. 44
- / 111 / Frederickson jr., L.D.  
Characterization of Hydrated Aluminas by Infrared  
Spectroscopy; Application to Study of Bauxite Ores  
Analytical Chemistry 26 (1954), S. 1883-1885
- / 112 / Fricke, R.  
Handbuch der Katalyse IV, 1943, Springer-Verlag Wien
- / 113 / Kochendörfer, A.  
Z. Kristallogr. 105 (1944), S. 393; 438

- / 114 / Mehrotra,R.P., Balamalliah,G.  
Effect of Activation Conditions on the Surface Area of  
Aluminas  
Indian J. of Technology 11 (1973),S.303
- / 115 / Russell,A.S., Cochran,C.N.  
in "Structure and Properties of Porous Materials",J.H.de Boer  
S.68 (1958)
- / 116 / Krischner,H., Torkar,K., Mulder,J.A.  
Über den Einbau von Fremdionen in  $Al_2O_3$ , 3.Mitt.  
Monatshefte für Chemie 99 (1968),S.823-831
- / 117 / Haul,R., Dümbgen,G.  
Vereinfachte Methode zur Messung von Oberflächengrößen durch  
Gasadsorption  
Chem.-Ing.-Technik 35 (1963),S.586-589
- / 118 / Gericke,S., Kurmies,B.  
Chlorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure mit  
Vanadat-Molybdat  
Z.Analyt.Chemie 37 (1952),S.15-22
- / 119 / Rezanovich,A., Jean,W.O., Goring,D.A.J.  
High Resolution Electron Microscopy of Sodium Lignin Sulfonate  
J.Appl.Polymer Sci. 8 (1964),S.181

Oxid:CTG 100 S=148,5m<sup>2</sup>/g Säule:50x0,4cm LM:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> p=29bar Detektor:254nm  
Oxidmenge:7,0100 g

Standard	Ø[Å]	R <sub>t</sub> [sec]	F[µl/sec]	V[µl]	ΔV <sub>p</sub> [%]	φ [Å]	log φ[Å]	ΔV[µl]	ΔV <sub>p</sub> [%]
Benzol	7,4	435	8,830	3842,5	100,0	9,0	0,95	132,5	8,8
4-Ph	10,9	420	8,830	3710,0	91,2	11,3	1,05	44,0	2,9
Biphenyl	11,8	415	8,830	3666,0	88,2	13,7	1,14	36,0	2,4
p-Terphenyl	16,1	411	8,830	3630,0	85,8	30,0	1,48	441,0	29,4
PST I	55,9	361	8,830	3189,0	56,5	67,5	1,83	80,0	5,3
PST II	81,6	352	8,830	3109,0	51,1	106,8	2,03	123,0	8,2
PST III	140,0	338	8,830	2986,0	42,9	173,4	2,24	124,0	8,3
PST IV	215,0	324	8,830	2862,0	34,7	252,6	2,40	115,0	7,7
PST V	297,0	311	8,830	2747,0	27,0	413,6	2,62	79,0	5,3
PST VI	576,0	302	8,830	2668,0	21,8	685,1	2,84	98,0	6,5
PST VII	815,0	291	8,830	2570,0	15,2	1068,1	3,03	61,0	4,1
PST VIII	1400,0	284	8,830	2509,0	11,2	1643,7	3,22	9,0	0,6
PST IX	1930,0	283	8,830	2500,0	10,6	2672,2	3,43	62,0	4,1
PST X	3700,0	276	8,830	2438,0	6,5	4094,0	3,61	97,0	6,5
PST XI	4530,0	265	8,830	2341,0	0				

16. Tabel 1 enanhang

Oxid:CTG 200 S=158,5 m<sup>2</sup>/g Säule:25x0,4cm LM:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> p=15bar Detektor:254nm  
 Oxidmenge:3,7684 g

Standard	$\phi$ [Å]	R <sub>t</sub> [sec]	F [µl/sec]	V [µl]	$\Delta V_p$ [%]	$\bar{\phi}$ [Å]	log $\bar{\phi}$ [Å]	$\Delta V$ [µl]	$\Delta V_p$ [%]
Benzol	7,4	301	8,333	2508,3	100,0	9,0	0,95	39,9	6,5
4-Ph	10,9	283	8,722	2468,4	93,5	13,2	1,12	170,3	27,7
8-Ph	15,9	239	9,615	2298,1	65,8	29,8	1,47	205,6	33,4
PST I	55,9	162	12,917	2092,5	32,5	67,5	1,83	26,3	4,3
PST II	81,6	161	12,833	2066,2	28,2	106,9	2,03	72,4	11,8
PST III	140,0	158	12,619	1993,8	16,4	173,5	2,24	50,8	8,3
PST IV	215,0	201	9,667	1943,0	8,2	252,7	2,40	0,6	0,1
PST V	297,0	163	11,917	1942,4	8,1	413,6	2,62	23,8	3,9
PST VI	576,0	161	11,917	1918,6	4,2	685,2	2,84	14,3	2,3
PST VII	815,0	197	9,667	1904,3	1,9	1921,4	3,28	11,6	1,9
PST XI	4530,0	167	11,333	1892,7	0				

Oxid:Merck aktiv neutral S=78,6m<sup>2</sup>/g Säule:25x0,4cm LM:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> p=4bar Detektor:254nm  
 Oxidmenge:3,0026 g

Standard	ϕ [Å]	R <sub>t</sub> [sec]	F [μl/sec]	V [μl]	ΔV <sub>p</sub> [%]	ϕ̄ [Å]	log ϕ̄ [Å]	ΔV [μl]	ΔVP [%]
Benzol	7,4	177	16,667	2950,0	100,0	7,9	0,90	166,7	15,1
2-Ph	8,5	167	16,667	2783,3	84,8	9,6	0,98	33,3	3,0
4-Ph	10,9	165	16,667	2750,0	81,8	11,3	1,05	23,6	2,1
Biphenyl	11,8	151	18,056	2726,4	79,6	13,7	1,14	148,1	13,5
8-Ph	15,9	153	16,852	2578,3	66,2	29,8	1,47	208,3	18,9
PST I	55,9	158	15,000	2370,0	47,3	67,5	1,83	79,5	7,2
PST II	81,6	151	15,169	2290,5	40,0	106,8	2,03	121,1	11,0
PST III	140,0	142	15,277	2169,4	29,0	173,5	2,24	149,8	13,6
PST IV	215,0	133	15,185	2019,6	15,4	252,7	2,40	37,8	3,4
PST V	297,0	131	15,128	1981,8	11,9	413,6	2,62	91,8	8,3
PST VI	576,0	127	14,882	1890,0	3,6	685,1	2,84	30,0	2,7
PST VII	815,0	124	15,000	1860,0	0,9	1921,4	3,28	10,0	0,9
PST XI	4530,0	111	16,667	1850,0	0				

Oxid:Merck 90 sauer S=95,7m<sup>2</sup>/g Säule:25x0,4cm LM:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> p=8bar Detektor:254nm  
 Oxidmenge:3,3270 g

Standard	ϕ [Å]	R <sub>t</sub> [sec]	F [μl/sec]	V [μl]	ΔV <sub>p</sub> [%]	ϕ̄ [Å]	log ϕ̄ [Å]	ΔV [μl]	ΔVP [%]
Benzol	7,4	257	11,000	2827,0	100,0	7,9	0,90	27,0	3,5
2-Ph	8,5	360	7,778	2800,0	96,5	9,6	0,98	10,0	1,3
4-Ph	10,9	279	10,000	2790,0	95,2	12,1	1,08	13,3	1,7
6-Ph	13,4	357	7,778	2776,7	93,5	14,6	1,16	40,9	5,3
8-Ph	15,9	343	7,976	2735,8	88,3	18,2	1,26	128,6	16,5
12-Ph	20,8	361	7,222	2607,2	71,8	34,1	1,53	157,2	20,2
PST I	55,9	252	9,722	2450,0	51,6	67,5	1,83	66,7	8,6
PST II	81,6	330	7,222	2383,3	43,0	106,9	2,03	78,0	10,0
PST III	140,0	247	9,333	2305,3	33,0	173,5	2,24	132,8	17,1
PST IV	215,0	237	9,167	2172,5	16,0	252,7	2,40	65,5	8,4
PST V	297,0	294	7,167	2107,0	7,6	492,0	2,69	35,5	4,5
PST VII	815,0	259	8,000	2072,0	3,1	1068,2	3,03	4,7	0,6
PST VIII	1400,0	258	8,013	2067,3	2,5	2276,0	3,36	19,2	2,5
PST X	3700,0	253	8,095	2048,1	0				



Oxid:SES 300 S=243,0m<sup>2</sup>/g Säule:50x0,4cm LM:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> p=22bar Detektor:254nm  
 Oxidmenge:6,3940 g

Standard	$\phi$ [Å]	R <sub>t</sub> [sec]	F [µl/sec]	V [µl]	$\Delta V_p$ [%]	$\bar{\phi}$ [Å]	log $\bar{\phi}$ [Å]	$\Delta V$ [µl]	$\Delta V_p$ [%]
Benzol	7,4	1173	3,417	4007,8	100,0	7,9	0,90	159,7	8,6
2-Ph	8,5	1039	3,704	3848,1	91,4	9,6	0,98	64,8	3,5
4-Ph	10,9	1135	3,333	3783,3	88,0	12,1	1,08	38,3	2,0
6-Ph	13,4	642	5,833	3745,0	85,9	14,6	1,16	76,2	4,1
8-Ph	15,9	811	4,524	3668,8	81,8	18,2	1,26	52,9	2,8
12-Ph	20,8	635	5,694	3615,9	79,0	34,1	1,53	485,1	26,0
PST I	55,9	867	3,611	3130,8	53,0	67,5	1,83	124,9	6,7
PST II	81,6	887	3,389	3005,9	46,3	106,9	2,03	209,0	11,2
PST III	140,0	808	3,462	2796,9	35,0	173,5	2,24	114,7	6,1
PST IV	215,0	680	3,944	2682,2	28,9	252,7	2,40	121,6	6,5
PST V	297,0	650	3,939	2560,6	22,4	413,6	2,62	104,7	5,6
PST VI	576,0	835	2,941	2455,9	16,8	685,2	2,84	46,7	2,5
PST VII	815,0	783	3,077	2409,2	14,2	1068,2	3,03	50,6	2,7
PST VIII	1400,0	762	3,095	2358,6	11,5	1643,8	3,22	14,4	0,8
PST IX	1930,0	795	2,949	2344,2	10,8	2672,3	3,43	138,6	7,4
PST X	3700,0	748	2,949	2205,6	3,3	4094,0	3,61	62,0	3,3
PST XI	4530,0	689	3,111	2143,6	0				

Oxid: Compalox Spez. Oberfläche: 141,5 m<sup>2</sup>/g Säule: 25x0,4 cm LM: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> p=26 bar Detektor: 254 nm  
Oxidmenge: 4,1108 g

Standard	$\phi$ [Å]	Rt [sec]	F [μl/sec]	V [μl]	$\Delta V_p$ [%]	$\bar{\phi}$ [Å]	$\log \bar{\phi}$ [Å]	$\Delta V$ [μl]	$\Delta V$ [%]
Benzol	7,4	578	4,605	2661,8	100,0	7,93	0,90	45,8	3,83
2-Ph	8,5	654	4,000	2616,0	96,2	9,63	0,98	20,0	1,67
4-Ph	10,9	708	3,667	2596,0	94,5	11,34	1,05	41,9	3,51
Biphenyl	11,8	621	4,113	2554,1	91,0	12,57	1,10	38,0	3,18
6-Ph	13,4	647	3,889	2516,1	87,8	14,60	1,16	14,9	1,25
8-Ph	15,9	696	3,594	2501,2	86,6	18,19	1,26	44,7	3,74
12-Ph	20,8	696	3,529	2456,5	82,8	34,10	1,53	451,7	37,79
PST I	55,9	522	3,841	2004,8	45,0	67,54	1,83	63,4	5,30
PST II	81,6	501	3,875	1941,4	39,7	106,88	2,03	65,9	5,51
PST III	140,0	484	3,875	1875,5	34,2	173,49	2,24	123,7	10,35
PST IV	215,0	462	3,792	1751,8	23,9	252,70	2,40	65,1	5,45
PST V	297,0	454	3,715	1686,7	18,4	413,61	2,62	47,9	4,01
PST VI	576,0	437	3,750	1638,8	14,4	898,00	2,95	17,8	1,49
PST VIII	1400,0	430	3,770	1621,0	12,9	1643,78	3,22	12,2	1,02
PST IX	1930,0	429	3,750	1608,8	11,9	2672,26	3,43	31,9	2,67
PST X	3700,0	410	3,846	1576,9	9,2	4094,02	3,61	110,3	9,23
PST XI	4530,0	337	4,352	1466,6	6				

Oxid:GX S=123,1m<sup>2</sup>/g Säule:25x0,4cm LM:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> p=10bar Detektor:254nm  
 Oxidmenge:3,3761 g

Standard	$\phi$ [Å]	R <sub>t</sub> [sec]	F [µl/sec]	V [µl]	$\Delta V_p$ [%]	$\bar{\phi}$ [Å]	log $\bar{\phi}$ [Å]	$\Delta V$ [µl]	$\Delta V_p$ [%]
Benzol	7,4	229	12,000	2748,0	100,0	7,9	0,90	59,3	7,7
2-Ph	8,5	239	11,250	2688,7	92,3	9,6	0,98	14,2	1,8
4-Ph	10,9	239	11,190	2674,5	90,4	12,1	1,08	5,2	0,7
6-Ph	13,4	286	9,333	2669,3	89,7	14,6	1,16	66,0	8,6
8-Ph	15,9	284	9,167	2603,3	81,2	18,2	1,26	9,1	1,2
12-Ph	20,8	283	9,167	2594,2	79,9	34,1	1,53	282,3	36,8
PST I	55,9	287	8,056	2311,9	43,2	67,5	1,83	103,6	13,5
PST II	81,6	265	8,333	2208,3	29,7	106,9	2,03	81,6	10,6
PST III	140,0	264	8,056	2126,7	19,1	173,5	2,24	51,8	6,8
PST IV	215,0	249	8,333	2074,9	12,4	252,7	2,40	33,3	4,3
PST V	297,0	245	8,333	2041,6	8,0	644,8	2,81	18,4	2,4
PST VIII	1400,0	165	12,262	2032,2	5,6	1643,8	3,22	27,9	3,6
PST IX	1930,0	164	12,167	1995,3	2,0	2672,3	3,43	15,3	2,0
PST X	3700,0	165	12,000	1980,0	0				

Oxid:hydrangitit  $S=4,7\text{m}^2/\text{g}$  Säule:25x0,4cm LH:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> p=60bar Detektor:254nm  
Oxidmenge:4,4990g

Standard	$\phi$ [Å]	$R_t$ [sec]	F [µl/sec]	V [µl]	$\Delta V_p$ [%]	$\bar{\phi}$ [Å]	$\log \bar{\phi}$ [Å]	$\Delta V$ [µl]	$\Delta V_p$ [%]
Benzol	7,4	410	3,704	1518,5	100,0	9,3	0,97	5,6	6,0
Biphenyl	11,8	380	3,981	1512,9	94,0	12,6	1,10	9,6	10,2
6-Ph	13,4	396	3,796	1503,3	83,8	14,7	1,17	3,3	3,5
p-Terphenyl	16,1	350	4,286	1500,0	80,3	30,0	1,48	10,5	11,2
PST I	55,9	368	4,042	1489,5	69,1	109,6	2,04	12,4	13,2
PST IV	215,0	376	3,929	1477,1	56,0	252,7	2,40	10,4	11,1
PST V	297,0	600	2,444	1466,7	44,9	413,6	2,62	16,3	17,3
PST VI	576,0	356	4,074	1450,4	27,6	1615,3	3,20	25,9	27,6
PST XI	4530,0	407	3,500	1424,5	0				

Oxid: Böhmit S=48,5m<sup>2</sup>/g Säule: 25x0,4cm LM: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> p=25bar Detektor: 254nm  
 Oxidmenge: 3,0373g

Standard	$\phi$ [Å]	R <sub>t</sub> [sec]	F [µl/sec]	V [µl]	$\Delta V_p$ [%]	$\bar{\phi}$ [Å]	log $\bar{\phi}$ [Å]	$\Delta V$ [µl]	$\Delta V_p$ [%]
Benzol	7,4	744	2,833	2108,0	100,0	7,9	0,90	23,1	3,9
2-Ph	8,5	686	3,039	2084,9	96,1	11,6	1,07	42,4	7,1
8-Ph	15,9	969	2,108	2042,5	89,0	16,0	1,20	45,2	7,6
p-Terphenyl	16,1	1014	1,970	1997,3	81,5	30,0	1,48	35,4	5,9
PST I	55,9	657	2,986	1961,9	75,5	67,5	1,83	51,9	8,7
PST II	81,6	955	2,000	1910,0	66,9	106,9	2,03	168,0	28,1
PST III	140,0	871	2,000	1742,0	38,7	173,5	2,24	70,0	11,7
PST IV	215,0	528	3,167	1672,0	27,0	252,7	2,40	89,7	15,0
PST V	297,0	726	2,179	1582,3	12,0	413,6	2,62	40,8	6,8
PST VI	576,0	668	2,308	1541,5	5,2	685,2	2,84	1,3	0,2
PST VIII	815,0	646	2,384	1540,2	5,0	1254,2	3,10	2,0	0,3
PST IX	1930,0	839	1,833	1538,2	4,6	2672,3	3,43	21,8	3,7
PST X	3700,0	853	1,778	1516,4	1,0	4094,0	3,61	45,9	1,0
PST XI	4530,0	791	1,859	1510,5	0				

Oxid: Bayerit  $S=27,8\text{m}^2/\text{g}$  Säule: 25x0,4cm LM:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  p=40bar Detektor: 254nm  
 Oxidmenge: 3,5824 g

Standard	$\phi$ [Å]	$R_t$ [sec]	F [ $\mu\text{l}/\text{sec}$ ]	V [ $\mu\text{l}$ ]	$\Delta V_p$ [%]	$\bar{\phi}$ [Å]	$\log \bar{\phi}$ [Å]	$\Delta V$ [ $\mu\text{l}$ ]	$\Delta V_p$ [%]
Benzol	7,4	1088	1,746	1899,7	100,0	9,0	0,95	1,5	0,4
4-Ph	10,9	1044	1,818	1898,2	99,6	11,3	1,06	40,3	10,5
Biphenyl	11,8	1059	1,754	1857,9	89,1	12,6	1,10	15,7	4,1
6-Ph	13,4	1077	1,711	1842,2	85,0	14,7	1,17	10,5	2,7
p-Terphenyl	16,1	1099	1,667	1831,7	82,3	18,3	1,26	20,0	5,2
12-Ph	20,8	1087	1,667	1811,7	77,1	34,1	1,53	5,0	1,3
PST I	55,9	1084	1,667	1806,7	75,8	67,5	1,83	18,4	4,8
PST II	81,6	958	1,867	1788,3	71,0	106,9	2,03	29,0	7,5
PST III	140,0	1000	1,759	1759,3	63,4	173,5	2,24	56,2	14,6
PST IV	215,0	984	1,731	1703,1	48,8	252,7	2,40	41,4	10,8
PST V	297,0	997	1,667	1661,7	38,0	413,6	2,62	38,4	10,0
PST VI	576,0	974	1,667	1623,3	28,0	898,0	2,95	8,3	2,2
PST VIII	1400,0	918	1,759	1615,0	25,9	1643,8	3,22	12,6	3,3
PST IX	1930,0	1018	1,574	1602,4	22,6	2672,3	3,43	86,7	22,6
PST X	3700,0	937	1,618	1515,7	0				

Oxid: S=388,3m<sup>2</sup>/g Säule:25x0,4cm LN:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> p=80bar Detektor:254nm  
 BU10S400-69 Oxidmenge:2,2633 g

Standard	$\phi$ [Å]	R <sub>t</sub> [sec]	F [µl/sec]	V [µl]	$\Delta V_p$ [%]	$\bar{\phi}$ [Å]	log $\bar{\phi}$ [Å]	$\Delta V$ [µl]	$\Delta V_p$ [%]
Benzol	7,4	1044	3,000	3132,0	100,0	7,9	0,90	97,4	9,4
2-Ph	8,5	1052	2,885	3034,6	90,6	9,6	0,98	31,9	3,1
4-Ph	10,9	1015	2,958	3002,7	87,5	12,1	1,08	51,5	5,0
6-Ph	13,4	1005	2,937	2951,2	82,6	14,6	1,16	28,4	2,7
8-Ph	15,9	988	2,958	2922,8	79,8	29,8	1,47	355,8	34,3
PST I	55,9	864	2,971	2567,0	45,6	67,5	1,83	12,1	1,2
PST II	81,6	848	3,013	2554,9	44,4	106,8	2,03	25,8	2,5
PST III	140,0	831	3,043	2529,1	41,9	173,5	2,24	40,5	3,9
PST IV	215,0	804	3,095	2488,6	38,0	252,7	2,40	40,6	3,9
PST V	297,0	763	3,208	2448,0	34,1	413,6	2,62	133,5	12,9
PST VI	576,0	804	2,879	2314,5	21,3	897,9	2,95	62,8	6,1
PST VIII	1400,0	772	2,917	2251,7	15,2	1643,8	3,22	66,7	6,4
PST IX	1930,0	760	2,875	2185,0	8,8	2672,3	3,43	80,9	7,8
PST X	3700,0	653	3,222	2104,1	1,0	4094,0	3,61	10,5	1,0
PST XI	4530,0	679	3,083	2093,6	0				

Oxid: S=364,5m<sup>2</sup>/g Säule:25x0,4cm LR:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> p=20bar Detektor:254nm  
 BD10S400-70 Oxidmenge:2,0951 g

Standard	$\phi$ [Å]	R <sub>t</sub> [sec]	F [µl/sec]	V [µl]	$\Delta V_p$ [%]	$\bar{\phi}$ [Å]	log $\bar{\phi}$ [Å]	$\Delta V$ [µl]	$\Delta V_p$ [%]
Benzol	7,4	1000	3,056	3055,6	100,0	7,9	0,90	61,6	5,0
2-Ph	8,5	988	3,030	2994,0	95,0	9,6	0,98	24,6	2,0
4-Ph	10,9	980	3,030	2969,4	93,0	12,1	1,08	72,5	5,9
6-Ph	13,4	964	3,005	2896,9	87,2	27,4	1,44	280,6	22,7
PST I	55,9	883	2,963	2616,3	64,5	67,5	1,83	28,4	2,3
PST II	81,6	854	3,030	2587,9	62,2	106,9	2,03	239,4	19,4
PST III	140,0	732	3,208	2348,5	42,8	173,5	2,24	97,7	7,9
PST IV	215,0	709	3,175	2250,8	34,9	252,7	2,40	155,6	12,6
PST V	297,0	660	3,175	2095,2	22,4	413,6	2,62	95,7	7,7
PST VI	576,0	590	3,389	1995,5	14,7	685,2	2,84	98,9	8,0
PST VII	815,0	622	3,056	1900,6	6,7	1068,2	3,03	31,3	2,5
PST VIII	1400,0	556	3,362	1869,3	4,1	1643,8	3,22	42,1	3,4
PST IX	1930,0	577	3,167	1827,2	0,7	2672,3	3,43	9,1	0,7
PST X	3700,0	595	3,056	1818,1	0				



Oxid: S=154,5m<sup>2</sup>/g Säule:25x0,4cm LM:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> p=7bar Detektor:254nm  
 BU10S600-71 Oxidmenge:3,3584 g

Standard	ϕ[Å]	R <sub>t</sub> [sec]	F[μl/sec]	V[μl]	ΔV <sub>p</sub> [%]	ϕ̄[Å]	log ϕ̄[Å]	ΔV[μl]	ΔV[%]
Benzol	7,4	283	9,667	2735,7	100,0	7,9	0,90	10,4	1,1
2-Ph	8,5	292	9,333	2725,3	98,9	9,6	0,98	17,6	1,8
4-Ph	10,9	322	8,409	2707,7	97,2	12,1	1,08	48,0	4,8
6-Ph	13,4	316	8,417	2659,7	92,3	14,6	1,16	22,0	2,2
8-Ph	15,9	324	8,141	2637,7	90,1	18,2	1,26	37,7	3,8
12-Ph	20,8	312	8,333	2600,0	86,3	34,1	1,53	437,0	44,1
PST I	55,9	218	9,924	2163,0	42,3	67,5	1,83	186,8	18,8
PST II	81,6	167	11,833	1976,2	23,4	106,9	2,03	156,8	15,8
PST III	140,0	158	11,515	1819,4	7,6	442,7	2,65	11,2	1,1
PST VIII	1400,0	221	8,182	1808,2	6,5	1643,8	3,22	55,2	5,6
PST IX	1930,0	178	9,848	1753,0	0,9	2956,8	3,47	9,0	0,9
PST XI	4530,0	218	8,000	1744,0	0				

Oxid: BD10S600-72 S=187,7m<sup>2</sup>/g Säule:25x0,4cm LM:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> p=5bar Detektor:254nm  
 Oxidmenge:3,1950 g

Standard	ϕ[Å]	R <sub>t</sub> [sec]	F[μl/sec]	V[μl]	ΔV <sub>p</sub> [%]	ϕ̄ [Å]	log ϕ̄[Å]	ΔV[μl]	ΔVP[%]
Benzol	7,4	307	9,333	2865,3	100,0	7,9	0,90	155,3	16,1
2-Ph	8,5	271	10,000	2710,0	83,9	9,6	0,98	74,2	7,7
4-Ph	10,9	267	9,872	2635,8	76,2	11,3	1,05	32,8	3,4
Biphenyl	11,8	274	9,500	2603,0	72,8	15,7	1,19	35,7	3,7
12-Ph	20,8	267	9,615	2567,3	69,1	34,1	1,53	381,5	39,6
PST I	55,9	215	10,167	2185,8	29,5	67,5	1,83	61,0	6,3
PST II	81,6	209	10,167	2124,8	23,2	106,9	2,03	111,8	11,6
PST III	140,0	198	10,167	2013,0	11,6	173,5	2,24	78,0	8,1
PST IV	215,0	162	11,944	1935,0	3,5	418,6	2,62	1,7	0,2
PST VII	815,0	200	9,667	1933,3	3,3	1068,2	3,03	12,0	1,2
PST VIII	1400,0	176	10,917	1921,3	2,1	1643,8	3,22	4,7	0,5
PST IX	1930,0	193	9,913	1916,6	1,6	2672,3	3,43	3,1	0,3
PST X	3700,0	178	10,750	1913,5	1,3	4094,0	3,61	12,2	1,3
PST XI	4530,0	184	10,333	1901,3	0				

Oxid: S=70,3m<sup>2</sup>/g Säule:25x0,4cm LM:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> p=130bar Detektor:254nm  
 BU10S900-73 Oxidmenge:2,2894 g

Standard	$\phi$ [Å]	R <sub>t</sub> [sec]	F [µl/sec]	V [µl]	$\Delta V_p$ [%]	$\bar{\phi}$ [Å]	log $\bar{\phi}$ [Å]	$\Delta V$ [µl]	$\Delta V_p$ [%]
Benzol	7,4	1585	1,792	2839,8	100,0	7,9	0,90	33,0	3,6
2-Ph	8,5	1531	1,833	2806,8	96,4	9,6	0,98	13,1	1,5
4-Ph	10,9	1490	1,875	2793,7	94,9	11,3	1,06	103,0	11,4
Biphenyl	11,8	1309	2,056	2690,7	83,5	25,7	1,41	43,4	4,8
PST I	55,9	1373	1,928	2647,3	78,7	67,5	1,83	15,8	1,7
PST II	81,6	1156	2,276	2631,5	77,0	106,9	2,03	26,5	2,9
PST III	140,0	1238	2,104	2605,0	74,1	173,5	2,24	325,4	35,9
PST IV	215,0	1109	2,056	2279,6	38,2	252,7	2,40	24,3	2,7
PST V	297,0	796	2,833	2255,3	35,5	413,6	2,62	55,3	6,1
PST VI	576,0	825	2,667	2200,0	29,4	685,2	2,84	67,7	7,5
PST VII	815,0	890	2,396	2132,3	21,9	1068,2	3,03	11,7	1,3
PST VIII	1400,0	922	2,300	2120,6	20,6	1643,8	3,22	104,6	11,5
PST IX	1930,0	896	2,250	2016,0	9,1	2672,3	3,43	82,4	9,1
PST X	3700,0	1004	1,926	1933,6	0				

Oxid: S=80,7m<sup>2</sup>/g Säule: 25x0,4cm LM: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> p=20bar Detektor: 254nm  
 BD10S900-74 Oxidmenge: 2,3638 g

Standard	ϕ [Å]	R <sub>t</sub> [sec]	F [μl/sec]	V [μl]	ΔV <sub>p</sub> [%]	ϕ̄ [Å]	log ϕ̄ [Å]	ΔV [μl]	ΔV <sub>p</sub> [%]
Benzol	7,4	880	3,509	3087,7	100,0	20,3	1,31	168,8	16,0
PST I	55,9	740	3,944	2918,9	84,0	67,5	1,83	74,9	7,1
PST II	81,6	711	4,000	2844,0	76,9	106,9	2,03	145,1	13,7
PST III	140,0	694	3,889	2698,9	63,2	173,5	2,24	173,5	16,4
PST IV	215,0	638	3,958	2525,4	46,8	252,7	2,40	112,2	10,6
PST V	297,0	587	4,111	2413,2	36,2	413,6	2,62	158,3	15,0
PST VI	576,0	562	4,012	2254,9	21,2	685,2	2,84	178,5	16,9
PST VII	815,0	512	4,056	2076,4	4,3	1068,2	3,03	9,7	0,9
PST VIII	1400,0	520	3,974	2066,7	3,4	2275,9	3,36	35,6	3,4
PST X	3700,0	457	4,444	2031,1	0				

Oxid: S=200,5 m<sup>2</sup>/g Säule:25x0,4cm LM:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> p=25 bar Detektor:254 nm

BD9S600-78

Oxidmenge:2,7245 g

Standard	ϕ [Å]	R <sub>t</sub> [sec]	F [μl/sec]	V [μl]	ΔV <sub>p</sub> [%]	ϕ̄ [Å]	log ϕ̄ [Å]	ΔV [μl]	ΔV <sub>p</sub> [%]
Benzol	7,4	456	6,410	2923,1	100,0	7,9	0,90	67,1	4,6
2-Ph	8,5	459	6,222	2856,0	95,4	10,0	1,00	91,0	6,3
Biphenyl	11,8	474	5,833	2765,0	89,1	13,7	1,14	27,5	1,9
8-Ph	15,9	438	6,250	2737,5	87,2	18,2	1,26	30,3	2,1
12-Ph	20,8	439	6,167	2707,2	85,2	34,1	1,53	427,2	29,4
PST I	55,9	380	6,000	2280,0	55,8	67,5	1,83	119,6	8,2
PST II	81,6	340	6,354	2160,4	47,5	106,9	2,03	98,3	6,8
PST III	140,0	320	6,444	2062,1	40,8	173,5	2,24	109,4	7,5
PST IV	215,0	303	6,444	1952,7	33,3	252,7	2,40	139,9	9,6
PST V	297,0	282	6,429	1812,8	23,6	413,6	2,62	75,6	5,2
PST VI	576,0	271	6,410	1737,2	18,4	898,0	2,95	151,2	10,4
PST VIII	1400,0	244	6,500	1586,0	8,0	1643,8	3,22	10,2	0,7
PST IX	1930,0	241	6,538	1575,8	7,3	2672,3	3,43	11,0	0,8
PST X	3700,0	229	6,833	1564,8	6,6	4094,0	3,61	95,5	6,6
PST XI	4530,0	232	6,333	1469,3	0				

Oxid: S=285,0 m<sup>2</sup>/g Säule:25x0,4cm LM:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> p=15bar Detektor:254 nm  
 BU10D600-79 Oxidmenge: 2,1354 g

Standard	ϕ [Å]	R <sub>f</sub> [sec]	F [μl/sec]	V [μl]	ΔV <sub>p</sub> [%]	ϕ̄ [Å]	log ϕ̄ [Å]	ΔV [μl]	ΔVP [%]
Benzol	7,4	1275	2,436	3061,9	100,0	9,0	0,95	19,5	1,9
4-Ph	10,9	1159	2,625	3042,4	98,1	11,3	1,05	66,1	6,3
Biphenyl	11,8	1157	2,572	2976,3	91,8	25,7	1,41	133,3	12,8
PST I	55,9	1070	2,588	2843,0	79,0	67,5	1,83	212,8	20,4
PST II	81,6	1040	2,529	2630,2	58,7	106,9	2,03	36,6	3,5
PST III	140,0	956	2,713	2593,6	55,2	203,9	2,31	91,7	8,8
PST V	297,0	963	2,598	2501,9	46,4	413,6	2,62	97,8	9,4
PST VI	576,0	911	2,639	2404,1	37,0	685,2	2,84	129,9	12,4
PST VII	815,0	869	2,617	2274,2	24,6	1254,2	3,10	76,4	7,3
PST IX	1930,0	885	2,483	2197,8	17,3	2672,3	3,43	50,8	4,9
PST X	3700,0	851	2,523	2147,0	12,4	4094,0	3,61	130,0	12,4
PST XI	4530,0	828	2,436	2017,0	0				

Oxid: S=195,0 m<sup>2</sup>/g Säule:25x0,4cm LM:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> p=15 bar Detektor:254nm

BD9S600-101

Oxidmenge:2,9219

Standard	$\phi$ [Å]	R <sub>t</sub> [sec]	F [µl/sec]	V [µl]	$\Delta V_p$ [%]	$\bar{\phi}$ [Å]	log $\bar{\phi}$ [Å]	$\Delta V$ [µl]	$\Delta V_p$ %
Benzol	7,4	636	3,833	2438,0	100	7,9	0,90	112,8	10,7
2-Ph	8,5	514	4,524	2325,2	89,3	9,6	0,98	1,9	0,2
4-Ph	10,9	492	4,722	2323,3	89,1	15,1	1,18	34,1	3,2
12-Ph	20,8	492	4,653	2289,2	85,9	34,1	1,53	372,4	35,3
PST I	55,9	400	4,792	1916,8	50,6	67,5	1,83	67,2	6,4
PST II	81,6	386	4,792	1849,6	44,3	106,9	2,03	105,4	10,0
PST III	140,0	364	4,792	1744,2	34,3	173,5	2,24	92,2	8,7
PST IV	215,0	354	4,667	1652,0	25,5	252,7	2,40	46,2	4,4
PST V	297,0	328	4,896	1605,8	21,2	413,6	2,62	100,4	9,5
PST VI	576,0	309	4,872	1505,4	11,7	898,0	2,95	43,9	4,2
PST VIII	1400,0	305	4,792	1461,5	7,5	1643,8	3,22	35,7	3,4
PST IX	1930,0	295	4,833	1425,8	4,1	2672,3	3,43	43,5	4,1
PST X	3700,0	286	4,833	1382,3	0				

```
25*LBL "POR
      E"
26 RCL 04
27 RCL 06
28 -
29 RCL 05
30 /
31 100
32 *
33 FIX 1
34 "VP="
35 ARCL X
36 AVIEW
37 TONE 7
38 PSE
39 PSE
40 RCL 01
41 RCL 02
42 *
43 SQRT
44 FIX 1
45 "R="
46 ARCL X
47 AVIEW
48 TONE 3
49 PSE
50 PSE
51 LOG
52 FIX 3
53 "LOG R="
54 ARCL X
55 AVIEW
56 TONE 6
57 PSE
58 PSE
59 RCL 03
60 RCL 04
61 -
62 STO 07
63 FIX 1
64 "V1="
65 ARCL X
66 AVIEW
67 TONE 5
68 PSE
69 PSE
70 RCL 07
71 RCL 05
72 /
73 100
74 *
75 FIX 2
76 "V2="
77 ARCL X
78 AVIEW
79 TONE 9
80 PSE
81 PSE
82 RCL 02
83 STO 01
84 RCL 04
85 STO 03
86 RTN
87 END
```

```
11*LBL "XRA
      Y"
12 2
13 /
14 SIN
15 2
16 *
17 1/X
18 1.54178
19 *
20 "d="
21 ARCL X
22 AVIEW
23 TONE 0
24 RTN
```

Programmliste zur Auswertung  
der Röntgenspektren (HP-41 C)

Programmliste zur Porenverteilung  
(HP-41 C)