

KfK 2588 UF
Oktober 1978

**Quantitative Beschreibung von
Adsorptionsgleichgewichten
mit Aluminiumoxid auf Basis
einer Überlagerung
von zwei Langmuir-
Adsorptionsisothermen**

S. H. Eberle, R. Klopp, S. Anwar
Institut für Radiochemie

Kernforschungszentrum Karlsruhe

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

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH
ISSN 0303-4003

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE
Institut für Radiochemie

KfK 2588 UF

Quantitative Beschreibung von Adsorptionsgleich-
gewichten mit Aluminiumoxid auf Basis einer Über-
lagerung von zwei Langmuir-Adsorptionsisothermen

S.H. Eberle, R. Klopp, S. Anwar

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Inhalt

	Seite
<u>0. Zusammenfassung</u>	1
<u>1. Einleitung</u>	4
<u>2. Modellrechnungen für die Kombination von zwei Langmuiradsorptionsvorgängen</u>	6
2.1 Zwei unabhängige additive Adsorptions- reaktionen (ZUA-Modell)	6
2.2 Sukzessive bimolekulare Adsorptions- reaktionen (SBA-Modell)	9
2.3 Diskussion zur Modellrechnung	11
<u>3. Anwendung der Modellansätze auf gemessenen Isothermen</u>	11
3.1 Phosphat	11
3.2 Bernsteinsäure	12
3.3 Essigsäure	13
3.4 Diskussion der Anpassungsrechnung	15
<u>4. Vergleichsrechnung mit der BET-Gleichung</u>	17
<u>5. Einfache graphisch-rechnerische Berechnung der Konstanten nach dem ZUA-Modell (Drei- punktauswertung)</u>	18
5.1 Ableitung der Beziehungen für die graphisch- rechnerische Dreipunktauswertung	18
5.2 Dreipunktauswertung der Phosphatadsorptions- messungen	20
<u>6. Tabellen</u>	22
<u>7. Programmlisten</u>	33

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß das weder der Freundlich- noch der Langmuirgleichung entsprechende Gleichgewicht der Adsorption von Phosphat an Aluminiumoxid sich durch einen mathematischen Ansatz beschreiben läßt, der von einer Linearkombination zweier unabhängiger Adsorptionsvorgänge ausgeht. Die Gleichung für das Adsorptionsgleichgewicht lautet:

$$Q = A_1 \cdot \frac{C}{K_1 + C} + A_2 \cdot \frac{C}{K_2 + C}$$

Sie liefert insbesondere ein gerades, flaches Mittelstück im $\lg Q / \lg C$ -Diagramm (Freundlichisotherme in begrenztem Intervall), das vielfach bei Aluminiumoxid beobachtet wurde. Ferner ergibt sie einen sehr guten Angleich an eine stufenförmige Isotherme, wie am Beispiel der Bernsteinsäure und Essigsäure gezeigt wird. Die Konstanten können, wenn die Grenzbeladung $Q_0 = A_1 + A_2$ experimentell oder graphisch ermittelt wurde, ohne großen Rechenaufwand aus den Messdaten berechnet werden.

QUANTITATIVE DESCRIPTION OF ADSORPTION EQUILIBRIA OF ALUMINIUM OXIDE BY TWO OVERLAPPING LANGMUIR ADSORPTION ISOTHERMES

Summary

The isotherme of the adsorption of phosphate onto aluminium oxide, that meet neither the Langmuir nor the Freundlich isotherme, can be described mathematically on the basis of a linear combination of two independant adsorption processes. The equation of the adsorption equilibrium is

$$Q = A_1 \cdot \frac{C}{K_1 + C} + A_2 \cdot \frac{C}{K_2 + C}$$

and yields especially a straight center part in the $\lg Q / \lg C$ -diagramm (Freundlich isotherme in a certain intervall), that is found frequently

with Aluminium oxide. Further the equation meets very well step-straped isotherms, as is shown for succinic acid and acetic acid. The constants of the above given two term equation may be calculated easily from the data points, if the limiting load $Q_0 = A_1 + A_2$ can be determined experimentally or by graphical extrapolation.

1. Einleitung

Das Gleichgewicht der Adsorption aus wässriger Lösung an Aluminiumoxid ist bisher durch die bekannten einfachen Isothermengleichungen beschrieben worden, z.B. durch die Freundlichgleichung bei organischen Säuren (Eberle et al., 1) und Phosphat (Winkler et al., 2, Gangoli et al., 3) und durch die Langmuirgleichung bei Vanillinsäure (Rohmann, 4; Martin, 5), Azofarbstoffen (Giles et al., 6) und Phosphat (Neufeld et al., 7). Die Adsorption an Aktivkohle wird zumeist mit der Freundlichgleichung beschrieben (Kühn, Sontheimer, 8).

Als Grundlage für die Aufklärung des Mechanismus der Adsorption an Aluminiumoxid haben wir Messungen mit Phosphat, Chromat, Essigsäure und Bernsteinsäure über einen möglichst großen Bereich der Restkonzentration ausgeführt und festgestellt, daß bei jedem dieser Adsorptive die Isothermen auch nicht annähernd der Freundlich- oder Langmuirgleichung entsprechen. Ähnliche Befunde sind von anderen Autoren bei der Adsorption von Sulfonsäuren (Giles et al., 6) und Phosphat (De, 11) an Aluminiumoxid, von Phosphat an Kaolin (Muljadi et al., 12) und von Farbstoffen an Graphit (Galbraith et al., 10) gemacht worden. Das hat uns veranlaßt, zu prüfen, mit welcher Modellvorstellung über das Adsorptionsgleichgewicht, d.h. mit welcher Isothermengleichung die Messwerte übereinstimmen.

Die gemessenen Isothermen weisen übereinstimmend ^{folgende} charakteristische Form auf: bei sehr niedriger Restkonzentration "C" steigt die Beladung "Q"⁺ mit C stark an, die rechnerische Auswertung zeigt, daß die Langmuirgleichung gilt (Bereich I), bei mittlerer Restkonzentration ändert sich Q wenig mit C, es gilt die Freundlichgleichung (Bereich II), bei hoher Restkonzentration steigt Q wieder stärker an (Bereich III) und schließlich wird eine Sättigungbeladung erreicht (Bereich IV). Im $\lg Q / \lg C$ -Diagramm ergibt der Freundlich-Bereich ein gerades "Mittelstück", dessen Steigung beim System Phosphat/Wasser/Aluminiumoxid 0,2 beträgt (Abbildung 1).

Die Isotherme läßt deutlich die Bereiche I, II und IV erkennen. Bei Bernsteinsäure andererseits schließt sich an ein gerades

+) Um im Text und in den Rechenprogrammen die gleichen Symbole benutzen zu können, werden für die Formelzeichen nur Großbuchstaben verwendet, Restkonzentration C, Beladung Q, Grenzbeladung A, Konstanten K.

Mittelstück ein Isothermenabschnitt mit wieder größerer Steigung an (Bereich III), die Sättigungsbeladung wird jedoch nicht erreicht.

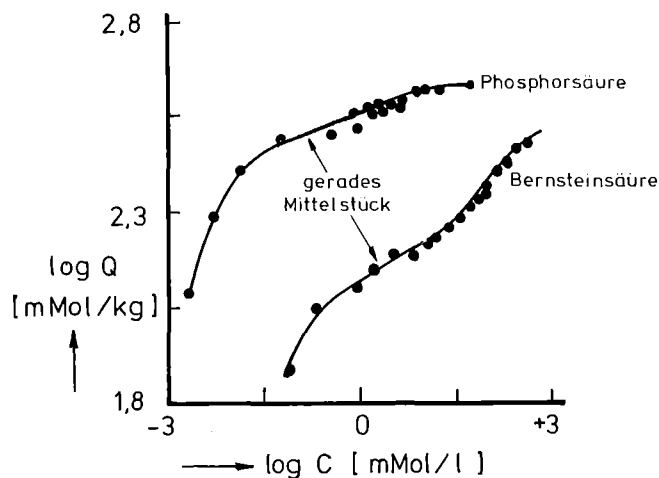


ABBILDUNG 1 Experimentelle Isothermen
Oxid M90S, pH 5,5

Wir haben zunächst versucht, die von uns untersuchten Adsorptionsgleichgewichte durch eine modifizierte Langmuirgleichung

$$Q = A \cdot \frac{C^R}{K + C^R}$$

quantitativ zu beschreiben, konnten allerdings keinen guten Angleich an die Messwerte erreichen.

Im folgenden wird gezeigt, daß sich die von uns festgestellte Isothermenform als eine Überlagerung von zwei Langmuir Isothermen quantitativ beschreiben läßt. Das entspricht der Hypothese, daß zwei Adsorptionsreaktionen zum Gesamteffekt beitragen, wofür es folgende Alternativen gibt:

- die Adsorptionsreaktionen sind voneinander unabhängig und additiv, wie es z.B. der Fall ist, wenn zwei verschiedenartige Adsorptionsstellen im Adsorbens vorliegen,
- die Adsorptionsreaktionen sind sukzessiv miteinander gekoppelt, wie es z.B. der Fall ist, wenn eine Adsorptionsstelle alternativ ein oder, mit geringerer Affinität, zwei Adsorptivmoleküle binden kann.

Es wird zunächst geprüft, ob diese Ansätze zu einem annähernd geraden Mittelstück der Beladungskurve (= berechnete Isotherme) im lgQ/lgC-Diagramm führen. Dann wird gezeigt, inwieweit sich die experimentellen

Daten der Adsorption von Phosphat, Essigsäure und Bernsteinsäure an Aktivtonerde damit beschreiben lassen. Zum Vergleich sind Auswertungen mit der BET-Gleichung angegeben, welche eine schlechtere und systematisch falsche Anpassung liefert.

2. Modellrechnungen für die Kombination von zwei Langmuir-adsorptionsreaktionen

2.1 Zwei unabhängige additive Adsorptionsreaktionen (ZUA-Modell)

Für die Beladung gilt die Beziehung:

$$(1) \quad Q = A_1 \cdot \frac{C}{K_1 + C} + A_2 \cdot \frac{C}{K_2 + C}$$

Darin sind A_1 und A_2 die Grenzbeladungen der beiden Reaktionen, K_1 und K_2 die entsprechenden Langmuirkonstanten. Q ist die Beladung des Adsorbens und C die Konzentration des Adsorptivs in der Lösung im Gleichgewicht.

Die Beladungskurve wurde mit folgenden Zahlenwerten für die Konstanten berechnet:

$$\begin{aligned} A_1 &= A_2 = 500 \\ K_1 &= 0,001 - 1 \\ K_2 &= 1 \end{aligned}$$

In dieser Größenordnung liegen die Konstanten für die Adsorption von Phosphat an Aluminiumoxid, wenn C in mMol/l und Q in mMol/kg ausgedrückt werden.

Die den beiden Modellansätzen entsprechenden Gleichungen wurden für die Rechenanlage des KfK in APL programmiert. Die Programme sind in Teil 7 aufgelistet und erläutert (Wertetabelle 1 in Teil 6).

Eine einfache Langmuiradsorption ergibt bekanntlich im $\lg Q / \lg C$ -Diagramm eine Isotherme mit einem linear ansteigenden Ast ($\lg Q = \lg A / K + \lg C$) bei niedriger Adsorptivkonzentration und einen abszissenparallelen Ast ($\lg Q = \lg A$) bei hoher Konzentration.

Das Erscheinungsbild der Beladungskurven für die additive Adsorption mit $A_1 = A_2$ (Abbildung 2) ist verschieden je nach dem Verhältnis der Konstanten K_1 und K_2 :

a) $K_1 = K_2$

Gleiche Form wie bei einer einfachen Langmuiradsorption, da sich Gleichung 1 zu $Q = (A_1 + A_2) \cdot C / (K_1 + C)$ vereinfacht.

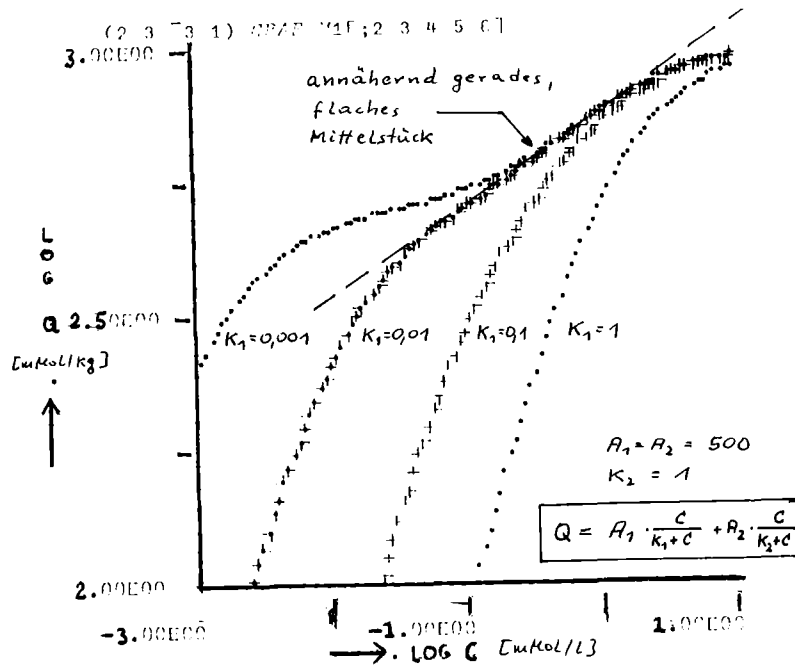


ABBILDUNG 2 Beladungskurven für zwei additive Adsorptionsreaktionen, die einzeln der Langmuirgleichung gehorchen - verschiedene K_1

b) $K_1 = 0,1 \cdot K_2$

Visuell keine grundsätzliche Verschiedenheit vom Fall der einfachen Langmuiradsorption. Trägt man $1/Q$ gegen $1/C$ auf, so entstehen nach oben konvexe Kurven, die in eine Gerade auslaufen. Daran kann man diesen Fall von dem der einfachen Langmuiradsorption unterscheiden.

c) $K_1 = 0,01 \cdot K_2$

Im $\lg Q / \lg C$ -Diagramm können drei Kurvenstücke unterschieden werden:

$\lg C < -3$: Gerade, $\text{tg} \alpha = 1$

$\lg C -1,5$ bis $+0,5$: sehr flaches, nahezu gerades Mittelstück

$\lg C > 1$: Abszissenparallele, $Q = A_1 + A_2$

d) $K_1 = 0,001 \cdot K_2$

Stufenkurve, wobei die erste Stufe bei $Q \approx A_1$ liegt. Auch hier tritt ein flaches, annähernd gerades Kurvenstück auf, an das sich nach niedriger Konzentration hin ein noch flacheres anschließt (die "Stufe").

Bei einem Verhältnis der Langmuirkonstanten von 1:100 tritt also das bei den Phosphatisothermen beobachtete flache, gerade Mittelstück auf. Ein Diagramm größeren Formates läßt allerdings erkennen, daß

es sich um eine ganz schwach ausgeprägte Stufenkurve handelt. Die Abweichung vom geraden Verlauf ist jedoch so klein, daß sie experimentell kaum nachzuweisen wäre (maximal 1 %). Eine Ausgleichsrechnung mit den Daten der Tabelle 1 im Konzentrationsbereich $C = 0,03$ bis $C = 3,8$ (Tabelle 2) ergab für 8 äquidistante Punkte die Geradenkonstanten ($\lg Q = a + b \cdot \lg C$):

$$\begin{aligned} a &= 2,865 \pm 0,004 \\ b &= 0,171 \pm 0,005 \quad (= \operatorname{tg} \alpha) \\ R &= 0,996 \quad (\text{Bestimmtheitsmaß}) \end{aligned}$$

Die Übereinstimmung mit einer Geraden ist in dem betrachteten Intervall also sehr gut.

Wie Abbildung 3 zeigt, ergeben sich auch mit $A_1 \neq A_2$ annähernd gerade Mittelstücke im $\lg Q / \lg C$ -Diagramm, jedoch mit jeweils verschiedener Steilheit.

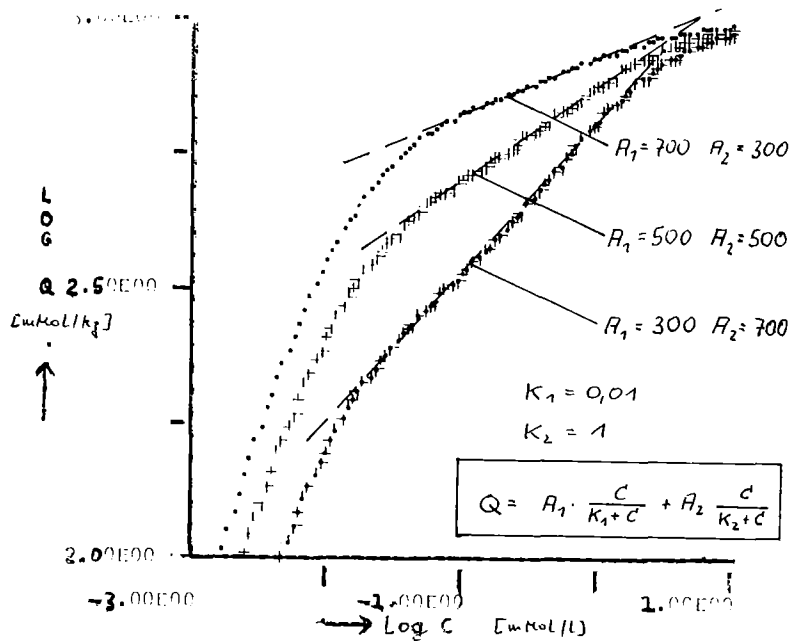


ABBILDUNG 3 Beladungskurven für zwei additive Adsorptionsreaktionen, die einzeln der Langmuirgleichung gehorchen - verschiedene A_1 und A_2

Der mathematische Ansatz des ZUA-Modells führt also zu Beladungskurven, die den experimentell erhaltenen Nicht-Langmuirisoothermen zumindest optisch gleichen. Sie weisen insbesondere einen annähernd geraden Mittelteil auf, dessen Steigung vom Verhältnis $A_1:A_2$ abhängt und zwischen 0 und 1 liegen kann.

2.2 Sukzessive bimolekulare Adsorptionsreaktion (SBA-Modell)

Hierbei wird angenommen, daß jede aktive Stelle auf dem Adsorbens ein oder zwei Adsorptivmoleküle zu binden vermag. Die "Grenzbeladung" für die bimolekulare Belegung ist dann jeweils gleich der aktuellen monomolekularen Beladung, d.h. $A_2 = Q_1$:

$$\begin{aligned}
 Q_1 &= A_1 \cdot \frac{C}{K_1 + C} \\
 (2) \quad Q_2 &= Q_1 \cdot \frac{C}{K_2 + C} \\
 Q &= A_1 \cdot \frac{C}{K_1 + C} \cdot \left[1 + \frac{C}{K_2 + C} \right]
 \end{aligned}$$

Abbildung 4 zeigt Beladungskurven, gerechnet mit der gleichen Konstanten wie beim ZUA-Modellansatz (APL-Programm FL2S, s. Teil 6). Sie bieten visuell das gleiche Bild, es tritt also ebenfalls das flache gerade Mittelstück im $\lg Q / \lg C$ -Diagramm auf, und zwar bei derselben Kombination von K_1 und K_2 . Der Vergleich der Zahlenwerte für die beiden hier untersuchten Modellansätze (Tabelle 1 und Tabelle 3) ergibt, daß die Beladung im Fall der sukzessiven bimolekularen Adsorptionsreaktion stets niedriger liegt. Die Differenz ist jedoch nur bei $K_1 < 0,1 \cdot K_2$ erheblich, die Beladungskurven für $K_1 > 0,01 \cdot K_2$ decken sich bei dem Format der Abbildungen 2 und 4 völlig.

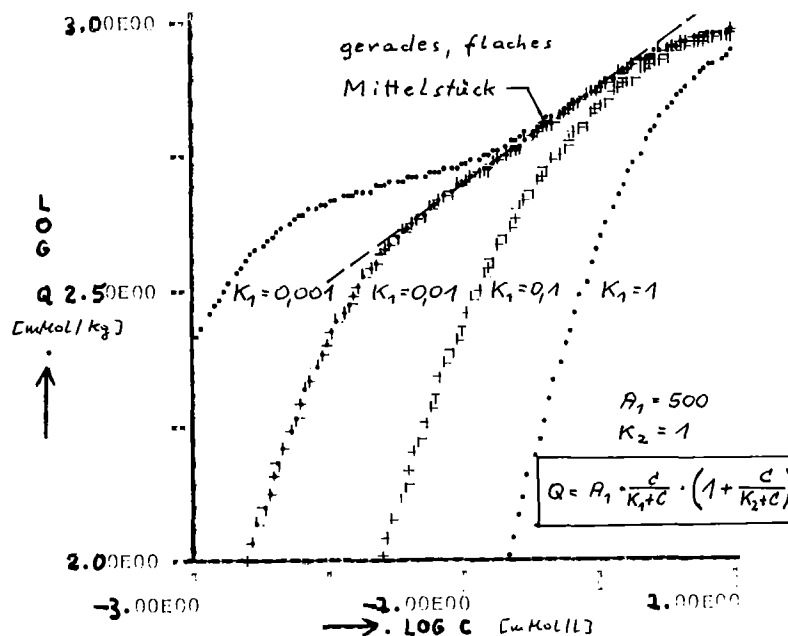


ABBILDUNG 4 Beladungskurven für die sukzessive bimolekulare Adsorptionsreaktion, die der Langmuirgleichung gehorcht.

Daß die beiden Modellansätze gleiche Form der Beladungskurve ergeben, gilt nur für den Spezialfall $A_1 = A_2$. Die einer verschieden großen "partiellen Grenzbeladung" (A_1/A_2) des ZUA-Modells entsprechenden Kurven lassen sich mit Gleichung 2 nicht darstellen. Bei dem SBA-Modellansatz tritt daher das quasi-gerade Mittelstück der $\lg Q/\lg C$ -Beladungskurve nur mit einem kleinen Bereich der Steigung auf und Isothermen anderer Steigung können damit nicht ausreichend beschrieben werden.

Wenn man in dem mathematischen Ansatz für die sukzessive bimolekulare Adsorptionsreaktion den zweiten Summanden mit einem Faktor A_2 multipliziert, erhält man die Gleichung

$$(3) \quad Q = A_1 \cdot \frac{C}{K_1 + C} \cdot \left[1 + A_2 \cdot \frac{C}{K_2 + C} \right]$$

Für diese gilt, wie Abbildung 5 zeigt, die genannte Einschränkung nicht mehr. Man erhält bei entsprechend gewähltem A_2 Beladungskurven, die mit denen für die additive Adsorptionsreaktion fast deckungsgleich sind.

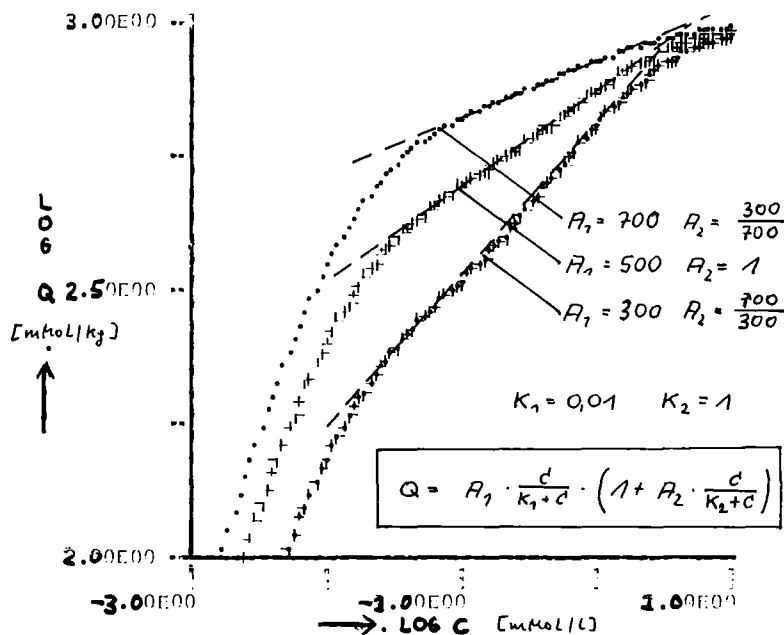


ABBILDUNG 5 Beladungskurven für die sukzessive bimolekulare Adsorptionsreaktion mit zusätzlichem Anteilfaktor A_2 für die Bindung des zweiten Adsorptivmoleküls

Ein derartiger Faktor ist nicht nur als mathematische Hilfskonstruktion anzusehen. Man kann ihn mit der Annahme erklären, daß nur ein Teil der Adsorptionsstellen in der Lage ist, zwei Moleküle zu binden. Das führt dann zu diesem Faktor, der den Anteil der betreffenden Stellen angibt. Für ein $A_2 > 1$, das steile gerade Mittelstücke ergibt, ist allerdings

diese Interpretation nicht zutreffend, insoweit fehlt der Gleichung 3 die theoretische Basis.

2.3 Diskussion zur Modellrechnung

Die beiden Modellansätze liefern Beladungskurven, die alle Charakteristika aufweisen, welche im Fall der Phosphatadsorption gefunden wurden:

- Grenzbeladung bei hoher Konzentration in der Lösung
- flaches, annähernd gerades Mittelstück der $\lg Q/\lg C$ -Kurve
- starker Abfall der Beladung bei sehr niedriger Konzentration in der Lösung.

Je nach Kombination der Konstanten A_1 und A_2 (partielle Grenzbeladungen) hat das Mittelstück verschiedene Steigung bzw. verschieden stark ausgeprägte Stufenkurvenform, sodaß auch in dieser Beziehung den experimentellen Befunden entsprochen ist.

Beiden Modellansätzen sind im Prinzip zur mathematischen Beschreibung experimenteller Isothermen gleich gut geeignet. Jedoch deckt das Modell "zwei additive Adsorptionsreaktionen" einen größeren Bereich der experimentell beobachteten Isothermenformen ab, wenn man nur physikalisch-chemisch plausible Konstanten zuläßt.

3. Anwendung der Modellansätze auf gemessenen Isothermen

Zur Überprüfung der Modellansätze wurde untersucht, wie gut die Kurvenanpassung an drei über einen großen Konzentrationsbereich gemessenen Isothermen ist. Die Ausgleichsrechnung zur Ermittlung der "besten" Konstanten aus den Messwerten erfolgt mit den in Teil 7 beschriebenen Rechenprogrammen FL2A3 und FL2S3. Darin wird das Bibliotheksunterprogramm NONLIN des APL-SV-Systems des KfK-Rechenzentrums verwendet.

3.1 Phosphat

Die Phosphatadsorption ergibt eine Isotherme mit einem scheinbar geraden Mittelstück, also dem Typ, der sich mit den Gleichungen von Freundlich und Langmuir nicht beschreiben läßt.

Je 100 ml Phosphatlösung von pH 4,5 und 0,5 g Aluminiumoxid M90S wurden auf einer Maschine geschüttelt. Nach 48 h wurde mit verdünnter Salzsäure erstmals der pH auf 5,6 nachgestellt. Diese Konditionierung wurde jeweils nach 24 h wiederholt, bis ein konstanter End-pH von $5,6 \pm 0,2$ erreicht war. Die Phosphatbestimmung erfolgte nach dem

Vanadat-Molybdatverfahren, wobei die Extinktion bei 5 Wellenlängen gemessen wird und die Einzelergebnisse gemittelt werden (15,16).

Als Maß für die Güte der Anpassung an das Modell dienen die Standardfehler der Konstanten und der relative Standardfehler $\sigma(QB/Q)$, wobei Q die gemessene und QB die berechnete Beladung ist.

Die Angleichsrechnung ergab (EDV-Protokoll Tab. 4,5):

	ZUA-Modell	SBA-Modell
A1	325 ± 7	325 ± 6
K1	0,0034 ± 0,0003	0,0034 ± 0,0003
A2	127 ± 14	0,39 ± 0,04
K2	3,6 ± 1,4	3,6 ± 1,2
Sigma QB/Q	2,7 %	2,5 %

(A1,A2,K1,K2 in mMol/kg bzw. mMol/l)

Die Anpassung ist für beide Modellansätze gleich gut, man erhält fast identische Werte für die Konstanten. Dabei ist zu beachten, daß A2 beim SBA-Modell dem Quotienten A2:A1 beim ZUA-Modell entspricht.

Die Güte der Anpassung an die Messwerte ist aus Abbildung 6 zu erkennen. Insbesondere zeigen sich keine systematischen Abweichungen zwischen den Messwerten und der mit den gefundenen Konstanten berechneten Beladungskurve. Wenn aufeinanderfolgende Messpunkte systematisch unter oder über der berechneten Kurve liegen, bedeutet das meistens, daß das Modell nur näherungsweise zutrifft. Das wird häufig nicht beachtet.

Der relative Standardfehler der Beladung $\sigma(QB/Q)$ ist mit 0,025 (= 2,5 %) kleiner als der vermutliche Fehler der Einzelmessung. Auch das beweist, daß beide Modellansätze mit den Messdaten im mathematischen Sinn übereinstimmen.

3.2 Bernsteinsäure

Bernsteinsäure ergibt eine besonders deutlich ausgeprägte Stufenkurve (Abbildung 7) und wurde deshalb in diese Untersuchung einbezogen.

Ansätze von 100 ml Bernsteinsäurelösung in bidestilliertem Wasser + 2,5 g Aluminiumoxid M90N wurden mit einem auf pH 4,5 ± 0,1 eingestellten pH-Statem verbunden und in einem auf 25 °C eingestellten Wasserbad 6 h geschüttelt. Messung der Konzentration der Lösung über den DOC mit Beckmann-Gerät. Die Beladung bei hoher Restkonzentration wurde direkt durch Verbrennungsanalyse des getrockneten Oxids im Ströhlein-Coulometer ermittelt.

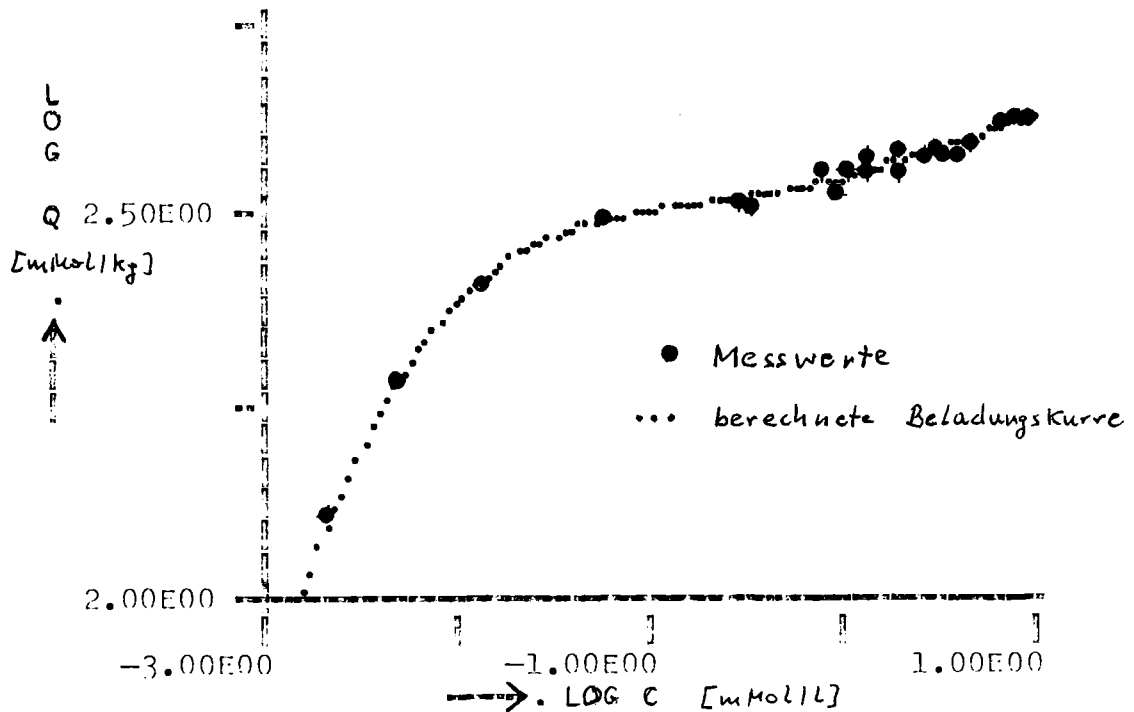


ABBILDUNG 6 Adsorption von Phosphat an Aluminiumoxid bei pH 5,6, Messwerte und nach dem Modellansatz ZUA berechnete Beladungskurve

Die Ergebnisse der Ausgleichsrechnung (EDV-Ausdruck, Tabelle 6 und 7) sind:

	ZUA-Modell	SBA-Modell
A1	149 ± 3	149 ± 3
K1	0,077 ± 0,01	0,077 ± 0,01
A2	222 ± 15	1,48 ± 0,08
K2	147 ± 24	147 ± 21
Sigma Q	3,2 %	3,2 %

(A1,A2,K1,K2 in mMol/kg bzw. mMol/l)

Standardfehler und der Vergleich der Messwerte und der berechneten Kurve in Abbildung 7 zeigen, daß beide Modellansätze auch die stufenförmige Isotherme sehr gut beschreiben.

3.3 Essigsäure

Essigsäure gibt eine Isotherme, die bis zu einer Restkonzentration von ca. 25 mMol/l sehr gut der Langmuirgleichung entspricht. Darüber jedoch steigt die Beladung scheinbar linear an, statt sichtbar einem Endwert zuzustreben.

In der Literatur wird verschiedentlich die Ansicht geäußert, daß eine derartige Isotherme auf zwei verschiedenartigen Adsorptionsreaktionen beruht. Wir vermuteten anfänglich, daß die

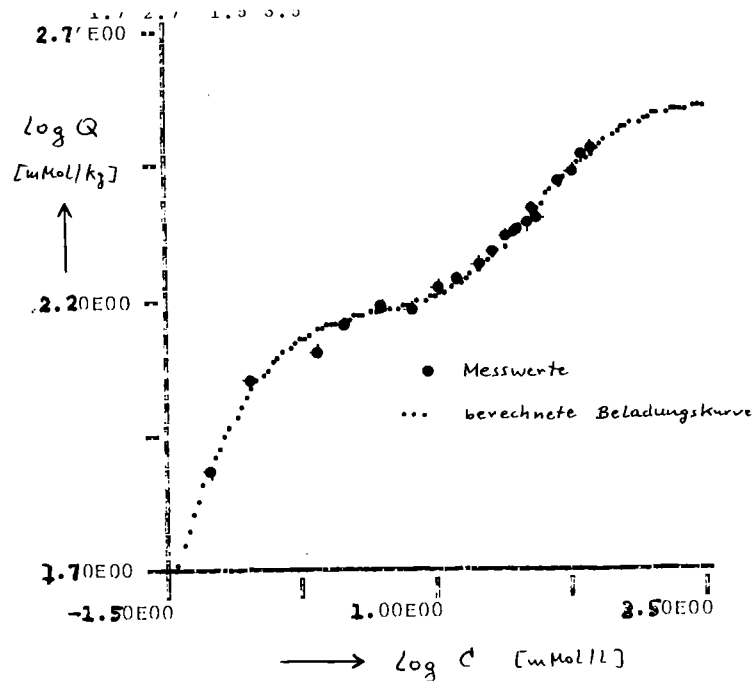


ABBILDUNG 7 Adsorption von Bernsteinsäure an Aluminiumoxid bei pH 4,5, Messwerte und nach dem Modellansatz ZUA berechnete Beladungskurve

zweite Reaktion eine Art Oberflächenfällung eines schwerlöslichen Salzes sein könnte. Dafür wäre die beobachtete Proportionalität zur Restkonzentration verständlich.

Die Messungen erfolgten bei $\text{pH } 4,6 \pm 0,1$, wie bei Bernsteinsäure beschrieben.

Die Ergebnisse der Ausgleichsrechnung (EDV-Ausdruck, Tabelle 8 und 9) sind:

	ZUA-Modell	SBA-Modell
A1	208 ± 2	209 ± 2
K1	$2,43 \pm 0,009$	$2,43 \pm 0,08$
A2	496 ± 30	$2,36 \pm 0,11$
K2	1110 ± 120	1110 ± 111
Sigma Q	1,6 %	1,6 %

(A1,A2,K1,K2 in mMol/kg bzw. mMol/l)

Für dieses Beispiel ist mit beiden Modellen die Anpassung besonders gut, nahezu alle Messwerte liegen direkt auf der berechneten Beladungskurve (Abbildung 8). Der Standardfehler der Beladung ist mit 1,6 % weit kleiner als die auf etwa 5 % zu schätzende Messgenauigkeit.

Es ist offenbar nicht erforderlich, zur Erklärung der Isotherme, zwei prinzipiell verschiedenartige Adsorptionsreaktionen anzunehmen. Der konzentrationsproportionale Ast kann als Bereich niedriger Konzentration einer zweiten Langmuiradsorptionsstufe interpretiert werden.

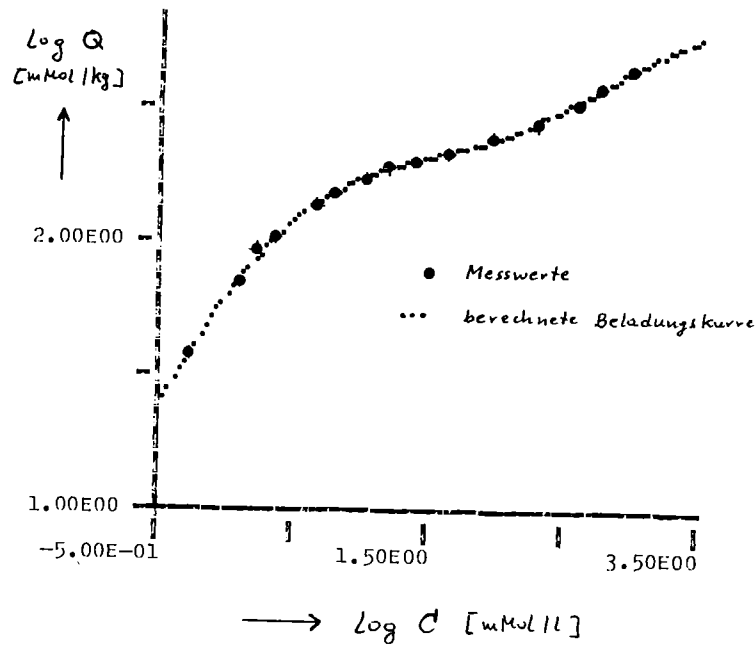


ABBILDUNG 8 Adsorption von Essigsäure an Aluminiumoxid bei pH 4,6
Messwerte und nach dem Modellansatz ZUA berechnete
Beladungskurve

3.4 Diskussion der Anpassungsrechnung

Beide Modellansätze ergeben eine ausgezeichnete Anpassung an die gemessenen Isothermen und die Güte des Angleichs, die sich in der Standardabweichung der Konstanten und der Beladung ausdrückt, ist für beide gleich. Man muß bei der Interpretation dieses Befundes berücksichtigen, daß K1 und K2 bei allen drei Beispielen um Größenordnungen verschieden sind. Dann bestimmt nämlich jeder der beiden Terme in einem gewissen Konzentrationsbereich praktisch allein die Beladung. Es gilt:

	niedere Restkonzentration	hohe Restkonzentration
ZUA-Modell	$Q = A1 \cdot \frac{C}{K1 + C}$	$Q = A1 + A2 \cdot \frac{C}{K2 + C}$
SBA-Modell	$Q = A1 \cdot \frac{C}{K1 + C}$	$Q = A1 + A1 \cdot A2 \cdot \frac{C}{K2 + C}$

d.h., beide Modellansätze ergeben mathematisch gleiche Grenzbeziehungen. Die Güte der Anpassung erlaubt also bei $K1 \ll K2$ keine Entscheidung, welche "besser" ist. Es wäre auf dieser rein mathematischen Basis nur möglich im Fall $K1=K2$, da dann bei niedriger Restkonzentration die Isothermen verschiedene Steigungen haben.

In der Literatur ist das Nebeneinanderwirken verschiedener Adsorptionsreaktionen mehrfach erwähnt. Muljadi, Giles et al. (12) haben

die Adsorption von Phosphat an Kaolinit untersucht und mit drei verschiedenartigen sukzessiven Adsorptionsreaktionen interpretiert. Sie fanden $A_1=A_2$ und schließen daraus, daß es sich um die sukzessive Bindung von zwei Phosphatanionen an dasselbe Gitter-Al-ion handelt. Der dritte Phosphat-bindende Bereich wird als "amorphe Region" bezeichnet, für welche die Beladung proportional zur Restkonzentration ist. De Boer et al. (13) haben für die Bindung von Wasser an Aluminiumoxid das Wirken von zwei "Mechanismen" festgestellt: eine sehr starke Chemisorption und eine etwas weniger starke Physisorption. Beide erreichen die gleiche Grenzbeladung von $1,4 \text{ mMol}/100 \text{ m}^2$, das entspricht ca. $1.400 \text{ mMol}/\text{kg}$ bei Oxid M90. Weiteres Wasser kann adsorbiert werden, ist jedoch sehr schwach gebunden.

Connor und Ottewil (17) fanden für die Adsorption von Tetraalkylammoniumkationen an Latexpartikel stufenförmige Isothermen und haben das mit zwei verschiedenen Bindungsformen des Adsorptivs erklärt, nämlich zum einen Chemisorption der kationischen Gruppe an Oberflächenkarboxylgruppen und zum andern Physisorption der Alkylendgruppen an die neutralisierte Oberfläche der Partikel. Die jeweiligen partiellen Grenzbeladungen sind um Zehnerpotenzen verschieden, wobei die Physisorptionskapazität die höhere ist.

Der im ersten und zweiten Zitat angenommene Mechanismus entspricht dem SBA-Modell. Dieser vermag jedoch die Isotherme nicht ganz zu erklären, es muß noch ein Beitrag einer dritten Adsorptionsreaktion postuliert werden, um quantitative Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung zu erreichen. Der Mechanismus der dritten zitierten Arbeit entspricht dem ZUA-Modell.

Die Interpretation basiert in jedem Fall auf dem Vergleich von A_1 und A_2 , wobei aus $A_1 = A_2$ auf das Vorliegen zweier sukzessiver Adsorptionsreaktionen geschlossen wurde. Bei Phosphat ist $A_1 > A_2$ und bei Bernsteinsäure und Essigsäure $A_1 < A_2$, in keinem Fall aber sind die partiellen Grenzbeladungen gleich groß. Da der Fall $A_2 > A_1$ beim SBA-Modell mit der Theorie nicht übereinstimmt, wohl aber beim ZUA-Modell, erscheint es gerechtfertigt, dieses als das "richtige" anzusehen, bis weitere Untersuchungen zu einer besseren Einsicht in den Mechanismus verhelfen.

Weitere Aufklärungshilfe ist von Isothermenmessungen bei verschiedenem pH und mit anderen Verbindungen zu erwarten.

4. Vergleichsrechnung mit der BET-Gleichung

Die BET-Gleichung ist für die Adsorption von Gasen abgeleitet worden und geht von der Modellvorstellung aus, daß die erste Schicht durch echte physikalische Adsorption und eine unbegrenzte Anzahl weiterer Schichten durch Kondensation gebildet werden (12). Für die Adsorptionsgleichgewichte im fest/flüssig-System kann man sich statt der Kondensation ein "Ausfallen" des Adsorptivs vorstellen, sodaß anstelle des Sättigungsdampfdruckes die Löslichkeit tritt. Die Gleichung ist dann wie folgt anzuschreiben:

$$(5) \quad Q = \frac{A \cdot K \cdot C}{CS + (K-2) \cdot C - (K-1) \cdot C^2 / CS}$$

Die Bedeutungen sind: "A" = Grenzbeladung, CS = Löslichkeit, K = Konstante, die nach BET mit der Adsorptionsenergie zusammenhängt. (Im Rechenprogramm FBET3 ist A=A, CS=K1 und K=K2 !)

Die Auswertung der drei Messreihen (Tabellen 10,11,12) ergab:

		Phosphat	Essigsäure	Bernsteinsäure
A	mMol/kg	351 ± 4	254 ± 10	184 ± 6
CS	mMol/l	54 ± 6	2.220 ± 170	665 ± 56
K		12.500 ± 1.700	534 ± 77	3.724 ± 1.060
Sigma Q(BET)		4,3 %	11,4 %	11,8 %
Sigma Q(ZUA)		2,7 %	1,6 %	3,2 %

Der Angleich ist erheblich schlechter als beim ZUA-Modell. Wie Abbildung 9 zeigt, weicht die berechnete Beladungskurve systematisch von der gemessenen Isotherme ab. Insbesondere sagt die BET-Gleichung eine "unendlich" große Sättigungsbeladung voraus und ergibt daher einen zunehmend steileren Anstieg der Beladung als Funktion der Restkonzentration oberhalb des in der Einleitung definierten Bereiches II. Beobachtet und plausibel ist jedoch gerade das Gegenteil, nämlich das Auftreten einer endlichen Maximalbeladung.

Dieses Argument scheint uns besonders stark gegen die Verwendung der BET-Gleichung für das Gleichgewicht der Adsorption aus Lösung zu sprechen, da es grundsätzlicher Natur ist. Die Anpassung an Messwerte mag im Einzelfall sogar recht gut sein, besonders wenn man in nicht allzu großem Konzentrationsbereich misst. (Die BET-Gleichung enthält drei Konstanten und damit kann man generell S-förmige Kurven ausgleichen.)

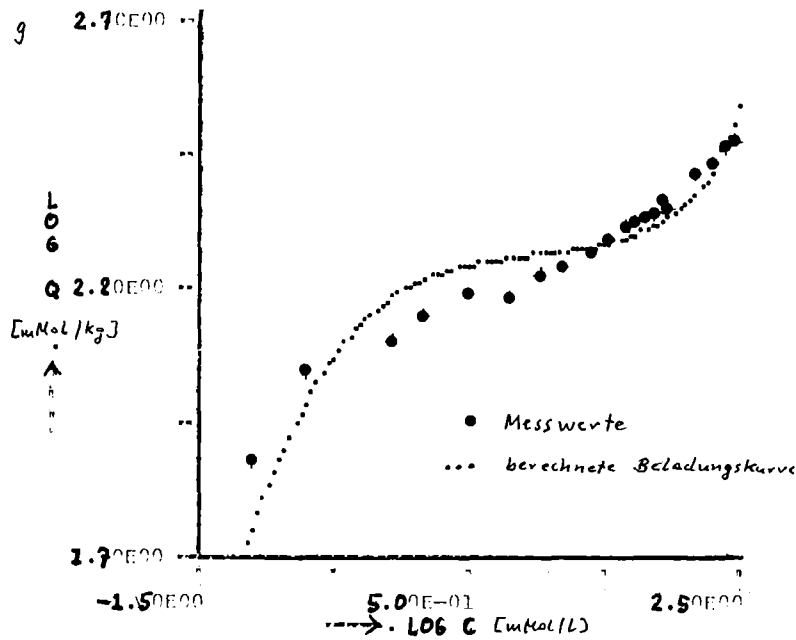


ABBILDUNG 9 Adsorption von Bernsteinsäure an Aluminiumoxid bei pH 4,5, Messwerte und nach der BET-Gleichung berechnete Beladungskurve

5. Einfache graphisch-rechnerische Ermittlung der Konstanten nach dem ZUA-Modell (Dreipunktauswertung)

Die Anpassung für 4 Konstanten auf Basis von Gleichung 1 erfordert ein Ausgleichsprogramm für nichtlineare Beziehungen und kann praktisch nur mit Hilfe eines Großrechners ausgeführt werden. Programmierbare Taschenrechner vom Typ des HP67 reichen wegen zu wenig Datenspeicherplatz und vor allem wegen zu geringer Rechengeschwindigkeit nicht aus. Im folgenden wird gezeigt, daß die mathematischen Eigenschaften der dem Modellansatz entsprechenden Funktion eine Berechnung ohne Benutzung eines Ausgleichsprogrammes ermöglichen, wenn $Q_0 = A_1 + A_2$ auf anderem Weg ermittelt wird und wenigstens drei Messpunkte des Adsorptionsgleichgewichtes vorhanden sind. Sie läßt sich mit einem einfachen programmierbaren Taschenrechner, im Prinzip sogar mit Papier und Bleistift, ausführen.

5.1 Ableitung der Beziehungen für die graphisch-rechnerische Dreipunktauswertung

Für die vier zu ermittelnden Konstanten werden vier "Gleichungen" d.h. vier Auswertpunkte benötigt. Diese sind

1. Die experimentell zugängliche Grenzbeladung Q_0 , welche mit den Konstanten A_1 und A_2 verknüpft ist

$$(6) \quad Q = A_1 + A_2$$

2. Ein Punkt im unteren Ende des Messbereiches. Hier wird der Beitrag der zweiten Adsorptionsreaktion als vernachlässigbar angenommen

$$(7) \quad Q_1 = A_1 \cdot \frac{C_1}{K_1 + C_1}$$

3. Ein Punkt in der Mitte des Messbereiches.

$$(7) \quad Q_2 = A1 \cdot \frac{C_2}{K1 + C_2} + A2 \cdot \frac{C_2}{K2 + C_2}$$

4. Ein Punkt am oberen Ende des Messbereiches.

Es wird angenommen, daß der Beitrag der ersten Adsorptionsreaktion gleich A1 ist, diese also ihre Grenzbeladung erreicht hat.

$$(8) \quad Q_3 = A1 + A2 \cdot \frac{C_3}{K_2 + C_3}$$

Durch wechselseitiges Einsetzen erhält man drei Beziehungen, die K1, A1 und A2 als Funktion von K2 und den Messwerten an den o.g. Auswertpunkten enthalten:

$$(9) \quad K1 = \frac{Q_3 - Q_1}{Q_1} \cdot C_1 - \frac{Q_0 - Q_3}{Q_1} \cdot C_1 \cdot C_3 \cdot \frac{1}{K_2}$$

$$(10) \quad A2 = (Q_0 - Q_3) \cdot \left(1 + \frac{C_3}{K_2}\right)$$

$$(11) \quad A1 = Q_0 - A2$$

Man benötigt also neben Q0 drei Wertepaare Q,C, um die Konstanten zu berechnen. Deswegen wird das Verfahren "Dreipunktauswertung" genannt.

Das Vorgehen zur Ermittlung der Konstanten ist wie folgt:

- A) Ermitteln von Q0, z.B. durch graphische Extrapolation im 1/Q - 1/C-Diagramm.
- B) Wahl der Auswertpunkte C₁, C₂, C₃ am Anfang, in der Mitte und am Ende des Messbereiches. Zweckmäßig geht man von einer im lgQ-lgC-Diagramm visuell durch die Messpunkte gezogenen Kurve aus und liest bei runden Werten von lgC ab.
- C) Berechnen der Konstanten für ein plausibles K2 aus Formel 9 bis 11.
- D) Berechnen des Q₂ nach Formel 7 für den Auswertpunkt C₂.
- E) Vergleich des nach Formel 1 berechneten Q₂ mit dem gemessenen Q₂.
- F) Wiederholen von Schritt C bis E mit anderen K2 bis genügende Übereinstimmung in Schritt E erreicht ist.

Es ist nicht erforderlich, daß die Isotherme im $\lg Q/\lg C$ -Diagramm ein gerades Mittelstück aufweist. Sie muß eine Form haben, die der Formel 1 entspricht und die drei Auswertpunkte müssen den Bedingungen 2, 3 und 4 genügen.

Diese sind am günstigsten so zu legen, daß sie die charakteristischen Merkmale der Isotherme widerspiegeln. Dabei ist zu beachten, daß der Punkt C_1, Q_1 hauptsächlich die Konstanten A_1 und K_1 liefern soll, und Punkt C_3, Q_3 die Konstante A_2 . Daher müssen jeweils die betreffenden Konstanten den Zahlenwert von Q an dieser Stelle wesentlich beeinflussen. So darf C_1 nicht eine Konzentration sein, bei der K_1 keinen Einfluß mehr hat, d.h. $C_1 \gg K_1$ ist.

Theoretisch genügen für ganze Verfahren 3 Messpunkte. Es ist aber sehr zu empfehlen, von einem Isothermendiagramm auszugehen, das auf mindestens 6 Messwerten beruht.

5.2 Dreipunktauswertung der Phosphatadsorptionsmessungen

Die graphische Extrapolation im $1/Q-1/C$ -Diagramm ergibt $Q_0 = 450$ für neun Messpunkte bei den höchsten erreichten Restkonzentrationen (Abbildung 10).

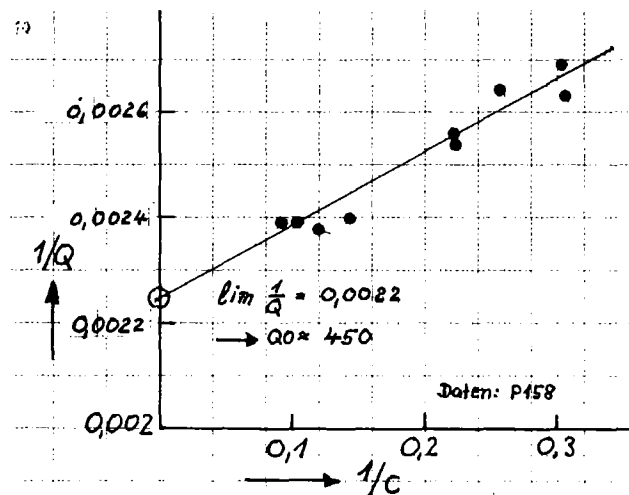


ABBILDUNG 10 Ermittlung der Grenzbeladung Q_0 der Adsorption von Phosphat an Aluminiumoxid

Anhand Abbildung 11 wurden zwei verschiedene Datensätze zur Auswertung nach dem oben beschriebenen Verfahren ausgewählt. Datensatz 1 ("Messwerte") besteht aus drei direkt gemessenen Werten, Datensatz 2 ("Kurvenwerte") wurde bei geeignet erscheinenden Restkonzentrationen auf der visuell durch die Messpunkte gezogenen Kurve abgelesen.

Die Berechnung nach Schritt C, D, E wurde ausgehend von $K_2 = 3, 3,1, 3,2 \dots 3,7$ durchgeführt. Einzelergebnisse siehe Tabelle 13 und 14.

Als besten Angleich für die Auswertdaten der Abbildung 10 ergab sich:

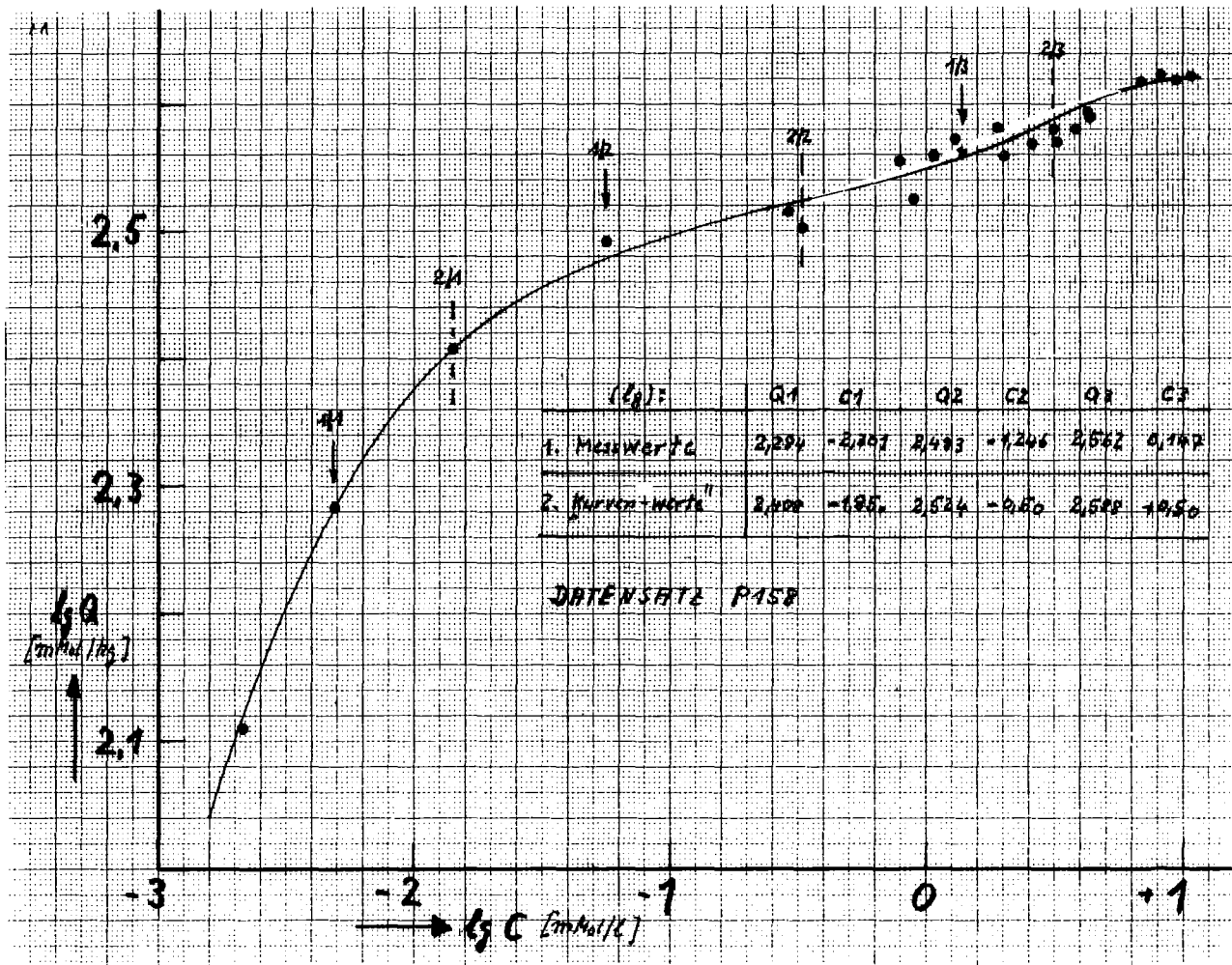


ABBILDUNG 11 Wahl der Auswertpunkte für die graphisch-rechnerische Dreipunktauswertung

		Dreipunktauswertung		Auswertung mit Ausgleichsprogramm FL2A3
		Datensatz 1	Datensatz 2	
experimentelles	Q2	311,22	334,00	311,22
berechnetes	Q2	311,16	333,64	311,23
	A1	328	327	325 \pm 7
	K1	0,00356	0,0039	0,0034 \pm 0,0003
	A2	121	123	127 \pm 14
	K2	3,40	3,30	3,6 \pm 1,4

Die mit dem beschriebenen vereinfachten Verfahren erhaltenen Konstanten sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich den durch Ausgleichsrechnung ermittelten Konstanten. Ob man dabei von Messwerten oder von der durch die Messwerte gezogenen Kurve ausgeht, macht in dem hier untersuchten Fall keinen Unterschied.

6. Tabellen

TABELLE 1 Unter Annahme von zwei additiven Adsorptionsreaktionen berechnete Beladung ($A_1=A_2=500$, $K_2=1$)

No.	lgC	lgQ			
		K1=1	K1=0,1	K1=0,01	K1=0,001
1.00000	-4.00000	1.65805	.69901	-.26004	-1.00004
2.00000	-3.00000	2.39881	1.66232	.73640	-.00043
3.00000	-2.00000	2.66228	2.40646	1.70247	.99568
4.00000	.00000	2.87477	2.87219	2.84791	2.69897
5.00000	1.00000	2.97977	2.97957	2.97754	2.95861

TABELLE 2 Wertepaare des linearen Teils der Beladungskurve der additiven Adsorptionsreaktion ($A_1=A_2=500$, $K_1=0,01$, $K_2=1$)

lgC	lgQ
-1.5229	2.5906
-1.2218	2.6598
-.9208	2.7119
-.6198	2.7610
-.3188	2.8142
-.0177	2.8691
.2833	2.9171
.5843	2.9520

TABELLE 3 Unter Annahme einer sukzessiven bimolekularen Adsorptionsreaktion berechnete Beladung ($A_1=500$, $K_2=1$)

No.	lgC	lgQ			
		K1=1	K1=0,1	K1=0,01	K1=0,001
1.00000	-4.00000	1.65762	.69469	-.30142	-1.30103
2.00000	-3.00000	2.39837	1.65801	.69508	-.30103
3.00000	-2.00000	2.66186	2.40222	1.66186	.69893
4.00000	.00000	2.87463	2.87074	2.83367	2.57403
5.00000	1.00000	2.97975	2.97936	2.97548	2.93840

TABELLE 4 Berechnung der Konstanten des ZUA-Modells für die Adsorption von Phosphat an Aluminiumoxid bei pH 5,5

(2 1 300 0.005 100 10) FL2A3 P158

FL2A3

$$\text{ANGEBOTER AN } Q = A1 \times C + (Y1 + C) + A2 \times C + (Y2 + C)$$

KONSTANTEN.....:	A1	K1	A2	K2
STANDARDABWEICHUNG.:	324,63875	.00345	127,05658	3,58650
	7,14027	.00035	14,00962	1,36233

MESS- UND RECHNERWERT

I	C	Q	QR	ΔQ/Q
1.00000	10.80645	419.35484	419.93127	-.00137
2.00000	9.52258	418.06452	416.81656	.00299
3.00000	8.22258	420.00000	412.97130	.01673
4.00000	6.95161	416.12903	408.29247	.01883
5.00000	4.50323	389.67742	395.11769	-.01396
6.00000	4.48387	393.54839	394.98153	-.00364
7.00000	3.90968	379.35484	390.61986	-.02970
8.00000	3.30000	372.25806	385.18524	-.03473
9.00000	3.26129	380.00000	384.80716	-.01265
10.00000	2.64581	374.06452	378.15569	-.01094
11.00000	2.05484	363.22581	370.37487	-.01968
12.00000	1.95387	383.41935	368.87474	.03793
13.00000	1.40161	364.83871	359.54381	.01451
14.00000	1.35161	374.83871	358.58942	.04335
15.00000	1.08968	362.70968	353.22243	-.02616
16.00000	.90226	335.67742	348.94174	-.03952
17.00000	.77742	360.64516	345.84003	.04105
18.00000	.33871	319.35484	332.33111	-.04063
19.00000	.29410	328.29032	330.50594	-.00675
20.00000	.05674	311.22581	308.02051	-.01030
21.00000	.01410	255.25806	261.33615	-.02381
22.00000	.00500	192.54839	192.36673	.00094
23.00000	.00216	128.61290	125.16136	.02684

RFQS, SIGMA Q RELATIV = .01416 .02537

YMIN, YMAX, XMIN, XMAX FUER LOG/LOG-DIAGRAMM

FINGERFUEH, FINGERPLOTZKOPF, VAGERFUEHRLAUF

[-:

2 3 -3 1

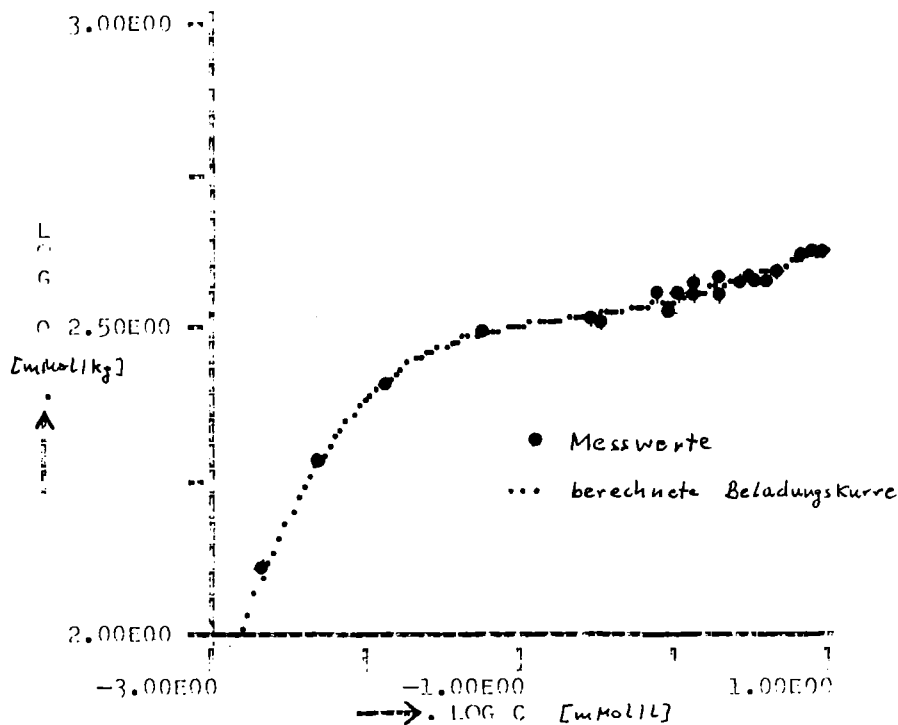


TABELLE 5 Berechnung der Konstanten des SBA-Modells für die Adsorption von Phosphat an Aluminiumoxid bei pH 5,5

(2 1 300 0.005 0.5 10) FL2S3 P158
 FL2S3
 ANGLEICH AN $Q = A1 \times (C \div (K1 + C)) \times (1 + A2 \times C \div (K2 + C))$

	A1	K1	A2	K2
KONSTANTEN.....:	324.76034	.00345	.39085	3.58636
STANDARDABWEICHUNG.:	6.77530	.00034	.03517	1.19355

MESS- UND RECHNERWERTE

I	C	Q	QB	ΔQ/Q
1.00000	10.80645	419.35484	419.93089	-.00137
2.00000	9.52258	418.06452	416.81626	.00299
3.00000	8.22258	420.00000	412.97110	.01674
4.00000	6.95161	416.12903	408.29236	.01883
5.00000	4.50323	389.67742	395.11780	-.01396
6.00000	4.48387	393.54839	394.98163	-.00364
7.00000	3.90968	379.35484	390.62001	-.02970
8.00000	3.30000	372.25806	385.18543	-.03473
9.00000	3.26129	380.00000	384.80736	-.01265
10.00000	2.64581	374.06452	378.15591	-.01094
11.00000	2.05484	363.22581	370.37509	-.01908
12.00000	1.95387	383.41935	368.87496	.03793
13.00000	1.40161	364.83871	359.54397	.01451
14.00000	1.35161	374.83871	358.58956	.04335
15.00000	1.08968	362.70968	353.22252	.02616
16.00000	.90226	335.67742	348.94177	-.03952
17.00000	.77742	360.64516	345.84002	.04105
18.00000	.33871	319.35484	332.33087	-.04063
19.00000	.29410	328.29032	330.50567	-.00675
20.00000	.05674	311.22581	308.02013	-.01030
21.00000	.01410	255.25806	261.33598	-.02381
22.00000	.00500	192.54839	192.36681	.00094
23.00000	.00216	128.61290	125.16155	.02684

PFOS, SIGMA Q RELATIV = .01416 .02537

YMIN, YMAX, XMIN, XMAX PUEP LGC/LGC-DIAGRAMM

REINGEFÜHRT, FIBERPLOTZKOPF, VAGHEPUECKLAUF

l: 2 3 -3 1

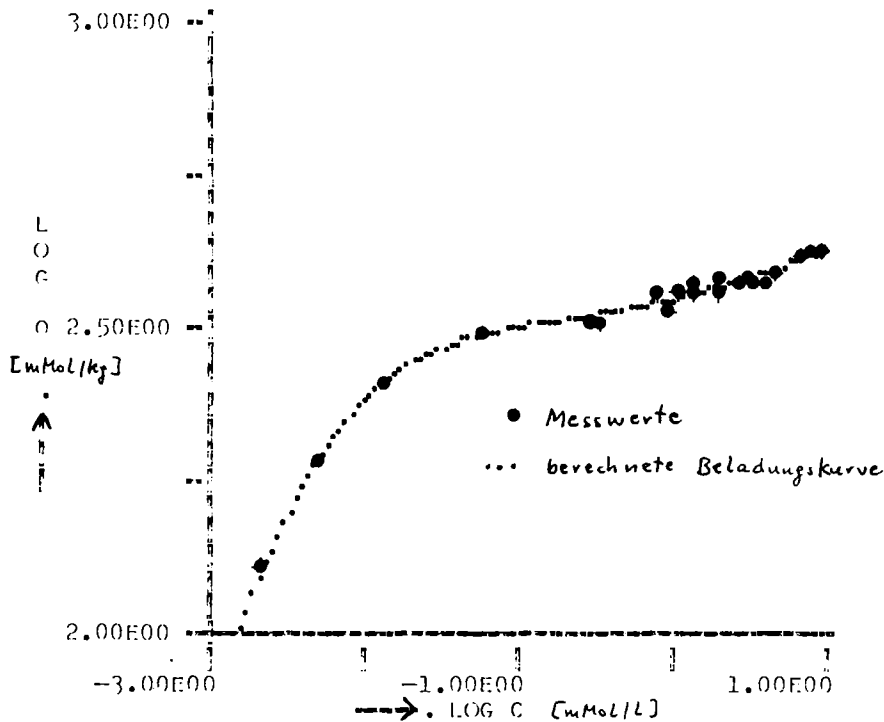


TABELLE 6 Berechnung der Konstanten des ZUA-Modells für die Adsorption von Bernsteinsäure an Aluminiumoxid bei pH 4,5

(2 1 100 0.05 200 100) FL2A3 BS000

FL2A3

$$ANGELICHEN C = A1 \times C \times (K1 + C) + A2 \times C \times (K2 + C)$$

	A1	K1	A2	K2
KONSTANTEN.....:	149.32309	.07707	222.43870	147.54404
STANDARDABWEICHUNG.:	3.30007	.01095	14.79577	24.28031

MESS- UND RECHNEREITE

I	C	O	OP	A/C
1.00000	.08000	77.00000	76.17342	.01073
2.00000	.20000	112.00000	108.08724	.03494
3.00000	.85000	126.00000	138.18313	.09669
4.00000	1.50000	140.00000	144.26420	.03046
5.00000	3.13000	155.00000	150.35533	.02997
6.00000	6.18000	153.00000	156.42623	.02239
7.00000	10.80000	167.00000	163.43665	.02134
8.00000	15.60000	175.00000	169.85880	.02938
9.00000	25.40000	185.00000	181.54056	.01870
10.00000	35.10000	196.00000	191.74355	.02172
11.00000	44.90000	206.00000	200.96540	.02444
12.00000	54.80000	210.00000	209.35553	.00307
13.00000	64.60000	215.00000	216.87998	.00874
14.00000	74.50000	221.00000	223.80119	.01268
15.00000	84.50000	233.00000	230.18919	.01200
16.00000	94.40000	224.00000	235.99082	.05353
17.00000	143.50000	259.00000	258.91690	.00032
18.00000	193.20000	271.00000	275.38507	.01618
19.00000	242.70000	294.00000	287.61444	.02172
20.00000	282.60000	296.00000	295.42221	.00195

$$RFS, SIGMA C RELATIV = .01974 \quad .03224$$

YMIN, YMAX, XMIN, XMAX FÜR LOG/LOG-DIAGRAMM

DRUCKEN, PLOTBLOKOFF, VORBEREITUNG

l:

1.7 2.7 -1.5 3.5

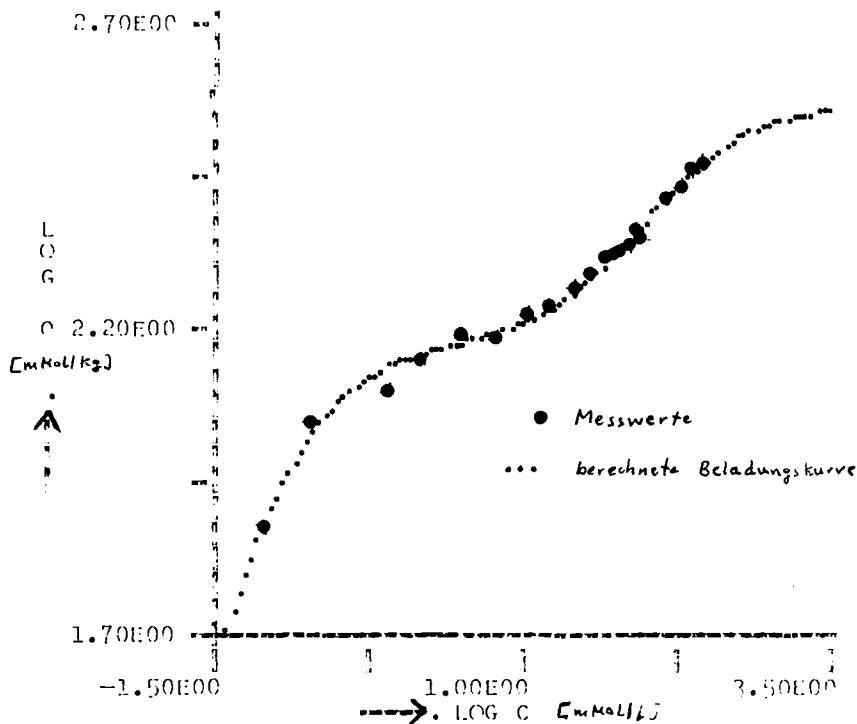


TABELLE 7 Berechnung der Konstanten des SBA-Modells für die Adsorption von Bernsteinsäure an Aluminiumoxid bei pH 4,5

(2 1 100 0.05 2 100) FL2S3 RC000

FL2S3

ANGLEICH AN $Q = A1 \times (C \div (K1 + C)) \times (1 + A2 \times C \div (K2 + C))$

	A1	K1	A2	K2
KONSTANTEN.....:	149.43933	.07707	1.48771	147.54444
STANDARDABWEICHUNG.:	2.98961	.01066	.05831	16.99135

MESS- UND RECHNERWERT

I	C	Q	QP	Q/QP
1.00000	.08000	77.00000	76.17339	.01074
2.00000	.20000	112.00000	108.08724	.03494
3.00000	.85000	126.00000	139.18315	-.09669
4.00000	1.50000	140.00000	144.26422	-.03046
5.00000	3.13000	155.00000	150.35535	-.02997
6.00000	6.18000	153.00000	156.42626	-.02239
7.00000	10.80000	167.00000	163.43667	.02134
8.00000	15.60000	175.00000	169.85880	.02938
9.00000	25.40000	185.00000	181.54056	.01870
10.00000	35.10000	196.00000	191.74354	.02172
11.00000	44.90000	206.00000	200.96539	.02444
12.00000	54.80000	210.00000	209.35551	.00307
13.00000	64.60000	215.00000	210.87996	-.00874
14.00000	74.50000	221.00000	223.80117	-.01267
15.00000	84.50000	233.00000	230.18916	.01206
16.00000	94.40000	224.00000	235.99080	-.05353
17.00000	143.50000	259.00000	258.91689	.00032
18.00000	193.20000	271.00000	275.38508	-.01618
19.00000	242.70000	294.00000	287.61447	.02172
20.00000	282.60000	296.00000	295.42225	.00195

PROB. SIGMA Q RELATIV = .01974 .03224

YMIN, YMAX, XMIN, XMAX FÜR LOG/LOG-DIAGRAMM

ZEIGEREN, FÜR PLOTZOPF, VAGGEBUNGSKLAUF

[:

1.7 2.7 -1.5 3.5

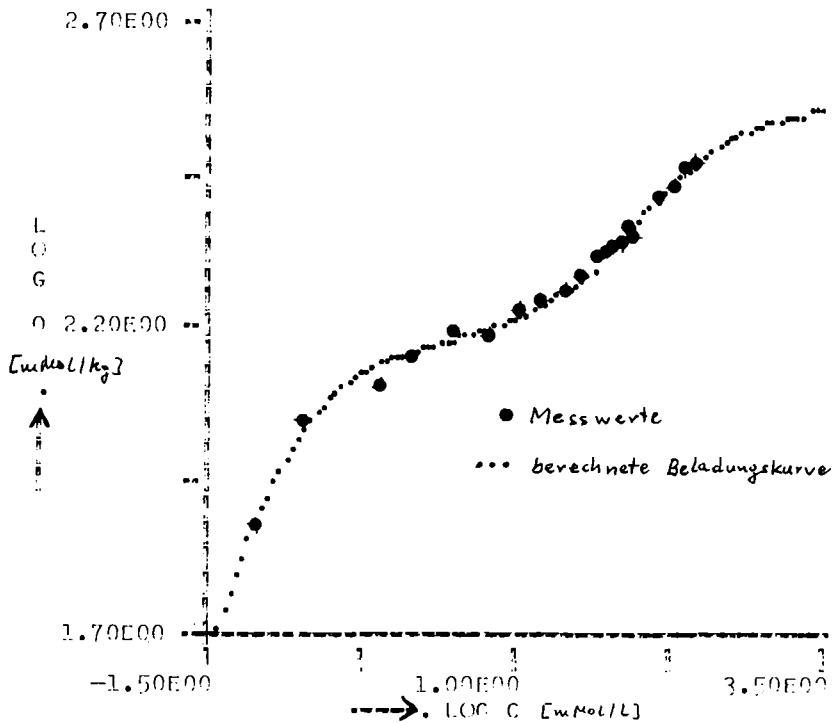


TABELLE 8 Berechnung der Konstanten des ZUA-Modells für die Adsorption von Essigsäure an Aluminiumoxid bei pH 4,6

(2 1 200 2.5 500 1000)FL2A3 FS091
 FL2A3
 ANGLEICH AN $Q = A1 \times C + (K1 + C) + A2 \times C + (K2 + C)$

	A1	K1	A2	K2
KONSTANTEN.....:	208.27620	2.42655	496.18045	1111.35937
STANDARDABWEICHUNG.:	2.46424	.09616	29.93112	123.64860

MESS- UND RECHENWERTE

I	C	Q	Q _{BE}	ΔQ/Q
1.00000	.54000	38.50000	38.15344	.00900
2.00000	1.23000	71.00000	70.60908	.00551
3.00000	1.73000	91.00000	87.45797	.03892
4.00000	2.40000	104.00000	104.63450	-.00610
5.00000	4.63000	135.00000	138.71443	-.02751
6.00000	6.20000	152.00000	152.44323	-.00292
7.00000	10.70000	173.00000	174.50626	-.00871
8.00000	15.30000	190.00000	186.50385	-.01840
9.00000	25.00000	200.00000	200.76509	-.00383
10.00000	44.60000	215.00000	216.67321	-.00778
11.00000	93.95000	242.00000	241.70794	.00121
12.00000	192.90000	284.00000	279.07388	.01735
13.00000	391.70000	332.00000	336.29942	-.01295
14.00000	590.50000	380.00000	379.58527	.00109
15.00000	988.90000	442.00000	441.39127	.00138

RFQS, SIGMA Q RELATIV = .00339 .01557

YMIN, YMAX, XMIN, XMAX FÜR LGC/LGC-DIAGRAMM
 GEGEBEN, PUNKTLOTZOPF, WAGENRUECKLAUF

[-:

1 3 -0.5 3.5

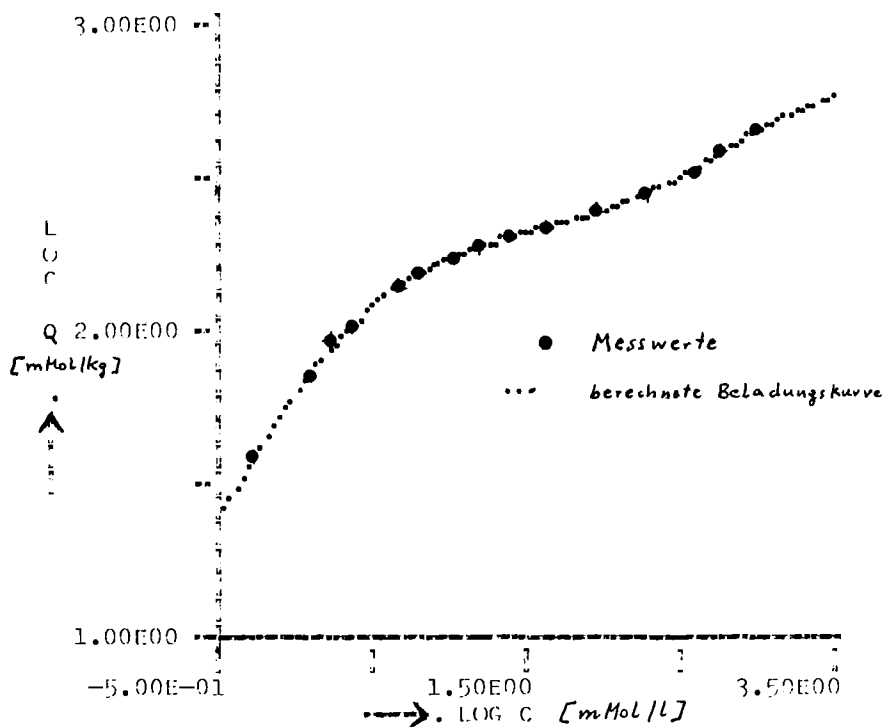


TABELLE 9 Berechnung der Konstanten des SBA-Modells für die Adsorption von Essigsäure an Aluminiumoxid bei pH 4,6

(2 1 200 2.5 2.5 1000) FL2S3 FS091

FL2S3

$$ANGLEICHE AN Q = A1 \times (C + (K1 + C)) \times (1 + A2 \times C + (K2 + C))$$

KONSTANTEN.....:	A1	K1	A2	K2
STANDARDABWEICHUNG.:	209.35775	2.42649	2.36466	1111.20586
	2.13217	.09005	.08356	79.07196

MESS- UND RECHNERWERTE

T	C	Q	QB	ΔQ/Q
1.00000	.54000	38.50000	38.15380	.00899
2.00000	1.23000	71.00000	70.60952	.00550
3.00000	1.73000	91.00000	87.45837	.03892
4.00000	2.40000	104.00000	104.63480	-.00610
5.00000	4.63000	135.00000	138.71438	-.02751
6.00000	6.20000	152.00000	152.44300	-.00291
7.00000	10.70000	173.00000	174.50574	-.00870
8.00000	15.30000	190.00000	186.50320	.01840
9.00000	25.00000	200.00000	200.76443	-.00382
10.00000	44.60000	215.00000	216.67278	-.00778
11.00000	93.95000	242.00000	241.70827	.00121
12.00000	192.90000	284.00000	279.07523	.01734
13.00000	391.70000	332.00000	336.30110	-.01296
14.00000	590.50000	380.00000	379.58604	.00109
15.00000	988.90000	442.00000	441.38896	.00138

REOS, SIGMA C RELATIV = .00339 .01556

YMIN, YMAX, XMIN, XMAX FÜR LOG/LOG-DIAGRAMM

PLINGERN, EINERPLOTTKOPF, VACHTRUFGLEITUNG

[:

1 3 -0.5 3.5

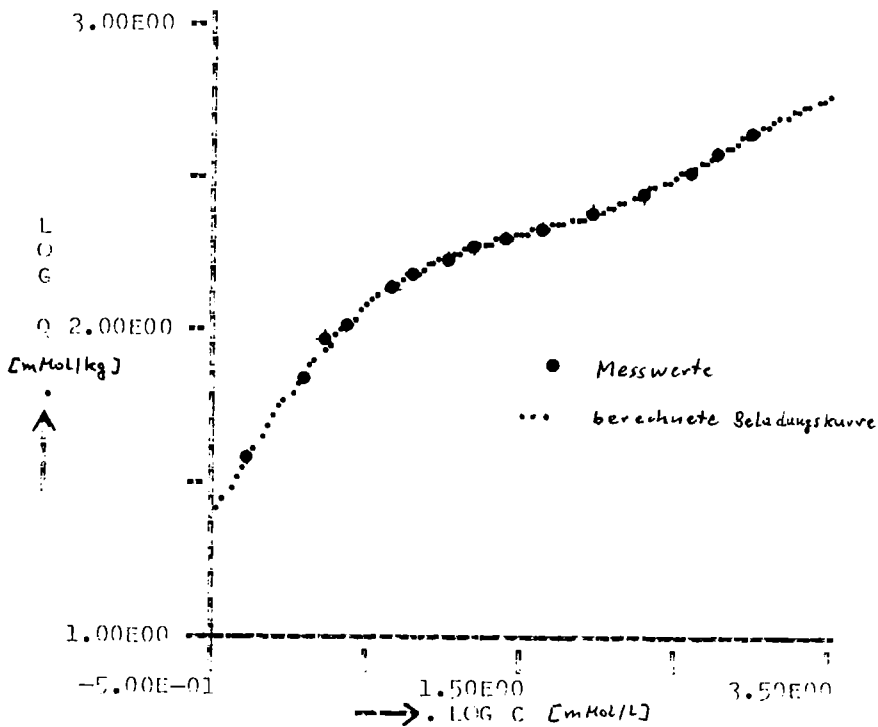


TABELLE 10 Berechnung der Gleichgewichtskonstanten für die Adsorption von Phosphat an Aluminiumoxid aus Wasser bei Auswertung mit der BET-Gleichung

(2 1 0.00001 0.001 0.00001)PPTT3 P158
 PPTT3
 ANGLEICH AN $C = A \cdot C_1 \cdot (K_1 + K_2 + C \cdot (1 - 2 \cdot K_2)) - (C \cdot K_2) \cdot (1 - 1 \cdot K_2) \cdot K_1$

	A	K1	K2
KONSTANTEN.....:	350.7318	54.2810	12505.3059
STANDARDABWICHUNG.:	4.3750	6.0422	1691.5563

MESS- UND RECHENWERTE

F	C	C	CR	M/C
1.00000	10.80645	419.35484	437.77115	.04332
2.00000	9.52258	418.06452	425.19106	.01705
3.00000	8.22258	420.00000	413.16042	.01622
4.00000	6.95161	416.12903	402.02689	.03329
5.00000	4.50323	389.67742	382.12322	.01939
6.00000	4.48387	393.54839	381.97311	.02941
7.00000	3.90968	379.35484	377.56534	.00472
8.00000	3.30000	372.25806	372.97369	.00192
9.00000	3.26129	380.00000	372.68490	.01925
10.00000	2.64581	374.06452	368.12870	.01587
11.00000	2.05484	363.22581	363.79185	.00156
12.00000	1.95387	383.41935	363.05035	.05312
13.00000	1.40161	364.83871	358.94526	.01615
14.00000	1.35161	374.83871	358.50523	.04341
15.00000	1.08968	362.70968	356.52518	.01705
16.00000	.90226	335.67742	354.98078	.05751
17.00000	.77742	360.64510	353.88043	.01870
18.00000	.33871	319.35484	348.49587	.09125
19.00000	.29410	328.29032	347.54070	.05864
20.00000	.05674	311.22581	326.17312	.04803
21.00000	.01410	255.25806	268.24601	.05028
22.00000	.00500	192.54839	187.82584	.02453
23.00000	.00216	128.61290	116.59280	.03240

BELEG, SICHERHEITSGRADE = .04044 .04287
 XMIN, XMAX, XMIN, XMAX FÜR BGG/EGG-DIAGRAMM
 FINGERBEREICH, FINGERBEREICH, VANDERWAALSBEREICH

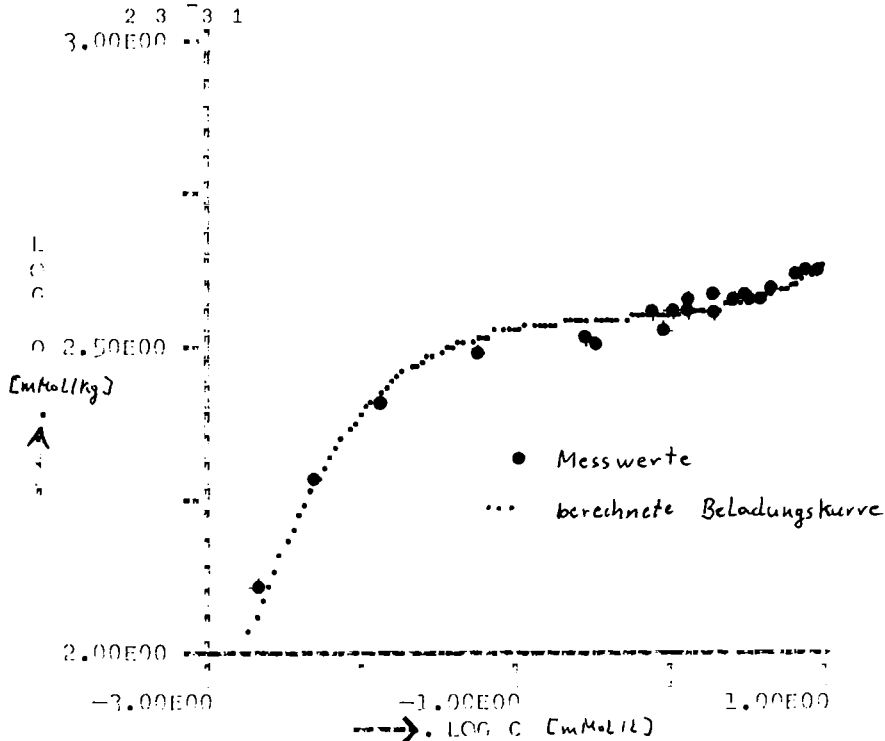


TABELLE 11 Berechnung der Gleichgewichtskonstanten für die Adsorption von Bernsteinsäure an Aluminiumoxid aus Wasser bei Auswertung mit der BET-Gleichung

(2 1 0.0005 0.005 0.000001) PRFT3 BS000
 PRFT3
 ANGLEICH AN $Q = A \times C + (K1 + K2 + C \times (1 - 2 \times K2)) - (C \times 2) \times (1 - 1 \times K2) \div K1$

KONSTANTEN.....:	A	K1	K2
STANDABWABWEICHUNG.:	183.7458	664.9724	3724.2176
	5.7172	56.1304	1059.1461

MESS- UND RECHENWERTE

I	C	Q	Q _B	ΔQ/Q
1.00000	.08000	77.00000	56.86502	.26149
2.00000	.20000	112.00000	97.12081	.13285
3.00000	.85000	126.00000	152.07621	-.20695
4.00000	1.50000	140.00000	164.61084	-.17579
5.00000	3.13000	155.00000	174.69599	-.12707
6.00000	6.18000	153.00000	180.30839	-.17849
7.00000	10.80000	167.00000	183.79012	-.10054
8.00000	15.60000	175.00000	186.08010	-.06331
9.00000	25.40000	185.00000	189.76008	-.02573
10.00000	35.10000	196.00000	193.05490	.01503
11.00000	44.90000	206.00000	196.32299	.04698
12.00000	54.80000	210.00000	199.65122	.04928
13.00000	64.60000	215.00000	203.01021	.05577
14.00000	74.50000	221.00000	206.48959	.06566
15.00000	84.50000	233.00000	210.10632	.09826
16.00000	94.40000	224.00000	213.79917	.04554
17.00000	143.50000	259.00000	234.08099	.09621
18.00000	193.20000	271.00000	258.82358	.04493
19.00000	242.70000	294.00000	289.21812	-.01626
20.00000	282.60000	296.00000	319.43077	-.07916

RPOS, SIGMA Q RELATIV = .26436 .11796
 YMIN, YMAX, XMIN, XMAX FÜR LOG/LOG-DIAGRAMM
 EIPFERCH, EIPFLOTZPUNKT, WEGEPPURCYLAUF

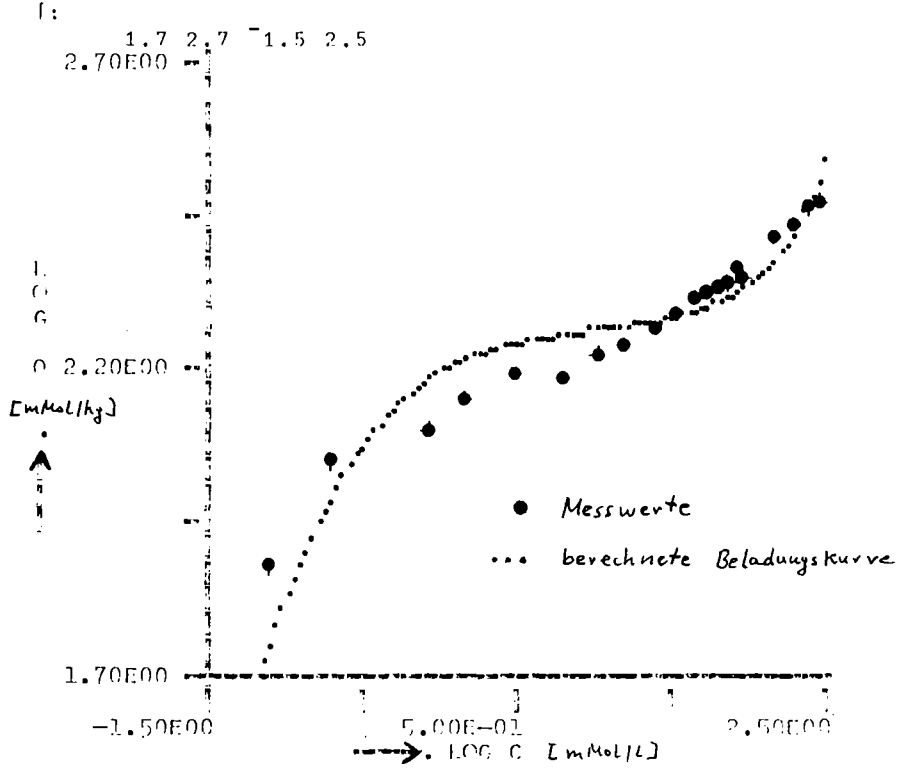


TABELLE 12 Berechnung der Gleichgewichtskonstanten für die Adsorption von Essigsäure an Aluminiumoxid aus Wasser bei Auswertung mit der BET-Gleichung

(2 1 0.01 0.001 0.0000001) BET3 PS091
 BET3
 GLEICHUNG AN $Q = A \cdot C \cdot (K1 + K2 + C \cdot (1 - 2 \cdot K2)) - (C^2) \cdot (1 - 1 \cdot K2) \cdot K1$

	A	K1	K2
KONSTANTEN.....:	254.8012	2221.6386	536.9274
STANDARDABWEICHUNG.:	9.8635	169.6000	76.9575

MESS- UND RECHNERWERT				
T	C	Q	Q/P	Q/P²
1.00000	.54000	38.50000	29.33114	.23815
2.00000	1.23000	71.00000	58.27677	.17920
3.00000	1.73000	91.00000	75.02641	.17553
4.00000	2.40000	104.00000	93.48220	.10113
5.00000	4.63000	135.00000	134.73052	.00200
6.00000	6.20000	152.00000	153.18650	-.00781
7.00000	10.70000	173.00000	184.69217	-.00758
8.00000	15.30000	190.00000	202.08920	-.06363
9.00000	25.00000	200.00000	221.34387	-.10672
10.00000	44.60000	215.00000	238.27818	-.10827
11.00000	93.95000	242.00000	255.24597	-.05474
12.00000	192.90000	284.00000	273.64852	.03045
13.00000	391.70000	332.00000	306.66344	.07631
14.00000	590.50000	380.00000	345.26076	-.09142
15.00000	988.90000	442.00000	458.13459	-.03650

BESS, SIGMA Q RELATIV = .18150 .11386
 MIN, MAX, MIN, MAX FÜR LOG/LOG-PLATTEN
 STRICHEN, FÜR PLOTTE, VORBEREITUNG

1:

1 3 -1 3

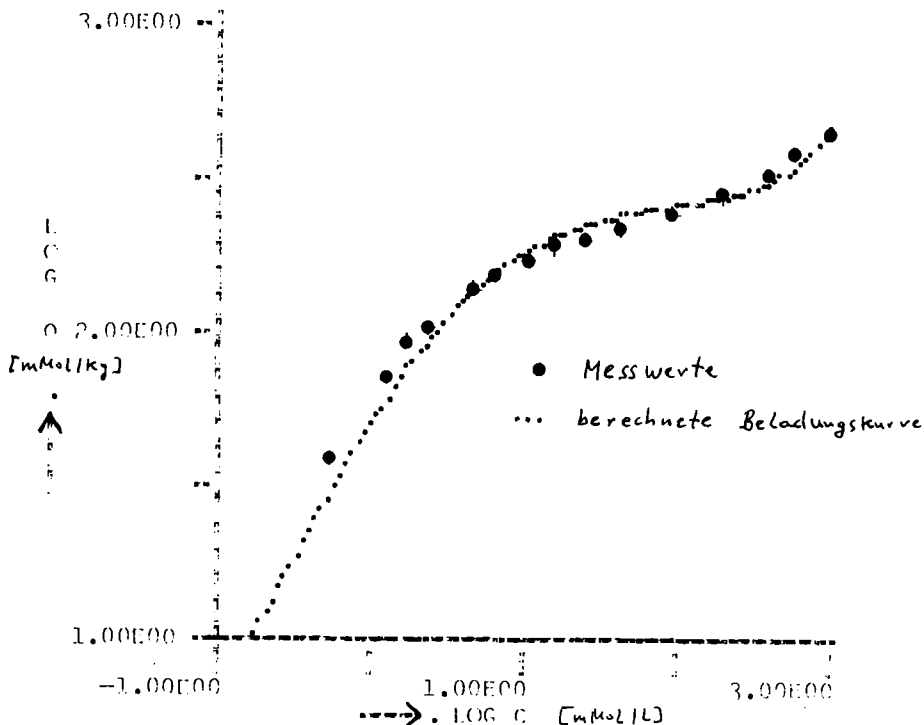


TABELLE 13 Dreipunktauswertung der Phosphatmessungen auf Basis gemessener Q,C-Daten

FL2A KONSTANTENBERECHNUNG

ZWEI ADDITIVE LGM-ADSORPTIONSVORGAENGE

AUSGANGSDATEN

Q0	C1	C2	C3	Q1	Q2	Q3
450.00000	.00500	.05670	1.40100	192.00000	311.00000	364.00000

KONSTANTEN UND BERECHNETE BELADUNG

K2	A2	K1	A1	QB1	QB2	QB3
3.00000	126.16200	.00343	323.83800	192.20992	307.68885	363.20834
3.10000	124.86645	.00347	325.13355	192.20107	308.64112	363.19739
3.20000	123.65187	.00350	326.34812	192.19290	309.53411	363.18706
3.30000	122.51091	.00353	327.48909	192.18534	310.37318	363.17730
<u>3.40000</u>	<u>121.43706</u>	<u>.00356</u>	<u>328.56294</u>	192.17832	<u>311.16309</u>	363.16808
3.50000	120.42457	.00358	329.57543	192.17179	311.90803	363.15935
3.60000	119.46833	.00361	330.53167	192.16570	312.61174	363.15106
3.70000	118.56378	.00363	331.43622	192.16001	313.27755	363.14319

TABELLE 14 Dreipunktauswertung der Phosphatmessungen auf Basis einer durch die Messdaten gezeichneten Kurve

FL2A KONSTANTENBERECHNUNG

ZWEI ADDITIVE LGM-ADSORPTIONSVORGAENGE

AUSGANGSDATEN

Q0	C1	C2	C3	Q1	Q2	Q3
450.00000	.01410	.31600	3.15000	256.00000	334.00000	387.00000

KONSTANTEN UND BERECHNETE BELADUNG

K2	A2	K1	A1	QB1	QB2	QB3
3.00000	129.15000	.00357	320.85000	256.60417	329.57132	386.63660
3.10000	127.01613	.00369	322.98387	256.57510	331.00624	386.62216
3.20000	125.01562	.00380	324.98438	256.54843	332.35901	386.60848
<u>3.30000</u>	<u>123.13636</u>	<u>.00390</u>	<u>326.86364</u>	256.52389	<u>333.63649</u>	386.59550
3.40000	121.36765	.00400	328.63235	256.50124	334.84481	386.58317
3.50000	119.70000	.00409	330.30000	256.48029	335.98946	386.57145
3.60000	118.12500	.00418	331.87500	256.46085	337.07534	386.56029
3.70000	116.63514	.00426	333.36486	256.44279	338.10687	386.54966

7. Programmlisten

Für folgende Isothermengleichungen sind Ausgleichsprogramme aufgelistet:

- Langmuirisotherme

$$Q = \frac{A \cdot C}{K + C}$$

- modifizierte Langmuirisotherme

$$Q = \frac{A \cdot C^R}{K + C^R}$$

- Brunauer-Emmett-Teller-Isotherme

$$Q = \frac{A \cdot K_2 \cdot C}{K_1 + C(K_2 - 2) - \frac{K_2 - 1}{K_1} \cdot C^2}$$

- Modellansatz "zwei additive Langmuiradsorptionsreaktionen"

$$Q = \frac{A_1 \cdot C}{K_1 + C} + \frac{A_2 \cdot C}{K_2 + C}$$

- Modellansatz "zwei sukzessive Langmuiradsorptionsreaktionen"

$$Q = \frac{A_1 \cdot C}{K_1 + C} \cdot \left[1 + \frac{A_2 \cdot C}{K_2 + C} \right]$$

- Modellansatz "Konstante Adsorption + Langmuiradsorption"
Dieser Ansatz ist eine Vereinfachung des Ansatzes "zwei additive..." und für Messreihen bestimmt, die nur wenig Messpunkte bei niederen Restkonzentrationen enthalten

$$Q = A_1 + \frac{A_2 \cdot C}{K_2 + C}$$

- Isotherme von Radke + Prausnitz

$$Q = \frac{A \cdot C^R}{K + C^{R-1}}$$

Programm FLGM3

Ausgleichsrechnung, Ausdruck und Diagramm für die Langmuirgleichung.

Ruft die Funktionen FLGM0, NONLIN1, FTAB2 und GRAF1 auf

1. Eingabeparameter "X"...: Vektor der Komponenten Steuerzahl T, Steuerzahl D, Schätzwerte A, K. Wirkung: T < 0 Rechnung mit den Schätzwerten ohne Angleich und Ausdruck, T > 0 Ausgleichsrechnung, T=0 kein Ausdruck, T=1 Ausdruck Konstanten, T=2 Ausdruck Konstanten + Messwerte, D=0 kein Diagramm, D=1 Diagramm
2. Eingabeparameter "Y"...: Zweispaltige Matrix der Messwerte. Erste Spalte Gleichgewichtskonzentration, zweite Spalte Gleichgewichtsbelastung.

Zum Ausgleich werden die Relativwerte C/C_{\max} und $Q/Q(C_{\max})$ verwendet.

```

    VFLGM3[[]]V
  V X FLGM3 Y;Z0;Z1;Z2;Z3;Z4;Z5;Z6;P2
[1] GFN1←'FLGM0'
[2] M←Q((5,Z0)ρ((1Z0+ρY[;1]),Y[;1],Y[;2]))
[3] Z1←(ρX)-2
[4] P1←X[2+1Z1]
[5] P2←'RECHNUNG'
[6] →N0×1X[1]<0
[7] RF←(Z1)ρ(Y[Z2;2],Y[(Z2+1+ψY[;1]);1])
[8] Y1←Q((2,Z0)ρ(Y[;1]÷RF[2]),(Y[;2]÷RF[1]))
[9] P1←(Y1 NONLIN1(3,100,P1÷RF))×RF
[10] P2←'ANGLEICH'
[11] N0:M[;4]←1-P1',GFN1,'Y[;1]'
[12] M[;5]←1-M[;4]÷M[;3]
[13] Z2←+/(1-M[;4]÷M[;3])*2)
[14] Z3←(Z2÷(Z0-1))*0.5
[15] A
[16] Z5←Y[;1]
[17] Z6←P1[2]+Y[;1]
[18] Z4←(Z0,1)ρ(Z5÷Z6)
[19] Z4←Z4,((-P1[1])×Z5÷(Z6*2))
[20] Z4←Q((QZ4)+.×Z4)
[21] Z4←+/(1Z1)ρ.(1Z1)×Z4
[22] Z5←+/(M[;3]-M[;4])*2)
[23] Z5←((Z5÷(Z0-Z1))×Z4)*0.5
[24] A
[25] →((1X[1 1])= 1 0)/(N1,N2)
[26] 'FLGM3'
[27] P2,'FUER  $Q = A \times C \div (K + C)$ '
[28] ' '
[29] ' A K '
[30] ' KONSTANTEN.....: '; 12 5 ↕P1
[31] ' STANDARDABWEICHUNG.: '; 12 5 ↕Z5
[32] (Z2,Z3) FTAB2 M
[33] →N2
[34] N1:P2
[35] ' KONSTANTEN A,K = '; 12 5 ↕P1
[36] ' STANDARDABWEICHUNG = '; 12 5 ↕Z5
[37] ' RFQS, SIGMA Q RELATIV = '; 12 5 ↕Z2,Z3
[38] N2:→0×1X[2]=0
[39] P1 GRAF1 10⊕M[; 2 3]
  V
    VFLGM0[[]]V
  V Z←P FLGM0 Y
[1] Z←(P[1]×Y)÷(P[2]+Y)
  V

```

)SAVE

Programm FMLM3

Ausgleichsrechnung, Ausdruck und Diagramm für die modifizierte Langmuirgleichung. Ruft die Funktionen FMLM0, NONLIN1, FTAB2 und GRAF1 auf.

1. Eingabeparameter "X"...: Vektor der Komponenten Steuerzahl T, Steuerzahl D, Schätzwerte A, K, R. Wirkung: T<0 Rechnung mit den Schätzwerten ohne Angleich und Ausdruck, T>0 Ausgleichsrechnung, T=0 kein Ausdruck, T=1 Ausdruck Konstanten, T=2 Ausdruck Konstanten + Messwerte, D=0 kein Diagramm, D=1 Diagramm
2. Eingabeparameter "Y"...: Zweispaltige Matrix der Messwerte. Erste Spalte Gleichgewichtskonzentration, zweite Spalte Gleichgewichtsbeladung.

Zum Ausgleich werden die Relativwerte C/C_{max} und $Q/Q(C_{max})$ verwendet.

```

    VFMLM3[[]]∇
  ∇ X FMLM3 Y;Z0;Z1;Z2;Z3;Z4;Z5;Z6;P2
[1] GFN1←'FMLM0'
[2] M←Q((5,Z0)ρ((1Z0←ρY[;1]),Y[;1],Y[;2]))
[3] Z1←(ρX)-2
[4] P1←X[2+1Z1]
[5] P2←'RECHNUNG'
[6] →N0×1X[1]<0
[7] RF←(Z1)ρ(Y[(Z2←1+ψY[;1]);2],1,1)
[8] Y1←Q((2,Z0)ρ(Y[;1]÷RF[2]),(Y[;2]÷RF[1]))
[9] P1←(Y1 NONLIN1(3,100,P1÷RF))×RF
[10] P2←'ANGLEICH'
[11] N0:M[;4]←1-P1',GFN1,' Y[;1]'
[12] M[;5]←1-M[;4]÷M[;3]
[13] Z2←+/(1-M[;4]÷M[;3])*2)
[14] Z3←(Z2÷(Z0-1))*0.5
[15] ∇
[16] Z5←Y[;1]*P1[3]
[17] Z6←P1[2]+Y[;1]*P1[3]
[18] Z4←(Z0,1)ρ(Z5÷Z6)
[19] Z4←Z4,((-P1[1])×Z5÷(Z6*2))
[20] Z4←Z4,((P1[1]×Z5÷Z6)×(P1[3]÷Y[;1])×(1-Z5÷Z6))
[21] Z4←+((QZ4)+.×Z4)
[22] Z4←+/(1Z1)°.=(1Z1)×Z4
[23] Z5←+/(M[;3]-M[;4])*2)
[24] Z5←((Z5÷(Z0-Z1))×Z4)*0.5
[25] ∇
[26] →((1X[1 1])= 1 0)/(N1,N2)
[27] 'FMLM3'
[28] P2,'FUER  $Q = A \times (C \times R) \div (K + (C \times R))$ '
[29] ' '
[30] ' ' A K R '
[31] ' KONSTANTEN.....: '; 12 5 ∇P1
[32] ' STANDARDABWEICHUNG.: '; 12 5 ∇Z5
[33] (Z2,Z3) FTAB2 M
[34] →N2
[35] N1:P2
[36] ' KONSTANTEN A,K,R = '; 12 5 ∇P1
[37] ' STANDARDABWEICHUNG = '; 12 5 ∇Z5
[38] ' RFQS, SIGMA Q RELATIV = '; 12 5 ∇Z2,Z3
[39] N2:→0×1X[2]=0
[40] P1 GRAF1 10◉M[; 2 3]
  ∇
    VFMLM0[[]]∇
  ∇ Z←P FMLM0 Y
[1] Z←(P[1]×Y×P[3])÷(P[2]+Y×P[3])
  ∇
    )SAVE
  11.35.06 07/04/78 ADSORB

```

Programm FBET3

Ausgleichsrechnung, Ausdruck und Diagramm für BET-Isotherme. Ruft die Funktionen FBET0, FBET1, FBET2, NONLIN1, FTAB2 und GRAF1 auf.

1. Eingabeparameter "X"...: Vektor der Komponenten Steuerzahl T, Steuerzahl D, Schätzwerte A1,K1,K2. Wirkung: T 0 Rechnung mit den Schätzwerten ohne Angleich und Ausdruck, T 0 Ausgleichsrechnung, T=1 kein Ausdruck, T=1 Ausdruck Konstanten, T=2 Ausdruck Konstanten + Messwerte, D=0 kein Diagramm, D=1 Diagramm
2. Eingabeparameter "Y"...: Zweispaltige Matrix der Messwerte. Erste Spalte Gleichgewichtskonzentration, zweite Spalte Gleichgewichtsbeladung.

Zum Ausgleich werden die Relativwerte C/C_{max} und $Q/Q(C_{max})$ verwendet.

Die Ausgleichsfunktion lautet $Q=C/(K1+K2 C-K3 C^2)$, die erhaltenen K1,K2,K3 werden mit FBET2 in $A=Q0$, $K1=CS$ und $K2=K$ der BET-Gleichung umgerechnet.

```

▽FBET3[ ]▽
▽ X FBET3 Y;Z0;Z1;Z2;Z3;Z4;Z5;Z6;P2
[1] GFN1←'FBET1'
[2] M←Q((5,Z0)ρ((1Z0+ρY[;1]),Y[;1],Y[;2]))
[3] Z1←(ρX)-2
[4] P1←X[2+1Z1]
[5] P2←'RECHNUNG'
[6] →N0×1X[1]<0
[7] Z2←1 FBET2 P1
[8] RF←(Z1)ρ(Y[Z3;2],Y[(Z3+1+ψY[;1]);1])
[9] Y1←Q((2,Z0)ρ(Y[;1]÷RF[2]),(Y[;2]÷RF[1]))
[10] RF←(RF[1]÷RF[2]),RF[1],(RF[1]×RF[2])
[11] Z6←(Y1 NONLIN1(4,100,Z2×RF))÷RF
[12] P1←2 FBET2 Z6
[13] P2←'ANGLEICH'
[14] N0:GFN1←'FBET0'
[15] M[;4]←1'P1',GFN1,'Y[;1]'
[16] M[;5]←1-M[;4]÷M[;3]
[17] Z2←+/(1-M[;4]÷M[;3])×2)
[18] Z3←(Z2÷(Z0-1))×0.5
[19] A
[20] Z4←(Z0,1)ρM[;4]÷P1[1]
[21] Z4←Z4,((-M[;4]×2)÷(P1[1]×Y[;1]))
[22] Z4←Z4,(-Z4[;2])
[23] Z4[;2]←Z4[;2]×((1÷P1[3])+(Y[;1]×2)÷(P1[2]×2))×(1-1÷P1[3]))
[24] Z4[;3]←(Z4[;3]÷P1[3]×2)×(P1[2]+((Y[;1]×2)÷P1[2])-2×Y[;1])
[25] Z4←Q((QZ4)+.×Z4)
[26] Z4←+/(1Z1)ρ.(1Z1)×Z4
[27] Z5←+/(M[;3]-M[;4])×2)
[28] Z5←((Z5÷(Z0-Z1))×Z4)×0.5
[29] A
[30] →((1X[1 1])= 1 0)/(N1,N2)
[31] ' FBET3'
[32] P2,'FUER  $Q = A \times C \times K2 \div (K1 + C \times (K2 - 2) - (C \times 2) \times (K2 - 1) \div K1)$ '
[33] ' '
[34] ' A K1 K2 '
[35] ' KONSTANTEN.....: '; 12 4 ▽P1
[36] ' STANDARDABWEICHUNG.: '; 12 4 ▽Z5
[37] (Z2,Z3) FTAB2 M
[38] →N2
[39] N1:P2
[40] ' KONSTANTEN A,K1,K2, = '; 12 4 ▽P1
[41] ' STANDARDABWEICHUNG = '; 12 4 ▽Z5
[42] ' RFQS, SIGMA Q RELATIV ='; 12 5 ▽Z2,Z3
[43] N2:→0×1X[2]=0
[44] P1 GRAF1 10◊M[; 2 3]
▽
)SAVE
11.18.58 07/04/78 ADSORB

```


Funktionen FL2A0, FL2S0, FBET0, FBET1, FBET2

Die Funktionen XYZ0 sind die Definitionsgleichungen für die Modellansätze ZUA, SBA und BET. Erster Eingabeparameter: Vektor der Konstanten A1,K1,A2,K2 bzw. A,K1,K2. Zweiter Eingabeparameter: Vektor der Gleichgewichtskonzentrationen.

FBET1 ist die eigentliche Angleichsfunktion für den BET-Modellansatz, es wird mit folgender, durch Umstellen der BET-Gleichung erhaltenen Funktion gerechnet: $Q=C/(K1+K2 \cdot C+K3 \cdot C^2)$. Eingabeparameter analog FBET0, d.h. 1.EP = K1,K2,K3..

Die Funktion FBET2 rechnet die BET-Konstanten und die FBET1-Konstanten ineinander um (A=Q0, K1=CS, K2=K).

Erster Eingabeparameter = 1 : zweiter Eingabeparameter = A,K1,K2
Ausgabevariable = K1,K2,K3

Erster Eingabeparameter = 2 : zweiter Eingabeparameter = K1,K2,K3
Ausgabeparameter = A,K1,K2

```

    ∇FL2A0[[]]∇
[1]  Z←P FL2A0 Y
    ∇
    Z←(P[1]×Y÷(P[2]+Y))+(P[3]×Y÷(P[4]+Y))
    ∇

    ∇FL2S0[[]]∇
[1]  Z←P FL2S0 Y
    ∇
    Z←P[1]×(Y÷(P[2]+Y))×(1+P[3]×Y÷(P[4]+Y))
    ∇

    ∇FBET0[[]]∇
[1]  Z←P FBET0 Y
    ∇
    Z←(Y×P[1])÷((P[2]÷P[3])+(Y×(1-2÷P[3]))-((Y*2)×(1-1÷P[3])÷P[2]))
    ∇

    ∇FBET1[[]]∇
[1]  Z←X FBET1 Y
    ∇
    Z←Y÷(X[1]+(X[2]×Y)-X[3]×Y*2)
    ∇

    ∇FBET2[[]]∇
[1]  Z←X FBET2 Y
[2]  →N1×1X=2
[3]  Z←3ρ(1÷(×/Y[1 3]))
[4]  Z[2]←Z[2]×(Y[3]-2)
[5]  Z[3]←Z[3]×(Y[3]-1)÷Y[2]
[6]  Z[1]←Z[1]×Y[2]
[7]  →0
[8]  N1: Z←3ρ0
[9]  Z[3]←2+(Y[2]*2)÷(×/Y[1 3],2)
[10] Z[3]←Z[3]+(Z[3]×(Z[3]-2))*0.5
[11] Z[1]←((Z[3]-2)÷(Z[3]×Y[2]))
    ∇
)SAVE
11.21.14 07/04/78 ADSORB

```

Programm FL2A3

Ausgleichsrechnung, Ausdruck und Diagramm für den Modellansatz "ZUA".
Ruft die Funktionen FL2A0, NONLIN1, FTAB2 und GRAF1 auf.

1. Eingabeparameter "X"....: Vektor der Komponenten Steuerzahl T, Steuerzahl D, Schätzwerte A1,K1,A2,K2. Wirkung: T 0 Rechnung mit den Schätzwerten ohne Angleich und Ausdruck, T 0 Ausgleichsrechnung, T=0 kein Ausdruck, T=1 Ausdruck Konstanten, T=2 Ausdruck Konstanten + Messwerte, D=0 kein Diagramm, D=1 Diagramm
2. Eingabeparameter "Y"....: Zweispaltige Matrix der Messwerte. Erste Spalte Gleichgewichtskonzentration, zweite Spalte Gleichgewichtsbelastung.

Zum Ausgleich werden die Relativwerte C/C_{max} und $Q/Q(C_{max})$ verwendet.

```

∇FL2A3[[]]∇
∇ X FL2A3 Y;Z0;Z1;Z2;Z3;Z4;Z5;P2
[1] GFN1←'FL2A0'
[2] M←Φ((5,Z0)ρ((ιZ0←ρY[;1]),Y[;1],Y[;2]))
[3] Z1←(ρX)-2
[4] P1←X[2+ιZ1]
[5] P2←' RECHNUNG'
[6] →N0×ιX[1]<0
[7] RF←(Z1)ρ(Y[Z2;2],Y[(Z2+1+ψY[;1]);1])
[8] Y1←Φ((2,Z0)ρ(Y[;1]÷RF[2]),(Y[;2]÷RF[1]))
[9] P1←(Y1 NONLIN1(3,100,P1÷RF))×RF
[10] P2←' ANGLEICH'
[11] N0:M[;4]←ι'P1 ',GFN1,' Y[;1]'
[12] M[;5]←1-M[;4]÷M[;3]
[13] Z2←+/(1-M[;4]÷M[;3])*2)
[14] Z3←(Z2÷(Z0-1))*0.5
[15] A
[16] Z4←(Z0,1)ρY[;1]÷(P1[2]+Y[;1])
[17] Z4←Z4,Z4[;1]×(-P1[1]÷(P1[2]+Y[;1]))
[18] Z4←Z4,Y[;1]÷(P1[4]+Y[;1])
[19] Z4←Z4,Z4[;3]×(-P1[3]÷(P1[4]+Y[;1]))
[20] Z4←Φ((ΦZ4)+.×Z4)
[21] Z4←+/(ιZ1)°.=(ιZ1))×Z4
[22] Z5←+/(M[;3]-M[;4])*2)
[23] Z5←((Z5÷(Z0-Z1))×Z4)*0.5
[24] A
[25] →((ιX[1 1])= 1 0)/(N1,N2)
[26] ' FL2A3'
[27] P2,' FUER  $Q = A1 \times C \div (K1 + C) + A2 \times C \div (K2 + C)$ '
[28] ' '
[29] ' A1 K1 A2 K2 '
[30] ' KONSTANTEN.....: '; 12 5 ↕P1
[31] ' STANDARDABWEICHUNG.: '; 12 5 ↕Z5
[32] (Z2,Z3) FTAB2 M
[33] →N2
[34] N1:P2
[35] ' KONSTANTEN A1,K1,A2,K2 = '; 12 5 ↕P1
[36] ' STANDARDABWEICHUNG = '; 12 5 ↕Z5
[37] ' RFQS, SIGMA Q RELATIV = '; 12 5 ↕Z2,Z3
[38] N2:→0×ιX[2]=0
[39] P1 GRAF1 10⊕M[; 2 3]
∇
)SAVE
11.13.01 07/04/78 ADSORB

```

Programm FL2S3

Ausgleichsrechnung, Ausdruck und Diagramm für den Modellansatz "SBA".
Ruft die Funktionen FL2S0, NONLIN1, FTAB2 und GRAF1 auf.

1. Eingabeparameter "X"....: Vektor der Komponenten Steuerzahl T, Steuerzahl D, Schätzwerte A1,K1,A2,K2. Wirkung: T 0 Rechnung mit den Schätzwerten ohne Angleich und Ausdruck, T 0 Ausgleichsrechnung, T=1 kein Ausdruck, T=1 Ausdruck Konstanten, T=2 Ausdruck Konstanten + Messwerte, D=0 kein Diagramm, D=1 Diagramm
2. Eingabeparameter "Y"....: Zweispaltige Matrix der Messwerte. Erste Spalte Gleichgewichtskonzentration, zweite Spalte Gleichgewichtsbeladung.

Zum Ausgleich werden die Relativwerte C/C_{max} und $Q/Q(C_{max})$ verwendet.

```

∇ FL2S3[ ]∇
∇ X FL2S3 Y;Z0;Z1;Z2;Z3;Z4;Z5;P2
[1] GFN1←'FL2S0'
[2] M←Q((5,Z0)ρ((1Z0←ρY[;1]),Y[;1],Y[;2]))
[3] Z1←(ρX)-2
[4] P1←X[2+1Z1]
[5] P2←'RECHNUNG'
[6] →N0×1X[1]<0
[7] RF←(Z1)ρ(Y[Z2;2],Y[(Z2←1+ψY[;1]);1])
[8] Y1←Q((2,Z0)ρ(Y[;1]÷RF[2]),(Y[;2]÷RF[1]))
[9] RF[3]←1
[10] P1←(Y1 NONLIN1(3,100,P1÷RF))×RF
[11] P2←'ANGLEICH'
[12] N0:M[;4]←1-P1',GFN1,' Y[;1]'
[13] M[;5]←1-M[;4]÷M[;3]
[14] Z2←+/(1-M[;4]÷M[;3])*2)
[15] Z3←(Z2÷(Z0-1))*0.5
[16] ρ
[17] Z4←(Z0,1)ρ(Y[;1]÷(P1[2]+Y[;1]))×(1+P1[3]×Y[;1]÷(P1[4]+Y[;1]))
[18] Z4←Z4,Z4[;1]×(-P1[1]÷(P1[2]+Y[;1]))
[19] Z4←Z4,(P1[1]×Y[;1]×Z4[;1])÷(P1[4]+Y[;1])
[20] Z4←Z4,Z4[;3]×(-P1[3]÷(P1[4]+Y[;1]))
[21] Z4←Q((QZ4)+.×Z4)
[22] Z4←+/(1Z1)ρ.(1Z1)×Z4
[23] Z5←+/(M[;3]-M[;4])*2)
[24] Z5←((Z5÷(Z0-Z1))×Z4)*0.5
[25] ρ
[26] →((1X[1 1])= 1 0)/(N1,N2)
[27] ' FL2S3'
[28] P2,' FUER Q = A1×(C÷(K1+C))×(1+A2×C÷(K2+C))'
[29] ' '
[30] ' A1 K1 A2 K2 '
[31] ' KONSTANTEN.....: '; 12 5 ϕP1
[32] ' STANDARDABWEICHUNG.: '; 12 5 ϕZ5
[33] (Z2,Z3) FTAB2 M
[34] →N2
[35] N1:P2
[36] ' KONSTANTEN A1,K1,A2,K2 = '; 12 5 ϕP1
[37] ' STANDARDABWEICHUNG = '; 12 5 ϕZ5
[38] ' RFQS, SIGMA Q RELATIV = '; 12 5 ϕZ2,Z3
[39] N2:→0×1X[2]=0
[40] P1 GRAF1 10ϕM[; 2 3]
∇
)SAVE
11.16.22 07/04/78 ADSORB

```

Programm FKLM3

Ausgleichsrechnung, Ausdruck und Diagramm für den Modellansatz "Langmuirgleichung + konstante Grundadsorption". Ruft die Funktionen FKLM0, NONLIN1, FTAB2 und GRAF1 auf.

1. Eingabeparameter "X"...: Vektor der Komponenten Steuerzahl T, Steuerzahl D, Schätzwerte A1, A2, K2. Wirkung: T 0 Rechnung mit den Schätzwerten ohne Angleich und Ausdruck, T 0 Ausgleichsrechnung, T=1 kein Ausdruck, T=1 Ausdruck Konstanten, T=2 Ausdruck Konstanten + Messwerte, D=0 kein Diagramm, D=1 Diagramm
2. Eingabeparameter "Y"...: Zweispaltige Matrix der Messwerte. Erste Spalte Gleichgewichtskonzentration, zweite Spalte Gleichgewichtsbelastung.

Zum Ausgleich werden die Relativwerte C/C_{max} und $Q/Q(C_{max})$ verwendet.

```

∇FKLM3[[]]∇
∇ X FKLM3 Y; Z0; Z1; Z2; Z3; Z4; Z5; Z6; P2
[1] GFN1←'FKLM0'
[2] M←Q((5, Z0)ρ((1 Z0←ρY[;1]), Y[;1], Y[;2]))
[3] Z1←(ρX)-2
[4] P1←X[2+1 Z1]
[5] P2←'RECHNUNG'
[6] →N0×1 X[1]<0
[7] RF←(Z1)ρ(Y[Z2;2], Y[Z2;2], Y[(Z2+1+ψY[;1]);1])
[8] Y1←Q((2, Z0)ρ(Y[;1]÷RF[3]), (Y[;2]÷RF[1]))
[9] P1←(Y1 NONLIN1(3, 100, P1÷RF))×RF
[10] P2←'ANGLEICH'
[11] N0:M[;4]←1-P1', GFN1, ' Y[;1]'
[12] M[;5]←1-M[;4]÷M[;3]
[13] Z2←+ /((1-M[;4]÷M[;3])*2)
[14] Z3←(Z2÷(Z0-1))*0.5
[15] A
[16] Z5←Y[;1]
[17] Z6←P1[3]+Y[;1]
[18] Z4←(Z0, 1)ρ1
[19] Z4←Z4, Z5÷Z6
[20] Z4←Z4, (-P1[2]×Z5)÷(Z6*2)
[21] Z4←Q((QZ4)+.×Z4)
[22] Z4←+ /((1 Z1)ρ.=(1 Z1))×Z4
[23] Z5←+ /((M[;3]-M[;4])*2)
[24] Z5←((Z5÷(Z0-Z1))×Z4)*0.5
[25] A
[26] →((|X[1 1])= 1 0)/(N1, N2)
[27] 'FMLM3'
[28] P2, 'FUER  $Q = A1 + A2 \times C \div (K2 + C)$ '
[29] ' '
[30] ' ' A1 A2 K2'
[31] ' KONSTANTEN.....: '; 12 5 ∇P1
[32] ' STANDARDABWEICHUNG.: '; 12 5 ∇Z5
[33] (Z2, Z3) FTAB2 M
[34] →N2
[35] N1:P2
[36] ' KONSTANTEN A1, A2, K2 = '; 12 5 ∇P1
[37] ' STANDARDABWEICHUNG = '; 12 5 ∇Z5
[38] ' RFQS, SIGMA Q RELATIV = '; 12 5 ∇Z2, Z3
[39] N2:→0×1 X[2]=0
[40] P1 GRAF1 10⊕M[; 2 3]
∇
∇FKLM0[[]]∇
∇ Z←P FKLM0 Y
[1] Z←P[1]+(P[2]×Y÷(P[3]+Y))
∇
)SAVE
11.37.43 07/04/78 ADSORB

```

Programm FRAD3

Ausgleichsrechnung, Ausdruck und Diagramm für die Isotherme von Radke + Praußnitz. Ruft die Funktionen FRADO, NONLIN1, FTAB2 und GRAF1 auf.

1. Eingabeparameter "X"...: Vektor der Komponenten Steuerzahl T, Steuerzahl D, Schätzwerte A1,A2,K2. Wirkung: T 0 Rechnung mit den Schätzwerten ohne Angleich und Ausdruck, T 0 Ausgleichsrechnung, T=0 kein Ausdruck, T=1 Ausdruck Konstanten, T=2 Ausdruck Konstanten + Messwerte, D=0 kein Diagramm, D=1 Diagramm
2. Eingabeparameter "Y"...: Zweispaltige Matrix der Messwerte. Erste Spalte Gleichgewichtskonzentration, zweite Spalte Gleichgewichtsbelastung.

Zum Ausgleich werden die Relativwerte C/C_{max} und $Q/Q(C_{max})$ verwendet.

```

∇FRAD3[[]]∇
∇ X FRAD3 Y;Z0;Z1;Z2;Z3;Z4;Z5;Z6;P2
[1] GFN1←'FRADO'
[2] M←Φ((5,Z0)ρ((1Z0←ρY[;1]),Y[;1],Y[;2]))
[3] Z1←(ρX)-2
[4] P1←X[2+1Z1]
[5] P2←'RECHNUNG'
[6] →N0×1X[1]<0
[7] RF←(Z1)ρ(Y[(Z2←1+ΨY[;1]);2],1,1)
[8] Y1←Φ((2,Z0)ρ(Y[;1]÷RF[2]),(Y[;2]÷RF[1]))
[9] P1←(Y1 NONLIN1(3,100,P1÷RF))×RF
[10] P2←'ANGLEICH'
[11] N0:M[;4]←1'P1',GFN1,'Y[;1]'
[12] M[;5]←1-M[;4]÷M[;3]
[13] Z2←+/(1-M[;4]÷M[;3])*2)
[14] Z3←(Z2÷(Z0-1))*0.5
[15] a
[16] Z5←Y[;1]*P1[3]
[17] Z6←P1[2]+Y[;1]*(P1[3]-1)
[18] Z4←(Z0,1)ρ(Z5÷Z6)
[19] Z4←Z4,((-P1[1])×Z5÷(Z6*2))
[20] Z4←Z4,((P1[1]×Z5÷Z6)×((P1[3]÷Y[;1])-(P1[3]-1)×Z5÷(Z6×Y[;1]*2)))
[21] Z4←Φ((ΦZ4)+.×Z4)
[22] Z4←+/(1Z1)°.=(1Z1))×Z4
[23] Z5←+/(M[;3]-M[;4])*2)
[24] Z5←((Z5÷(Z0-Z1))×Z4)*0.5
[25] a
[26] →((1X[1 1])= 1 0)/(N1,N2)
[27] 'FRAD3'
[28] P2,'FUER  $Q = A \times (C \times R) \div (K + C \times (R - 1))$ '
[29] ' '
[30] ' A K R '
[31] ' KONSTANTEN.....: '; 12 5 ¶P1
[32] ' STANDARDABWEICHUNG.: '; 12 5 ¶Z5
[33] (Z2,Z3) FTAB2 M
[34] →N2
[35] N1:P2
[36] ' KONSTANTEN A,K,R = '; 12 5 ¶P1
[37] ' STANDARDABWEICHUNG = '; 12 5 ¶Z5
[38] ' RFQS, SIGMA Q RELATIV = '; 12 5 ¶Z2,Z3
[39] N2:→0×1X[2]=0
[40] P1 GRAF1 10◉M[; 2 3]
∇
∇FRADO[[]]∇
∇ Z←P FRADO Y
[1] Z←(P[1]×Y×P[3])÷(P[2]+Y*(P[3]-1))
∇
)SAVE

```

Programm GRAF

Erstellt eine Zeichnung der Daten in der Eingabematrix auf APL-Terminal. Nach dem Eintasten des Funktionsaufrufs ist vor dem Drücken der Return-Taste der Fine plot-Kopf aufzusetzen.

Erster Eingabeparameter "Y" : Vektor der Diagrammgrenzen
unterer Ordinatenendpunkt
oberer Ordinatenendpunkt
linker Abszissenendpunkt
rechter Abszissenendpunkt

Zweiter Eingabeparameter "X" : Matrix der Datenpunkte mit den Spalten X, Y₁, Y₂...

```
      VGRAF[[]]V
    V Y GRAF X
[1]  ORDINATE LOW LIMIT Y[1]
[2]  ORDINATE HIGH LIMIT Y[2]
[3]  ABSCISSA LOW LIMIT Y[3]
[4]  ABSCISSA HIGH LIMIT Y[4]
[5]  SET ORDINATE TOTAL 5 SPACED 6 NUMBERED 2
[6]  SET ABSCISSA TOTAL 5 SPACED 10 NUMBERED 2
[7]  ORDINATE FORMAT 'E9.3'
[8]  ABSCISSA FORMAT 'E9.3'
[9]  ORDINATE TEXT 'LOG Q ↑|||'
[10] ABSCISSA TEXT '----→ LOG C'
[11] PLOT X
    V
      )SAVE
11.22.48 07/04/78 ADSORB
```

Programm GRAF1

zeichnet in ein Diagramm die Messwerte und die berechnete Beladungskurve mit 100 Punkten (Fineplot) in doppelt logarithmische Darstellung. Verwendet die Funktionen MGRAF, GRAF und den globalen Funktionsnamen GFN1.

Erster Eingabeparameter "X".....: Vektor der Konstanten für die mit GFN1 aktuell gleichgesetzte Funktion

Zweiter Eingabeparameter "Y"....: Zweispaltige Matrix der Messwerte. Spalte 1 Gleichgewichtskonzentrationen, Spalte 2 Gleichgewichtsbeladungen

```

      VGRAF1[[]]V
    V X GRAF1 Y;Z1;Z2
  [1] ' YMIN, YMAX, XMIN, XMAX FUER LGQ/LGC-DIAGRAMM'
  [2] ' EINGEBEN, FINEPLOTKOPF, WAGENRUECKLAUF '
  [3] Z1←[]
  [4] Z2←10*(100 1 ρ(Z1[3]+(1100)×0.01×(-/Z1[4 3])))
  [5] Z2←Z2, 'X ',GFN1, ' Z2'
  [6] Z1 GRAF Z2←(10⊗Z2) MGRAF Y
    V
      )SAVE
11.23.54 07/04/78 ADSORB

```

Funktion MGRAF

Bildet aus zwei zweispaltigen Matrizen (Y) und (X) eine dreispaltige Matrix (M1) der Anordnung

Spalte 1	Spalte 2	Spalte 3
Y(1,1)	Y(1,2)	0
Y(2,1)	Y(2,2)	0
Y(N,1)	Y(N,2)	0
X(1,1)	0	X(1,2)
X(2,1)	0	X(2,2)
X(M,1)	0	X(M,2)

Damit kann man eine Matrix erzeugen, die als Eingabeparameter im Programm GRAF Messwertpaare und berechnete Wertepaare in ein Diagramm zeichnet.

Eingabeparameter (Y,X).....: die zu verknüpfenden Matrizen
globaler Ausgabeparameter (M1): die verknüpfte Matrix

```

      VMGRAF[[]]V
    V Z←Y MGRAF X
  [1] I1←ρY[;1]
  [2] I2←ρX[;1]
  [3] Z←((I1+I2),3)ρ0
  [4] Z[1I1; 1 2]←Y
  [5] Z[I1+1I2; 1 3]←X
    V
      )SAVE
11.24.29 07/04/78 ADSORB

```

Funktion FTAB2

Druckt eine Tabelle der Mess- und Rechenwerte aus.

Erster Eingabeparameter "X"....: Vektor der zwei Größen
Quadratsumme der relativen
Fehler, Sigma Q relativ

Zweiter Eingabeparameter "Y"....: Fünfspaltige Matrix mit den
Spalten Messpunktnummer,
Gleichgewichtskonzentration,
Gleichgewichtsbeladung, be-
rechnete Beladung (QB),
relativer Fehler.

```

      VFTAB2[[]]V
    V X FTAB2 Y
[1]  Z1← 3 0 √((ρY[;1]),1)ρ(1ρY[;1])
[2]  ρZ1←Z1, 11 4 11 3 11 3 9 4 √Y[; 2 3 4 5]
[3]  Z1←Z1, 4√Y[; 2 3 4 5]
[4]  ' '
[5]  ' MESS- UND RECHENWERTE'
[6]  ' I          C          Q          QB          ΔQ/Q'
[7]  Z1
[8]  ' RFQS, SIGMA Q RELATIV ='; 11 5 √X
    V
  )SAVE
11.25.33 07/04/78 ADSORB
```


Funktionen NONLIN1, NONLIN2

Aus dem Bibliotheksprogramm NONLIN entwickelte Programme für den nichtlinearen Angleich. NONLIN1 ist gleich NONLIN bis auf: 1. der Angleichsfunctiⁿname FUNC ist in "NONLIN2", 2. der globale Konzentrationsvektor X in "GX" umbenannt. NONLIN2 ruft die Ausgleichsgleichung unter dem globalen Funktionsnamen GFN1 auf, der im Hauptprogramm (z.B. FL2A3) zugeordnet wird.

Erster Eingabeparameter XX in NONLIN1: Zweispaltige Matrix der Messwerte, Spalte 1 Gleichgewichtskonzentrationen, Spalte 2 Gleichgewichtsbelastungen.

Zweiter Eingabeparameter C in NONLIN1: Vektor der Größen: Zahl der signifikanten Ziffern des Ergebnisses, maximale Schrittzahl, Schätzwerte der zu berechnenden Konstanten.

Eingabeparameter C in NONLIN2: Vektor der Konstanten.

```

NONLIN1[ ]
▽ Z←XY NONLIN1 C;ERR;F;H;MF;ST;GX
[1] →OK1×10^=(0↑0ρXY),0↑0ρC
[2] ER:'INVALID DATA'
[3] →0
[4] OK1:→ER×1(2≠ρρXY)∨(1≠ρρC)∨2≥ρ,C
[5] ST←(10*-2×C[1]),C[2], 1 1 ,ρZ+2+C
[6] #VACUOUS
[7] C←(ST[5],ρGX←XY[;1])ρ0.5
[8] MF←[ / | F←(NONLIN2 Z)-XY[;2]
[9] H←MF[ 1E-9[ 0.001×|Z
[10] ST[3]←1
[11] C[ST[3];]←((NONLIN2 Z+H×ST[3]=1ST[5])-F+XY[;2])÷H[ST[3]]
[12] →11×1≥/ST[5 3]←ST[5 3]+ 0 1
[13] Z←Z-(H[ST[5 5]ρ(ST[5]+1)↑MF×10*1[+ / ×MF- 1 10 +1E-14)+C+.×QC)+.×ERR+C+.×F
[14] →((2↑ST)≥(ERR+.×ERR),ST[4]←ST[4]+1)/ 0 8
[15] 'NO CONVERGENCE AFTER ';ST[2];' ITERATIONS.'
[16] #STSC
▽
NONLIN2[ ]
▽ Z←NONLIN2 C
[1] Z←'C ',GFN1,' GX'
▽
[2] ▽
)SAVE
11.27.37 07/04/78 ADSORB

```

Programm FL2A

Berechnet für eine Reihe von vorgegebenen Konzentrationen die Beladung nach dem Modellansatz "zwei additive Adsorptionsreaktionen". Definitionsgleichung Zeile 11. Es ist möglich, mit der modifizierten Langmuirgleichung, d.h. mit C^R zu rechnen. Verwendet Funktion FL2A0.

Erster Eingabeparameter (Y) : Steuert den Ergebnisausdruck, 0 = kein Ausdruck, 1 = Ausdruck

Zweiter Eingabeparameter (X): Vektor der N-Konzentrationen

Globaler Eingabeparameter P2: Matrix der Langmuirkonstanten
A1 K1 R1 = 1
A2 K2 R2 = 1

R1 und R2 werden nicht verwendet.

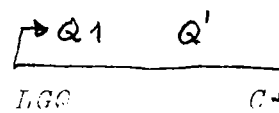
Globaler Ergebnisparameter (M): Matrix mit den Spalten N, C, Q1, Q2, Q, lgC, lgQ1, lgQ2, lgQ

Globaler Ergebnisparameter(MQ): Matrix mit den Spalten lgC, lgQ kann für Diagrammzeichnen verwendet werden.

```

      VFL2A[[]]V
    V Y FL2A X
[1]  M←((ρX),1)ρ(1ρX)
[2]  M←M,X
[3]  M←M,(P2[1;1]×X÷(P2[1;2]+X))
[4]  M←M,(P2[1; 1 2],P2[2; 1 2]) FL2A0 X
[5]  M←M,(10M[; 2 3 4])
[6]  MQ←M[; 5 7]
[7]  →0×1Z=0
[8]  ' '
[9]  'FL2A ZWEI ADDITIVE LGM-ABSORPTIONSVORGÄNGE'
[10] '      C = A1×C÷(K1+C) + A2×C÷(K2+C)'
[11] ' '
[12] ' F      A      K '
[13] ' 1 ' ; 11 5 ∘P2[1; 1 2]
[14] ' 2 ' ; 11 5 ∘P2[2; 1 2]
[15] ' '
[16] '      η      LGC      LGC1
[17] 11 5 ∘(M[;1],M[; 5 6 7],M[; 2 3 4])
[18] →
    V
      )SAVE
10.48.31 02/08/78 ADSOPP

```



Programm FL2S

Berechnet für eine Reihe von vorgegebenen Konzentrationen die Beladung nach dem Modellansatz "sukzessive bimolekulare Adsorptionsreaktion". Definitionsgleichung Zeile 15. Es ist möglich, mit der modifizierten Langmuirgleichung, d.h. mit C^R , zu rechnen. Verwendet Funktion FL2S0.

Erster Eingabeparameter (Y) : Steuert den Ergebnisausdruck, 0 ergibt keinen Ausdruck, 1 ergibt Ausdruck

Zweiter Eingabeparameter (X): Vektor der N-Konzentrationen

Globaler Parameter P2.....: Matrix der Langmuirkonstanten
 A1 K1 R1=1
 A2 K2 R2=1
 R1,R2 werden nicht verwendet

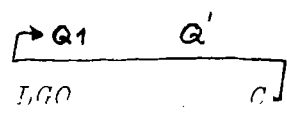
Globaler Ergebnisparameter(M): Matrix mit den Spalten N,C,Q1,Q,lgC,lgQ1,lgQ

Globaler Ergebnisparameter(MQ): Matrix mit den Spalten lgC,lgQ kann für Diagrammzeichnen verwendet werden.

```

VF FL2S [ ] V
V Y FL2S X
[1] M←((ρX),1)ρ(1ρX)
[2] M←M,X
[3] M←M,(P2[1;1]×X÷(P2[1;2]+X))
[4] M←M,(P2[1; 1 2],P2[2; 1 2]) FL2S0 X
[5] M←M,(10⊗M[; 2 3 4])
[6] MQ←M[; 5 7]
[7] →0×1Y=0
[8] ' '
[9] 'FL2S ZWEI SUKZESSIVE LGM-ADSORPTIONSVORGÄNGE'
[10] ' 0 = (A1×C÷(K1+C))×(1+A2×C÷(K2+C))'
[11] ' '
[12] ' F A K'
[13] ' 1 ' ; 11 5 °P2[1; 1 2]
[14] ' 2 ' ; 11 5 °P2[2; 1 2]
[15] ' '
[16] ' H LGC LGO1
[17] 11 5 °(M[;1],M[; 5 6 7],M[; 2 3 4])
V
)SAVT
10.51.28 02/08/78 ADSORB

```



```

)OFF
013 10.51.37 02/08/78 FFE
CONNECTED 1.26.25 TO DATE 150.25.49
CPU TIME 0.00.42 TO DATE 3.11.28

```

Programme FL2A2 und FL2S2

Berechnung mit FL2A bzw. FL2S, wobei eine Reihe vorgegebener Konstanten K2 verwendet wird.

Erster Eingabeparameter (Y) : Vektor der Größen: Steuerzahl, $K2_1, K2_2 \dots K2_N$. Bei Steuerzahl = 0 erscheint kein Ausdruck, bei 1 der Ausdruck wie in FL2A bzw. FL2S.

Zweiter Eingabeparameter (X) : Vektor der Konzentrationen, für welche Q berechnet wird.

Globaler Eingabeparameter (P2) : Matrix der Konstanten
A1 K1 R1
A2 K2 R2
die Konstante K2 wird jeweils durch den Wert des Eingabeparameters Y ersetzt.

Globaler Ergebnisparameter (M1): Matrix mit den Spalten Nummer, lgC, lgQ (K1), lgQ (K1₂) usw.

```
      VFL2A2[ ]V
V Y FL2A2 X
[1] M1←((ρX),1)ρ(ι(ρX))
[2] M1←M1,(10⊗X)
[3] I←1
[4] M1:I←I+1
[5] →0×ι(I>(ρY))
[6] P2[1;2]←Y[I]
[7] (Y[1]) FL2A X
[8] M1←M1,M[;7]
[9] →M1×ιY[1]≠0
[10] →M1
V
```

```
      VFL2S2[ ]V
V Y FL2S2 X
[1] M1←((ρX),1)ρ(ι(ρX))
[2] M1←M1,(10⊗X)
[3] I←1
[4] M1:I←I+1
[5] →0×ι(I>(ρY))
[6] P2[1;2]←Y[I]
[7] (Y[1]) FL2S X
[8] M1←M1,M[;7]
[9] →M1×ιY[1]≠0
[10] →M1
V
```

)SAVF

Programm FL2A1

Zur Auswertung von nach dem Modellansatz "zwei additive Adsorptionsreaktionen".

Geht von Messwerten für Q_0 und drei Q/C -Datenpunkten sowie einer Reihe vorzugebender K_2 aus. Aus Q_0, C_1, Q_1, C_3, Q_3 werden für jedes K_2 die Konstanten K_1, A_1 und A_2 sowie die Beladung QB_2 für die Konzentration C_2 berechnet und ausgedruckt. Man muß dann in der Ergebnistabelle denjenigen Konstantensatz suchen, für den Q_2 und QB_2 übereinstimmen.

Erster Eingabeparameter (P0): Vektor der vorgegebenen K_2

Zweiter Eingabeparameter (X): Vektor der Auswert-Messdaten $Q_0, C_1, C_2, C_3, Q_1, Q_2, Q_3$

Globaler Ausgabeparameter(M): Matrix der Ergebnisse mit den Spalten $K_2, A_2, K_1, A_1, QB, QB_2, QB_3$

```
VFL2A1[ ]V
V P0 FL2A1 X;B1;B2;B3;A1;A2;K1;K2
[1] K1←K2+A1+A2+Q0+(ρP0)ρ0
[2] K2←P0
[3] K1←(X[7]-X[5])×(X[2]÷X[5])
[4] K1←K1-(X[1]-X[7])×X[4]×X[2]÷(X[5]×K2)
[5] A2←(X[1]-X[7])×(1+X[4]÷K2)
[6] A1←X[1]-A2
[7] M←((ρK2),1)ρK2
[8] M←M,A2
[9] M←M,K1
[10] M←M,A1
[11] B2←(A1×X[3]÷(K1+X[3]))+(A2×X[3]÷(K2+X[3]))
[12] B1←(A1×X[2]÷(K1+X[2]))+(A2×X[2]÷(K2+X[2]))
[13] B3←(A1×X[4]÷(K1+X[4]))+(A2×X[4]÷(K2+X[4]))
[14] M←M,B1
[15] M←M,B2
[16] M←M,B3
[17] ' '
[18] ' FL2A KONSTANTENBERECHNUNG '
[19] ' ZWEI ADDITIVE LGM-ADSORPTIONSVORGAENGE '
[20] ' '
[21] ' AUSGANGSDATEN '
[22] ' Q0 C1 C2 C3 Q1 Q2 } Q3 '
[23] 11 5 ρX
[24] ' '
[25] ' KONSTANTEN UND BERECHNETE BELADUNG '
[26] ' K2 A2 K1 A1 QB1 QB2 } QB3 '
[27] 11 5 ρM
V
```

)SAVE

8. Literatur

- (1) S.H. Eberle, D. Donnert, H. Stöber
Untersuchungen über die Adsorption und Abscheidung
organischer Verbindungen aus Wasser durch Aluminium-
oxid
Chemie-Ingenieur-Technik 48 (1976) 731
- (2) B.F. Winkler, G. Thodos
Kinetics of Orthophosphate Removal from Aqueous
Solutions by Activated Alumina
J. Water Poll. Contr. Fed. 43 (1971) 474-482
- (3) N. Gangoli, G. Thodos
Phosphate Adsorption Studies
J. Water Poll. Contr. Fed. 45 (1973) 842-849
- (4) U. Rohmann, priv. Mitteilung 1975
- (5) H. Martin
Diplomarbeit Universität Karlsruhe 1976
- (6) C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa, D. Smith
Studies in Adsorption Part XI.
J. Chem. Soc. 1960, 3973-3993
- (7) R.D. Neufeld, G. Thodos
Removal of Orthophosphates from Aqueous Solutions
with Activated Alumina
Env. Sci. Technol. 3 (1969) 661-667
- (8) W. Kühn, H. Sontheimer
Einfluß chemischer Umsetzungen auf die Lage der
Adsorptionsgleichgewichte an Aktivkohle
VOM WASSER 40 (1973) 115-123
- (9) H. Spahn
Bestimmung der Adsorptionsgeschwindigkeit von
organischen Wasserinhaltsstoffen an Aktivkohle-
körnern
Dissertation Universität Karlsruhe 1974
- (10) J.W. Galbraith et al.
Adsorption at Inorganic Surfaces III
J. Appl. Chem. 8 (1958) 416-424
- (11) S.K. De
Adsorption of Phosphate Ion by Hydrous Ferric,
Chromic and Aluminium Oxides
Kolloid-Zeitschr. 179 (1961) 134-140

- (12) D. Muljadi, A.M. Posner, J.P. Quirk
The Mechanism of Phosphate Adsorption by Kaolinite,
Gibbsite and Pseudobömite
J. Soil Science 17 (1966) 213-237
- (13) J.H. DeBoer, J.M.H. Fortuin, B.C. Lippens, W.H. Merijs
Study of the Nature of Surfaces with Polar
Molecules II
J. Catalysis 2 (1963) 1-7
- (14) S.J. Gregg
The Surface Chemistry of Solids
Chapman + Hall London 1961 S. 55
- (15) B. Kurmies
Colorimetrische Bestimmung kleinster Mengen
Phosphorsäure
Die Phosphorsäure 15 (1955) 64
- (16) R. Klopp
Diplomarbeit Universität Karlsruhe 1975
- (17) P. Connor, R.H. Ottewill
J. Colloid. Interface Sci. 37 (1971) 642