



Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

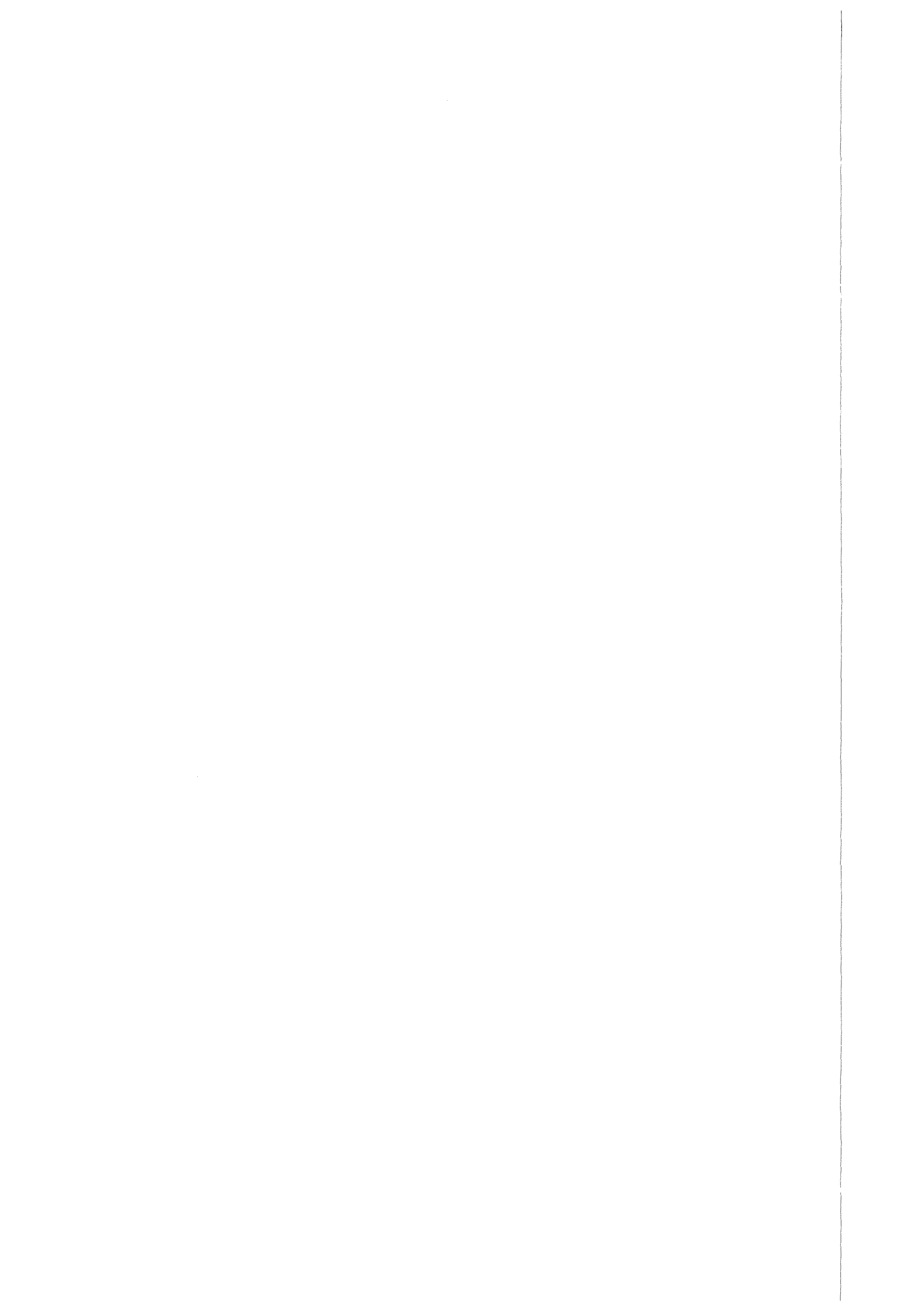
Wissenschaftliche Berichte
FZKA 6174

Chemische und verfahrenstechnische Untersuchungen zur Erzeugung ferrithaltiger Suspensionen im Hinblick auf einen Einsatz als Zusatzstoff für die Magnetseparation

P. Kampeis

Institut für Technische Chemie

Oktober 1998



Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6174

Chemische und verfahrenstechnische Untersuchungen
zur Erzeugung ferrithaltiger Suspensionen im Hinblick auf einen
Einsatz als Zusatzstoff für die Magnetseparation

Percy Kampeis

Institut für Technische Chemie

Von der Fakultät für Chemieingenieurwesen der
Universität Karlsruhe (TH) genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
1998

**Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)**

ISSN 0947-8620

Kurzfassung

Im Rahmen der Entwicklung eines kontinuierlichen Verfahrens, das zur Schwermetallentfernung aus Abwässern die Magnetseparation einsetzen soll, wurden Untersuchungen zur Bildung von Magnetit (Fe_3O_4) und Schwermetallferriten (MFe_2O_4) durchgeführt. Durch den Zusatz dieser meist ferri- bzw. ferromagnetischen Stoffe können die magnetischen Eigenschaften von Mischfällungsprodukten soweit verbessert werden, daß befriedigende Abscheideleistungen auch bei moderaten Feldstärken möglich sind.

Reaktionstemperatur, Ionenkonzentrationen und Oxidationsbedingungen wurden dabei so gewählt, daß sie in der Abwassertechnik praktikabel sind. Als Reaktionsvarianten kamen (1.) die Oxidation einer Eisen(II)-hydroxid-Suspension mit Luft ("Oxidationsmethode") und (2.) die Hydroxidfällung von Eisen(II)- und Eisen(III)-Salzlösungen ("Mischungsmethode") zur Anwendung. Die gebildeten Festkörper wurden mit verschiedenen festkörperanalytischen Verfahren und hinsichtlich ihrer magnetischen Eigenschaften charakterisiert.

Die Reaktionsprodukte stellten, abhängig von den gewählten Reaktionsbedingungen, variierende Mischungen folgender Festphasen dar: Magnetit, Maghemit, Goethit, δ - $FeOOH$ und amorphe, teilweise sulfathaltige Eisen(III)-oxid-Hydratphasen. Bei Sauerstoffeinträgen bis ca. $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ in den Reaktor ("Oxidationsmethode") konnte eine befriedigende Magnetitbildung ab ca. $15 \text{ }^\circ\text{C}$ beobachtet werden. Mit der "Mischungsmethode" gelang dies bereits bei einer Temperatur von $5 \text{ }^\circ\text{C}$. Zunehmende Konzentrationen von Schwermetallionen (z.B. Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+}) oder bestimmten Anionen (z.B. der Phosphor- oder Kohlensäure) führen zu einer Verminderung des Ferritanteils in den Reaktionsprodukten.

Die erzielten Sättigungsmagnetisierungen der Reaktionsprodukte bei geeigneter Reaktionsführung ($60 - 80 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$) sind für die geplante Anwendung völlig ausreichend. Dies konnte mit einer Technikumsanlage bestätigt werden, in der eine kontinuierlich arbeitende, gepackte Blasensäule zur Erzeugung einer Magnetit-suspension und ein kontinuierlich arbeitender Magnetseparator nach dem Prinzip der magnetischen Barriere zum Einsatz kamen. Mit der Anlage war es bei einer Filtergeschwindigkeit von 3 mh^{-1} möglich, Kupferionen mit einem Abscheidegrad von 96 % aus einem Abwasser mit einer Zulaufkonzentration von $c(Cu^{2+}) = 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ zu entfernen.

Abstract

CHEMICAL INVESTIGATIONS AND PROCESS DESIGN FOR PRODUCTION OF FERRITE-CONTAINING SUSPENSIONS IN REGARD TO USING THESE AS AUXILIARY MATERIALS IN MAGNETIC SEPARATION

The purpose of this research is to develop a process for the continuous removal of heavy metals from waste water using magnetic separators. Investigations concerning the formation of magnetite (Fe_3O_4) and heavy-metal ferrites (MFe_2O_4) were carried out. By the addition of these mostly ferri- or ferromagnetic substances, the magnetic properties of mixed precipitation products can be improved such that satisfactory separation efficiencies can be achieved even at moderate flux densities.

When selecting the reaction temperature, ion concentrations and oxidation conditions, particular attention was paid to them being practicable in waste water treatment. The reaction variants which were applied included (1) the oxidation of an iron(II)-hydroxide suspension with air ("oxidation method") and (2) the hydroxide precipitation of iron(II) and iron(III) salt solutions ("mixing method"). The solids generated were characterised using various solid-state analytical methods and investigated with regard to their magnetic properties.

Depending on the reaction conditions chosen, the precipitates were varying mixtures of the following solids: magnetite, maghemite, goethite, δ - $FeOOH$ and amorphous iron(III)-oxide hydrates mostly containing sulphate. With up to about $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ oxygen being supplied to the reactor ("oxidation method"), magnetite was seen to be formed sufficiently at temperatures equal to and above $15 \text{ }^\circ\text{C}$. Using the "mixing method" this was already achieved at a temperature of $5 \text{ }^\circ\text{C}$. Increasing concentrations of heavy-metal ions (e.g. Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+}) or certain anions (e.g. of phosphoric or carbonic acid) lead to a reduction in the ferrite proportion of the reaction products.

The saturation magnetisations of the precipitates achieved under suitable reaction conditions ($60 - 80 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$) are totally sufficient for the planned use. These results were confirmed in a technical-scale facility with a continuously operating packed bubble column for the generation of the magnetite suspension and a magnetic separator operated continuously in accordance with the magnetic barrier principle. This facility, operating at a filtration velocity of 3 mh^{-1} , achieved 96 % copper removal from waste water which had a feed concentration of $c(Cu^{2+}) = 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Zusammenfassung

Die Magnetseparation ist als modernes Verfahren der Fest-Flüssig-Trennung eine Alternative zu konventionellen Methoden wie z.B. Sedimentation oder Tiefenfiltration. Ihr wirtschaftlicher Einsatz in der Reinigung von Abwässern ist allerdings nur in Verbindung mit einem gut magnetischen Zusatzstoff möglich, da die in der Abwassertechnik anfallenden Ausfällungen — wie z.B. Schwermetallhydroxide — in der Regel ein zu geringes magnetisches Moment besitzen. Als Zusatzstoff kommen der ferrimagnetische Magnetit oder Ferrite in Frage, die aus wäßriger Lösung hergestellt werden können.

Im Hinblick auf eine Entwicklung eines kontinuierlichen Verfahrens zur Schwermetall-elimination aus Abwässern wurde die Synthese von Magnetit oder Ferriten im Temperaturbereich solcher Abwässer (5 - 40 °C) näher untersucht, um die Grenzen der Bildung dieser Festkörper aufzuzeigen. Dabei spielten chemische Parameter (z.B. Ionenkonzentrationen) ebenso eine Rolle wie verfahrenstechnische (z.B. Größe des Sauerstoffeintrags in den Versuchsreaktor). Zudem bestand die Frage nach geeigneten kontinuierlich arbeitenden Reaktoren für die Magnetiterzeugung.

Die Synthese wurde auf zwei verschiedene Arten durchgeführt: Zum einen wurde aus einer Eisen(II)-Lösung mit Natronlauge Eisen(II)-hydroxid ausgefällt und dieses dann unter Variation der oben angesprochenen Parameter mit synthetischer Luft oxidiert ("Oxidationsmethode"); zum anderen wurde eine Eisen(II)- und Eisen(III)-haltige Lösung einer Neutralisationsfällung unterzogen. Aus dem sich dabei bildenden Mischhydroxid können Ferrite entstehen, wenn eine Oxidation unterbunden wird ("Mischungsmethode"). Beiden Varianten gemeinsam war die Startbedingung einer thermostatisierten, weitgehend sauerstofffreien Lösung mit einer Eisenionen-Konzentration von $c_0(\text{tFe}) = 5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Der bei den Synthesen erhaltene Feststoff wurde mit verschiedenen festkörperanalytischen Verfahren hinsichtlich seiner Phasenzusammensetzung charakterisiert. Standardmäßig wurden dazu die IR-Spektroskopie und die Röntgendiffraktometrie verwendet. Zur Klärung spezieller Sachverhalte kamen die Methoden Thermogravimetrie, Differentialthermoanalyse, Elektronenmikroskopie und Mößbauer-Spektroskopie zur Anwendung. Der für die Magnetseparation entscheidende Wert des magnetischen Moments der Reaktionsprodukte konnte mit einem Vibrationsmagnetometer bestimmt werden.

Das Reaktionsprodukt stellt in allen Fällen ein Festkörpergemisch dar, dessen Zusammensetzung sowohl von der Reaktionstemperatur als auch von der Geschwindigkeit des Sauerstoffeintrags in den Reaktor abhängt. Es konnten folgende feste Phasen identifiziert werden: Magnetit, Maghemit, Goethit, $\delta\text{-FeOOH}$ und amorphe Eisen(III)-oxid-Hydratphasen. Magnetit und Maghemit bilden dabei verschiedene Mischkristallphasen aus, die Glieder einer homogenen Mischkristallreihe sind. Dies kann an Gitterkonstanten erkannt werden, die zwischen denen der reinen Phasen liegen. Die Magnetit / Maghemit-Partikel haben Durchmesser zwischen 30 und 300 nm und stellen bei den gewählten Betriebsparametern in der "Oxidationsmethode" oberhalb von ca. 15 °C das Hauptprodukt dar. Eine Magnetitbildung findet nur statt, wenn die Oxidation langsamer als die Umlagerungsreaktion der Eisen(II)/Eisen(III)-Mischhydroxide zu Magnetit / Maghemit ist. Eine langsamere Oxidation läßt tiefere Reaktionstemperaturen zu. Goethit wird in größerem Maße über 35 °C und $\delta\text{-FeOOH}$ unterhalb ca. 10 °C gebildet.

Das Reaktionsprodukt enthält darüber hinaus auch Sulfat. Durch unterschiedliche Mengen von eingebundenen Sulfationen ist eine Abhängigkeit des am Ende der Reaktion gemessenen pH-Werts von den Reaktionsbedingungen zu verzeichnen. Bei der "Mischungsmethode" stellt der Magnetit / Maghemit bei allen gewählten Temperaturen das Hauptprodukt dar.

Unabhängig von der Synthesemethode werden Festkörper mit Sättigungsmagnetisierungen zwischen 60 und $80 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ gebildet, wenn vornehmlich Magnetit / Maghemit im Reaktionsprodukt vorliegt. Dies ist für die geplante technische Anwendung ausreichend. Verläuft die Reaktion nach der "Oxidationsreaktion" jedoch unter vermehrter Bildung amorpher Eisen(III)-oxid-Hydratphasen, so sinken die magnetischen Momente bis auf Werte zwischen 1 und $10 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$.

Bei Anwesenheit der Anionen der Phosphor- oder Kohlensäure wurden Störungen der Magnetitbildung nach der "Oxidationsmethode" verzeichnet. Es bildete sich bei gleichen Betriebsparametern vermehrt amorphes Eisen(III)-oxid-Hydrat bzw. $\delta\text{-FeOOH}$. Die Magnetitbildung unterblieb bei den Anionen der Phosphorsäure ab ca. $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (P) ($\approx 0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) und bei den Anionen der Kohlensäure ab ca. $1.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Bei der "Mischungsmethode" tritt eine Störung der Magnetitbildung nur in abgeschwächter Form auf. Eine etwa um den Faktor 5 bis 10 größere Phosphatkonzentration ist möglich. Bei Anwesenheit von Carbonationen ist überhaupt kein signifikanter Effekt festzustellen.

Wurde die Reaktion in Gegenwart von Kupferionen durchgeführt, so tritt das Kupfer(II)-oxid Tenorit als zusätzliche Phase im Reaktionsprodukt auf. Die Cadmiumionen lagen in den Präparaten (ebenso wie Zinkionen) in Form amorpher Phasen, wahrscheinlich als Cadmiumhydroxid, vor. Eine Magnetit- bzw. Schwermetallferrit-Bildung kann in der "Oxidationsmethode" nur bei Molverhältnissen $\text{Cu}/\text{Fe} \leq 0.5$ bzw. $\text{Cd}/\text{Fe} \leq 0.05$ in genügendem Umfang registriert werden. Bei der "Mischungsmethode" ist der Einfluß der Kupferionen noch stärker ausgeprägt, und ein Molverhältnis $\text{Cu}/\text{Fe} \leq 0.2$ ist notwendig. Allerdings ist dabei eine Reaktionstemperatur von $5 \text{ }^\circ\text{C}$ möglich. Der Einfluß der Cadmiumionen ist dagegen bei dieser Methode geringer: Ein Molverhältnis von $\text{Cd}/\text{Fe} \leq 0.2$ bringt hier ebenfalls zufriedenstellende Ergebnisse.

Mit den oben dargestellten Erkenntnissen wurde ein Verfahren konzipiert, das zur kontinuierlichen Elimination von Schwermetallen aus Abwässern mit Magnetseparatoren eingesetzt werden kann. Ein separat durchgeführter Teilschritt ist dabei eine kontinuierliche Ferriterzeugung in einem Teilstrom des Abwassers. Die dazu nötigen kontinuierlich arbeitenden Reaktoren (z.B. Blasensäulen) wurden ausgelegt und hinsichtlich ihres Verweilzeitverhaltens und der Produktgüte charakterisiert. Mit ihnen war eine kontinuierliche Erzeugung einer Ferritsuspension mit ausreichend hoher Sättigungsmagnetisierung ($40 - 80 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$) möglich. Diese wird der Verfahrensstufe zugeführt, in der die Schwermetalle durch eine gewöhnliche Hydroxid-Fällung / Flockung in eine feste Phase überführt werden. Unter geeigneter Prozeßführung entstehen dabei Schwermetallhydroxid-Flocken, in die Ferritpartikel eingeschlossen sind. Dadurch wird das volumenbezogene magnetische Moment der Flocken deutlich erhöht, und eine Abtrennung mit geeignet konstruierten Magnetseparatoren ist möglich. In der Technikumsanlage kam ein neuartiger Magnetseparator nach dem Prinzip der „Magnetischen Barriere“ zum Einsatz. Mit der Anlage war es möglich, Kupferionen aus Abwässern mit zufriedenstellenden Ergebnissen (Kupfer-Abscheidegrade um 96% bei einer Zulaufkonzentration von $c_0(\text{Cu}) = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ und einem Volumenstrom von $250 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) ohne Zusatz weiterer Flockungs- und Flockungshilfsmittel abzutrennen.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Zielsetzung.....	1
2. Theoretische Betrachtungen.....	3
2.1. Einsatz der Magnetseparation in der Wassertechnologie.....	3
2.2. Bildung von Magnetit aus wäßrigen Lösungen.....	4
2.2.1. Oxidation von Eisen(II)-hydroxid mit Luft.....	4
2.2.2. Weitere Synthesemöglichkeiten für Magnetit im wäßrigen Medium.....	6
2.3. Festkörperstrukturen und magnetische Eigenschaften.....	7
2.3.1. Magnetit.....	7
2.3.2. Ferrite.....	8
2.3.3. Maghemit.....	9
2.3.4. Goethit, Lepidokrokit und δ - <i>FeOOH</i>	9
2.3.5. Ferrihydrit und amorphes Eisen(III)-oxid-Hydrat.....	10
2.3.6. Resümée.....	10
2.4. Magnetseparatoren.....	11
2.4.1. Prinzip der magnetischen Barriere.....	11
2.4.2. Magnetische Kraft.....	12
3. Magnetitsynthese durch partielle Oxidation von Eisen(II)-hydroxid ("Oxidationsmethode").....	14
3.1. Reaktionsapparatur und Reaktionsdurchführung.....	14
3.1.1. Apparaturen.....	14
3.1.2. Wahl der Reaktionsbedingungen.....	16
3.1.3. Wahl des eingesetzten Eisen(II)-Salzes.....	17
3.1.4. Reaktionsdurchführung.....	18
3.2. Ergebnisse der Oxidation von reinen Eisen(II)-hydroxid-Suspensionen.....	19
3.2.1. Farbe der Reaktionsprodukte und naßchemische Meßgrößen.....	19
3.2.2. Identifikation der Reaktionsprodukte mit festkörperanalytischen Verfahren.....	27
3.2.3. Magnetische Eigenschaften der Reaktionsprodukte.....	50
3.3. Einfluß der Anionen der Kohlensäure und der Phosphorsäure.....	55
3.3.1. Einfluß der Anionen der Phosphorsäure.....	56
3.3.2. Einfluß der Anionen der Kohlensäure.....	60
3.4. Einfluß von Schwermetallionen.....	63
3.4.1. Einfluß von Kupferionen.....	64
3.4.2. Einfluß von Cadmiumionen.....	72
3.4.3. Resümée.....	74

4. Magnetitsynthese durch Reaktion von Eisen(II)- und Eisen(III)-hydroxid ("Mischungsmethode")	75
4.1. Reaktionstemperatur und Reaktionsdurchführung	75
4.1.1. Apparaturen	75
4.1.2. Wahl der Reaktionsbedingungen	75
4.1.3. Wahl der eingesetzten Eisensalze	76
4.1.4. Reaktionsdurchführung	77
4.2. Ergebnisse der Mischung von reinen Eisen(II)/(III)-hydroxid-Suspensionen	78
4.2.1. Farbe der Reaktionsprodukte und naßchemische Meßgrößen	78
4.2.2. Identifikation der Reaktionsprodukte mit festkörperanalytischen Verfahren	80
4.2.3. Magnetische Eigenschaften der Reaktionsprodukte	83
4.3. Einfluß der Anionen der Kohlensäure und der Phosphorsäure	84
4.3.1. Einfluß der Anionen der Phosphorsäure	85
4.3.2. Einfluß der Anionen der Kohlensäure	87
4.4. Einfluß von Schwermetallionen	88
4.4.1. Einfluß von Kupferionen	88
4.4.2. Einfluß von Cadmiumionen	92
5. Kontinuierliche Schwermetallentfernung aus Abwässern	94
5.1. Einbindung einer kontinuierlichen Magnetitzeugung in ein Verfahren zur Schwermetallentfernung aus Abwässern	94
5.2. Kontinuierliche Reaktoren	95
5.2.1. Blasensäulen	96
5.2.2. Füllkörperkolonne	100
5.2.3. Kontinuierlich durchströmter Rührkessel	102
5.3. Verweilzeitverhalten der Reaktoren	102
5.3.1. Blasensäule 1	103
5.3.2. Blasensäule 2	104
5.3.3. "Mischungssäule"	105
5.3.4. Kontinuierlich durchströmter Rührkessel	106
5.4. Charakterisierung der Reaktionsprodukte	107
5.4.1. Blasensäule 1	107
5.4.2. Blasensäule 2	108
5.4.3. "Mischungssäule"	109
5.4.4. Kontinuierlich durchströmter Rührkessel	110
5.5. Kontinuierliche Magnetseparation	111
5.5.1. Apparaturen und Anlagenschema	111
5.5.2. Versuchsdurchführung	117
5.5.3. Ergebnis des Abscheideversuchs	118
6. Diskussion und Ausblick	119
7. Literaturverzeichnis	121

Anhang A: Analytischer Teil.....	A-1
A1 Photometrische Bestimmung des gelösten Eisens, Kupfers und Phosphats.....	A-1
A2 Bestimmung der Konzentrationen von gelöstem Cadmium mittels Atomabsorptionsspektroskopie.....	A-3
A3 Messung von pH-Wert, Redoxpotential und gelöstem Sauerstoff.....	A-3
A4 Bestimmung des Sauerstoffeintrags in den Reaktor	A-4
A5 Röntgendiffraktometrie.....	A-5
A6 IR-Spektroskopie	A-7
A7 Mößbauer-Spektroskopie.....	A-7
A8 Transmissions-Elektronenmikroskopie	A-7
A9 Thermogravimetrie / Differentialthermoanalyse	A-7
A10 Magnetmessungen	A-8
Anhang B: Versuchsbezeichnung und Reaktionsparameter	B-1
Anhang C: Ergänzende Tabellen und Abbildungen.....	C-1
C1 Ergänzende Tabellen.....	C-1
C2 Ergänzende Abbildungen.....	C-10
Anhang D: Formelzeichen	D-1

1. Einleitung und Zielsetzung

Schwermetallhaltige Abwässer fallen vor allem bei verschiedenen Prozessen in der Metallverarbeitung, z.B. in Galvanikbetrieben, an. Daneben entstehen solche Abwässer auch in Mülldeponien oder Müllverbrennungsanlagen. Die Entwicklung effektiver und wirtschaftlicher Verfahren zur Reinigung solcher Abwässer ist daher nach wie vor ein aktuelles Thema. Werden diese in Kläranlagen oder natürliche Gewässer eingeleitet, so muß der Verursacher Starkverschmutzerzuschläge bzw. Abgaben entrichten. Diese berechnen sich auf der Grundlage von Schadeinheiten, die sich auf die Fracht bestimmter Metalle wie z.B. Quecksilber, Cadmium, Chrom oder Kupfer im Abwasser beziehen. Damit ist ein wirtschaftlicher Anreiz zur Minimierung der Umweltbelastung gegeben.

Die konventionelle Methode zur Abtrennung von Schwermetallen ist die Hydroxidfällung mit anschließender Flockung und Sedimentation, der oftmals noch eine Filtrationsstufe folgt. Die Magnetseparation bietet als modernes Verfahren zur Fest-Flüssig-Trennung eine Alternative zu diesem Trennverfahren. Durch den Einsatz von kompakten, kontinuierlich arbeitenden Magnetseparatoren könnten die Sedimentationsbecken ersetzt werden, die einen großen Raumbedarf haben. Es ist auch denkbar andere Verfahren, wie z.B. die Filtration über absatzweise betriebene Sandfilter, durch die Magnetseparation zu ersetzen.

Die Abtrennung reiner Schwermetallhydroxide — die dia- oder paramagnetisches Verhalten im Magnetfeld zeigen — mit Magnetseparatoren ist, bei den heute in wirtschaftlicher Hinsicht zur Verfügung stehenden Magnetfeldstärken, nicht in hinreichendem Maß möglich: Supraleitende Magnete mit ausreichend hohen Feldstärken verursachen noch zu hohe Investitionskosten. Zum Erzielen hoher Abscheidegrade mit Magnetseparatoren mittlerer oder kleiner Feldstärken ist es daher notwendig, die Schwermetalle an oder in einem Stoff zu binden, der ein hinreichend hohes magnetisches Moment besitzt. In die Umwelttechnik Eingang gefunden hat in diesem Zusammenhang das sogenannte *Sirofloc*-Verfahren [1]. Bei diesem wird Wässern bergmännisch gewonnener, ferrimagnetischer Magnetit (Fe_3O_4) als Adsorptionsmittel zugesetzt.

Magnetit ist aber auch aus einer Fällung eines Eisen(II)-Eisen(III)-Mischhydroxids oder aus einer Eisen(II)-hydroxid-Suspension durch Einleiten von Luft leicht zu erzeugen. Diese Reaktion macht sich der sogenannte Ferrit-Prozeß [2] zu Nutze, bei dem die Magnetitbildung in schwermetallhaltigem Abwasser bei Temperaturen über ca. 60 °C und Molverhältnissen Schwermetall / Eisen ≤ 0.1 (d.h. ein 10facher Eisenüberschuß) durchgeführt wird. Dabei wird das Schwermetall unter Ausbildung des entsprechenden Ferrits in das Magnetitgitter eingebaut und kann so aus dem Wasser entfernt werden. Die Schwermetallionen sind dabei in die Struktur eingebunden und somit mechanisch untrennbar mit dem entstehenden Ferrit verbunden.

Das Aufheizen größerer Abwassermengen ist jedoch in der Regel unwirtschaftlich. Es stellt sich demnach die Frage, ob die Magnetitbildung auch im Temperaturbereich von Abwässern, d.h. im Bereich von 5 - 40 °C, abläuft. Darüberhinaus führt der Einsatz relativ großer Mengen an Eisensalzen, die zur Bildung des Ferrits nötig sind, zu einer Vermehrung des anfallenden Schlammes. Da dieser kostenpflichtig deponiert werden muß, versucht man dies zu vermeiden. Die Schlammmenge könnte durch eine Erhöhung des Schwermetallanteils, d.h. durch größere Molverhältnisse Schwermetall / Eisen verringert werden. Dies hat allerdings zur Folge, daß

nicht mehr alle Schwermetallionen in den Ferrit eingebaut werden können. Dies kann in Kauf genommen werden, wenn Mischungen schwerlöslicher Phasen gebildet werden, die mechanisch stabil sind und ein genügend hohes magnetisches Moment besitzen. Allerdings stellt sich dabei die Frage, ob sich bei Molverhältnissen Schwermetall / Eisen um etwa 1 wenigstens zum Teil Magnetit bzw. Ferrite bilden lassen, oder ob die Reaktion unter diesen Umständen nicht abläuft. Auch ist unklar, ob verschiedene Anionen wie z.B. Phosphat- oder Carbonationen einen störenden Einfluß auf die Bildungsreaktion haben.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, die Grenzen der Magnetit- bzw. Ferritbildung unter Abwasserbedingungen zu untersuchen und die entstehenden Festphasen näher zu charakterisieren. Neben den festkörperanalytischen Untersuchungen sollten dabei vor allem die magnetischen Eigenschaften und deren Abhängigkeit von verschiedenen Reaktionsparametern bestimmt werden. Dabei waren chemische Parameter, wie z.B. der Einfluß der Konzentrationen verschiedener Schwermetallkationen und ausgewählter Anionen, ebenso wie verfahrenstechnische Größen, wie z.B. die Zufuhrgeschwindigkeit des Oxidationsmittels Luft, zu berücksichtigen. Eine weitere Aufgabe war die Konstruktion geeigneter Versuchsreaktoren für eine kontinuierliche Magnetit- bzw. Ferritproduktion. Aus den gewonnenen Ergebnissen sollte ein Verfahrensschema zur Schwermetall-Elimination aus Abwässern vorgeschlagen und dessen Eignung mit einem vorhandenen Magnetseparator überprüft werden.

Die Bildung von Magnetit erfolgt oftmals auch bei Korrosionsprozessen. Zahlreiche Arbeiten auf dem Gebiet der Korrosionsforschung haben sich daher bereits mit den Einflußfaktoren auf diese Reaktion beschäftigt. Im Gegensatz dazu stand in dieser Arbeit die Eignung der unter verschiedenen Bedingungen entstehenden Reaktionsprodukte für einen Einsatz im Rahmen einer Schwermetallelimination mittels Magnetseparatoren im Vordergrund. Hierbei muß die festkörperanalytische Untersuchung der Reaktionsprodukte immer in Verbindung mit deren magnetischen Eigenschaften gesehen werden. Gerade diese magnetischen Eigenschaften der Mischungen verschiedener Reaktionsprodukte bei den gewählten Reaktionsbedingungen sind aber bis dato bei den Arbeiten zur Korrosion von Eisen — im Gegensatz zu denen der reinen Festphasen — kaum beachtet worden.

2. Theoretische Betrachtungen

2.1. Einsatz der Magnetseparation in der Wassertechnologie

Magnetseparatoren verschiedenster Ausführungen werden in vielen technischen Prozessen zur Abtrennung magnetisierbarer Stoffe angewendet [3]. Sie finden ihren Einsatz z.B. in der Erzaufbereitung, bei Recyclingverfahren oder auch im Steinkohlebergbau (Schwertrübe-trennung mit Magnetit) [4]. In der Wassertechnologie finden sie bei der Reinigung von Abwässern oder der Aufbereitung von Trinkwässern bisher nur vereinzelt Anwendung, wie z.B. in der eisenverhüttenden Industrie bei der Reinigung von Gaswäscherwässern. Hauptursachen hierfür sind einerseits hohe Investitionskosten und andererseits die Beschränkung des Verfahrens auf die Entfernung von Partikeln mit hoher Magnetisierbarkeit.

Eine Erweiterung des Anwendungsbereichs der Magnetseparation auf die meist unmagnetischen Schadstoffe in der Wassertechnologie ist durch den Einsatz magnetisierbarer Hilfspartikel möglich, die die Schadstoffe binden und damit ihre Elimination über eine Fest-Flüssig-Trennung ermöglichen. Als Hilfsstoff bietet sich das ferrimagnetische Eisenoxid Magnetit (Fe_3O_4) an.

Über eine Phosphatelimination aus Abwässern mittels Magnetseparation und Magnetitpulver als Hilfsstoff berichteten *De Latour et al.* [5,6] schon 1973: Zu einem phosphathaltigen Abwasser wurde Magnetitpulver (1000 mgL^{-1}), Aluminiumsulfat und Montmorillonit dosiert. Die Entfernung der gebildeten Agglomerate gelingt dann mit einem Magnetseparator. Bei späteren Arbeiten konnte eine Phosphatelimination aus Abwässern in Form von magnetit-haltigem Eisen(III)-phosphat durch Zusatz von Magnetitpulver und Eisen(III)-chlorid erreicht werden [7,8]. Eine technische Umsetzung fand dieses Verfahren durch die Firma *Smit-Nymegen* mit ihrem *Aquamag*-Magneten [9].

Auch im *Sirofloc*-Prozeß [1,10,11] kommt bergmännisch gewonnener Magnetit zur Trinkwasseraufbereitung zum Einsatz. Trübstoffe, Bakterien sowie Färbungen verursachende Wasserinhaltsstoffe werden an Magnetit (ca. 1000 mgL^{-1}) sorptiv gebunden und zusammen mit diesem entfernt. Durch geeignete Wahl des pH-Werts und Zugabe verschiedener oberflächenaktiver Substanzen können die Sorptionsprozesse gesteuert werden. So ist auch eine Rückgewinnung des Magnetits möglich. Nach dem Sorptionsschritt erfolgt die Abtrennung des Magnetits dabei nicht über Magnetseparatoren, sondern durch gewöhnliche Sedimentation; die Magnetseparation wird erst bei der Rückgewinnung des Magnetits angewandt.

Untersuchungen von *Choi* [12] zeigen, daß auch die Schwermetallelimination über Hydroxid-fällung / Flockung mit künstlich hergestelltem Magnetit verbessert werden kann. Magnetit führt zu einer Flockenkompaktierung bei einigen Schwermetallhydroxiden und so zu einer beschleunigten Sedimentation. Zusätzlich kann die Sedimentations-Geschwindigkeit durch einen Permanentmagneten am Boden des Sedimentationsbehälters erhöht werden. Eine Flockenabtrennung magnetithaltiger Kupferhydroxid-Flocken mit einem Magnetseparator gelang *De Latour* und *Kolm* [13] mit Magnetit (1000 mgL^{-1} , Korngröße: ca. $10 \mu\text{m}$). Das Schwermetall / Eisen-Verhältnis betrug dabei etwa 0,01. Mit geringeren Magnetitmengen kam *Terashima* [14] aus: Unter Verwendung von Calciumpolysulfid und Eisen(III)-chlorid reichten 200 mgL^{-1} Magnetit zur magnetischen Abscheidung von Chromhydroxid bei einem Schwermetall / Eisen-Verhältnis von ca. 0,1.

Einen völlig anderen Weg zur Schwermetallelimination beschreitet der Ferrit-Prozeß [2,15]. Er macht sich die Tatsache zunutze, daß viele zweiwertige Schwermetallkationen die Eisen(II)-Ionen im Gitter des Magnetits ersetzen können. Solche Festkörper, die weiterhin die Spinell-Struktur des Magnetits besitzen, bezeichnet man als Ferrite (MFe_2O_4 , $M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mg, Cd$). Sie bilden sich bei der Oxidation einer Mischung aus Eisen(II)-hydroxid und dem entsprechenden Schwermetallhydroxid durch Einleiten von Luft. Bei der technischen Anwendung dieses Verfahrens arbeitet man bei Temperaturen über ca. 60 °C und Molverhältnissen Schwermetall / Eisen $\leq 0,1$. Die entstehenden Ferrite $M_xFe_{(3-x)}O_4$ zeigen unabhängig vom Kation M^{2+} ferrimagnetisches Verhalten und können mittels Magnetseparation von der wäßrigen Phase getrennt werden. Vorteil dieser Verfahrensweise ist, daß die Schwermetallkationen in die Struktur eingebunden sind.

2.2. Bildung von Magnetit aus wäßrigen Lösungen

Magnetit bietet sich aufgrund seines Ferrimagnetismus und seiner in wäßriger Phase einfach durchführbaren Synthese als Hilfsstoff für die Magnetseparation an. Er kann entweder durch eine Oxidation von Eisen(II)-hydroxid-Suspensionen oder durch eine simultane Hydroxidfällung aus Eisen(II)- und Eisen(III)-haltigen Lösungen gebildet werden. Beide Verfahrensweisen sollten in der vorliegenden Arbeit zur Magnetitsynthese angewendet werden.

2.2.1. Oxidation von Eisen(II)-hydroxid mit Luft

2.2.1.1. Bildung von Magnetit

Die Bildung von Magnetit in wäßrigen Systemen durch Oxidation von Eisen(II)-Salzlösungen ist schon seit langem bekannt [16,17,18,19]. Besonders bei der Erforschung von Korrosionsvorgängen an Eisen und Stählen, bei denen der schwarze Magnetit als Produkt auftritt, spielt diese Reaktion eine große Rolle. Die spontane Oxidation von Eisen(II) zu Eisen(III) mit molekularem Sauerstoff läuft allerdings nur im alkalischen Medium mit brauchbarer Geschwindigkeit ab; im sauren Medium ist sie sehr langsam [19]. Die Bildung von Magnetit ist damit an ein alkalisches Milieu gebunden, wobei die Adsorption von Sauerstoff an der Oberfläche des Ausgangsmaterials nach *Feitknecht* [19] zu einer Aktivierung des Sauerstoffs führt und für die Reaktion damit von entscheidender Bedeutung ist.

Nach *Kiyama* [20] begünstigen höhere Temperaturen (≥ 40 °C) und ein Molverhältnis $OH^-/Fe^{2+} = 2$ die Magnetitbildung. *Feitknecht* [19] erhielt Magnetit vor allem bei pH-Werten zwischen pH = 8,5 und 13.

Die Geschwindigkeit der Reaktion wird nach *Feitknecht* [19] und *Miyamoto* [21] durch den langsamsten Teilschritt der Reaktion, nämlich die Diffusion des Sauerstoffs durch die flüssigkeitsseitige Grenzschicht, bestimmt. Eine langsame Oxidation, z.B. hervorgerufen durch ein Gas mit verringertem Sauerstoffgehalt, begünstigt die Magnetitbildung. Die Oxidationsgeschwindigkeit von Eisen(II) zu Eisen(III) darf in keinem Fall größer sein als die Geschwindigkeit der zur Magnetitbildung notwendigen Platzwechselforgänge im Festkörper [20,22]. Andernfalls werden nur Eisen(III)-Phasen als Reaktionsprodukte gebildet. Nach

Sung [23] ist die eigentliche chemische Reaktion durch Eisen(III)-hydroxid autokatalysiert und hängt darüber hinaus von der Adsorptionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs an den Hydroxidflocken ab.

Eine Weiteroxidation von Magnetit führt zu braunem Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Die dabei ablaufenden Vorgänge sind: Sorption von Sauerstoff auf der Oberfläche, Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} unter Bildung von O^{2-} an der Oberfläche, Nachdiffusion von Elektronen aus dem Inneren, Diffusion von Fe^{3+} aus dem Inneren an die Oberfläche und Ordnen des Kristallgitters. Dabei ist die Festkörperdiffusion der Eisen(III)-Ionen geschwindigkeitsbestimmend [19].

2.2.1.2. Green Rust als Zwischenprodukt der Oxidation

Wird Eisen(II)-hydroxid in wässriger Lösung aus Eisen(II)-Salzen gefällt, so besitzt es meist eine grünliche Farbe. Diese wird nach *Holleman* und *Wiberg* [24] durch einen Charge-Transfer-übergang von Eisen(II) auf Eisen(III) verursacht und ist damit an das Vorhandensein von Eisen(III) gebunden. In völlig sauerstofffreien Medien wird Eisen(II)-hydroxid als weißer Festkörper erhalten [17]. Nach *Feitknecht* [19] haben die dunkelgrünen Eisen(II) / Eisen(III)-hydroxid-Verbindungen, die sich bei der weiteren Oxidation bilden, die Kristallstruktur von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ mit maximal 10 % Fe^{3+} -Ionen und dafür ebensoviel O^{2-} - statt OH^- -Ionen. Die Keimbildung von Magnetit verläuft an der Oberfläche dieser Verbindungen.

Diese dunkelgrünen Mischhydroxide nennt man auch Green Rust [22]. Green Rust kann eine definierte kristalline Phase darstellen, deren Stöchiometrie allerdings von den Bildungsbedingungen abhängt [19,23,25,26]. Die Kristallsymmetrie solcher Green Rusts ist ebenso wie die des Ausgangsmaterials Eisen(II)-hydroxid hexagonal. Die verschiedenen Formen sind zum Teil durch die Röntgenbeugung charakterisierbar. Diese Eisen(II)-Eisen(III)-Mischhydroxide können neben den Hydroxidionen auch Sulfat- oder Chloridionen im Gitter aufweisen und sind über Oxobrücken kondensiert. Die Molverhältnisse Eisen(III) / Eisen(II) betragen bei den kristallinen Phasen zwischen 0,25 und 1. Welche Form des Green Rust gebildet wird, ist aber vor allem von der Speziation des Eisen(II) und Eisen(III) in der Lösung und von den vorliegenden Anionen abhängig.

Magnetit entsteht aus Green Rust über die weitere Oxidationsreaktion mit Sauerstoff im alkalischen Medium. Die Partikel des Green Rust werden dabei entweder topochemisch zu Magnetit oxidiert oder lösen sich zuerst zu niedermolekularen Spezies (Umkehrung der Bildungsreaktion), bevor aus diesen dann Magnetit gebildet wird. Der Reaktionsweg wird dabei in erheblichem Maße durch den pH-Wert bestimmt. Bei einem $\text{pH} \approx 8,5$ erfolgt die Magnetitbildung nach *Feitknecht* [19] z.B. topochemisch.

2.2.1.3. Andere Eisenoxide als Produkte der Oxidation von Eisen(II)-hydroxid

Bei der Oxidation von Eisen(II) in wässrigen Systemen werden neben Magnetit auch andere Eisenoxide gebildet [27,28,29]. Die Produktbildung hängt vor allem von folgenden Faktoren ab: Eisen-Startkonzentration, Sauerstoffkonzentration, pH-Wert, Art der Anionen und Konzentration an katalytisch wirkenden Eisen(III)-Phasen. Nach *Feitknecht* [19] und *Misawa et al.* [22] sind bei pH-Werten größer 3,5 die Produkte der Oxidation vor allem Magnetit, Goethit, Lepidokrokit und $\delta\text{-FeOOH}$.

Amorphes Eisen(III)-oxid-Hydrat wird daneben vor allem bei der Oxidation in neutraler oder nur schwach alkalischer Lösung als rotbrauner Festkörper gebildet. Die Reaktion verläuft dabei wahrscheinlich über die Lösung und beinhaltet Kondensationsvorgänge niedermolekularer Eisen(III)-hydroxikomplexe [22]. Die amorphe Verbindung wandelt sich bei hohen pH-Werten auch bei Raumtemperatur in Goethit um; in weniger alkalischen Lösungen ist diese Reaktion jedoch sehr langsam. Die direkte Reaktion zum gelbbraunen Goethit läuft bevorzugt bei hohen pH-Werten oder aus Hydrogencarbonat-Lösungen über die gleichen Kondensationsschritte ab.

Der orangebraune Lepidokrokit entsteht vor allem anstelle des Magnetits bei der Oxidation von Green Rust bei niedrigeren pH-Werten (< 8,5). Dies ist nach *Schwertmann* [30] darin begründet, daß die Schichtstruktur des Lepidokrokits bereits im Green Rust vorgebildet ist.

Rotbraunes δ -*FeOOH* entsteht bei rascher Oxidation aus Eisen(II)-hydroxid, z.B. bei der Reaktion von Eisen(II)-sulfat und Natronlauge mit Wasserstoffperoxid oder Ammoniumpersulfat als Oxidationsmittel. Dabei kann das Eisen(II)-hydroxid oxidiert werden, bis etwa 20 % Eisen(III) vorliegt. Dann gelangt man an eine Stabilitätsgrenze, und jede weitere Oxidation führt zu δ -*FeOOH* über eine topochemische Reaktion [22,31].

2.2.2. Weitere Synthesemöglichkeiten für Magnetit im wäßrigen Medium

Die Oxidation von Eisen(II)-hydroxid kann entweder mit Luftsauerstoff oder auch mit anderen Oxidationsmitteln ausgeführt werden. Nach *Welo* und *Baudisch* [32] eignet sich dazu Kaliumnitrat, das zusammen mit Kalilauge zum Kochen gebracht wird. Durch Zusatz von Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat wird Magnetit gebildet. *Kaufmann* [33] verwendete statt der Kalilauge eine wäßrige Ammoniaklösung, die er mit einer Eisen(II)-sulfatlösung zum Kochen brachte. Erst dann gab er zu der Suspension das Oxidationsmittel Kaliumnitrat zu. Nach *Ardizzone et al.* [34] soll sich auch Hydroxylaminsulfat bei einer Temperatur von 85 °C zur Oxidation einer Ammoniumeisen(II)-sulfatlösung eignen, die mit einer Natriumacetatlösung auf einen pH-Wert von 7 bis 8 gepuffert wird.

Außer durch Oxidation von Eisen(II)-hydroxid kann Magnetit auch durch eine Neutralisationsfällung einer Eisen(II)-Eisen(III)-Mischung gebildet werden. Wird die Reaktion mit einem Molverhältnis von Eisen(III) / Eisen(II) = 2 durchgeführt, so erhält man kleine schwarze Partikel von Magnetit, der allerdings nach *Misawa et al.* [22] nicht vollständig dehydratisiert ist. *Lefort* [35] verwendet dazu eine Mischung aus Ammoniumeisen(III)-sulfat und Eisen(II)-sulfat, die er mit Natronlauge versetzt und zum Kochen erhitzt. *Regazzoni et al.* [36] verhinderten eine Oxidation des Eisen(II)-Anteils durch eine Stickstoffatmosphäre und führten die Reaktion bei 90 °C aus.

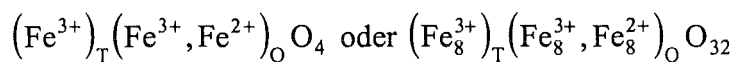
2.3. Festkörperstrukturen und magnetische Eigenschaften

Bei der Synthese von Magnetit ist mit dem Auftreten anderer Eisenoxide und -hydroxide zumindest als Nebenprodukte zu rechnen. Im Falle einer Störung der Magnetitbildung stellen andere Eisenverbindungen die hauptsächlichen Produkte dar. Unter atmosphärischen Druck- und Temperaturbedingungen können folgende Eisenoxide und -hydroxide gebildet werden: Magnetit (Fe_3O_4), Hämatit ($\alpha-Fe_2O_3$), Maghemit ($\gamma-Fe_2O_3$), Goethit ($\alpha-FeOOH$), Akaganait ($\beta-FeOOH$), Lepidokrokit ($\gamma-FeOOH$), $\delta-FeOOH$, Feroxyhite ($\delta'-FeOOH$), Ferrihydrit ($5Fe_2O_3 \cdot 9H_2O$). Davon scheiden einige als mögliche Reaktionsprodukte bei den verwendeten Synthesemethoden aus: Akaganait bildet sich nur aus chloridreichen Eisen(III)-Lösungen beim Erhitzen [22,31] und Hämatit entsteht erst bei der Entwässerung von Ferrihydrit, Goethit oder $\delta-FeOOH$ unter erhöhter Temperatur [37].

(Anmerkung: Als $\delta'-FeOOH$ bezeichnen *Cornell* und *Schwertmann* [4] die in Meeresedimenten vorkommende natürliche Eisenoxidhydroxid-Phase, die eine geringere Kristallinität aufweist als das synthetische Produkt. Zwischen den Phasen $\delta'-FeOOH$ und $\delta-FeOOH$ wird in der Literatur aber nicht immer streng unterschieden, und mit dem Mineralnamen Feroxyhite wurden beide Phasen bezeichnet. Um eine Verwechslung zu vermeiden, ist im folgenden die synthetische Phase durchgehend mit $\delta-FeOOH$ ohne einen Mineralnamen bezeichnet.)

2.3.1. Magnetit

Im Magnetit bilden die Sauerstoffatome eine annähernd kubisch-dichteste Kugelpackung. Die kleineren Eisen(III)-Ionen sind zur Hälfte in den Tetraederlücken eingebaut. Die andere Hälfte der Eisen(III)-Ionen und die Eisen(II)-Ionen besetzen die Oktaederlücken der Kugelpackung. Demnach besitzt der Magnetit die Struktur eines Inversspinells [38]:



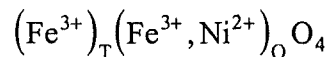
Die Elementarzelle mit 56 Atomen ist kubisch flächenzentriert (Fd3m(227)); die Gitterkonstante beträgt $a = 8,396 \text{ \AA}$ [ASTM-Karte 19-629]. Bei Magnetit, der durch Fällung aus wäßrigen Medien gewonnen wird, ist meist ein Überschuß von Fe_2O_3 gegenüber dem zu erwartenden Verhältnis $FeO / Fe_2O_3 = 1$ zu beobachten. Der Mindergehalt von FeO ist nach *Fricke* und *Zerrweck* [39] auf eine teilweise Oxidation des Magnetits zu Maghemit $\gamma-Fe_2O_3$ zurückzuführen. Nach *Starke* [18] entsteht dagegen der Mindergehalt an FeO im Magnetit durch Entfernung von Fe^{2+} aus dem Gitter. Der Ladungsausgleich erfolgt in diesem Fall durch den Einbau von OH^- auf die Plätze des O^{2-} . Es handelt sich demnach bei dem Produkt eigentlich um „Hydromagnetit“ mit etwa 2 bis 4 % Wasser. Dieser ist vom eigentlichen Magnetit im Röntgendiagramm allerdings nicht zu unterscheiden [19].

Unterhalb der Curie-Temperatur ($T_c = 585 \text{ }^\circ\text{C}$) ist Magnetit ferrimagnetisch. Die magnetischen Spinnomente der Eisenionen richten sich innerhalb Weiss'scher Bezirke in der Weise aus, daß zwei Kationenteilgitter entstehen. Sowohl die Eisenionen in den Oktaederlücken, als auch die in den Tetraederlücken richten ihre magnetischen Spinnomente

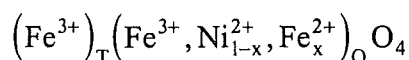
untereinander spontan parallel aus. Dabei ist die Ausrichtung der Eisenionen in den Oktaederlücken antiparallel zu der in den Tetraederlücken. Die antiparallele Anordnung ist auf einen Superaustausch über die Sauerstoffionen zurückzuführen [38]. Die antiparallel zueinander stehenden Spinnomente der Fe^{3+} -Ionen heben sich gerade gegeneinander auf. Übrig bleiben die Spinnomente der Fe^{2+} -Ionen, die für das nach außen wirkende magnetische Moment verantwortlich sind. Gut kristalliner Magnetit besitzt spezifische Sättigungsmagnetisierungen von 93,2 bis 95,3 $A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$ [16].

2.3.2. Ferrite

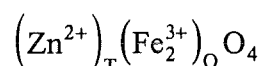
Von Ferriten spricht man, wenn Festkörper vorliegen, die sich formal und strukturell vom Magnetit ableiten lassen. Bei gleicher Anionenordnung (kubisch-dichteste Packung) besetzen die Metallkationen Tetraeder- und Oktaederlücken. Formal läßt sich schreiben: $MO^*Fe_2O_3$ oder MFe_2O_4 mit $M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mg, Cd$. Ebenso wie Magnetit können diese die Struktur eines Inversspinells besitzen. Der ferrimagnetische Nickelferrit $NiFe_2O_4$ ist ein solches Beispiel [38]:



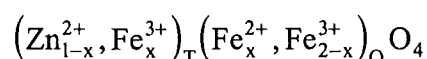
Auch die Bildung von Mischkristallen, bei denen formal nicht alle Fe^{2+} -Ionen durch andere Metallatome ersetzt sind, ist möglich:



Ein Beispiel für einen Ferrit mit der Struktur eines Normalspinells ist der Zinkferrit $ZnFe_2O_4$ [16]. Im Kationenteilgitter befinden sich alle Eisen(III)-Ionen in Oktaederlücken. Die Zinkionen sind ausschließlich in den Tetraederlücken plaziert, da sie keine Ligandenfeldstabilisierungsenergie beim Wechsel in die Oktaederlücken erfahren würden.



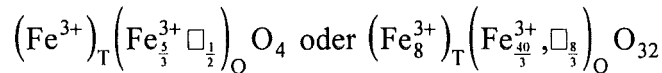
Zinkeisenoxide, bei denen ein Zink / Eisen-Verhältnis kleiner 0,5 vorliegt, können als feste Lösung von $ZnFe_2O_4$ in Fe_3O_4 angesehen werden. Ihre Struktur läßt sich wie folgt beschreiben:



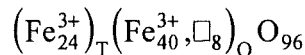
Zinkferrit ist im Gegensatz zu anderen Ferriten vom Spinelltyp nicht ferri- sondern paramagnetisch [16]. Gelegentlich wird in der Literatur z.B. bei *Holleman* und *Wiberg* [24] Zinkferrit als ferrimagnetisch bezeichnet. Dabei ist zu bedenken, daß es nur sehr schwer möglich ist, genau die Stöchiometrie $Zn / Fe = 0,5$ in der Synthese zu erreichen. Zink-Eisen-Spinelle, bei denen das Zink / Eisen-Verhältnis kleiner ist, besitzen wie Magnetit ferrimagnetische Eigenschaften. Dies erklärt die sich scheinbar widersprechenden Literaturangaben. Die Suszeptibilität von reinem Zinkferrit liegt je nach Herstellungsprozeß zwischen $0,77 \cdot 10^{-7}$ und $2,58 \cdot 10^{-7} m^3 \cdot kg^{-1}$ [16].

2.3.3. Maghemit

Maghemit, der generell bei der Oxidation von Magnetit oder durch Dehydratation von Lepidokrokit gebildet wird, besitzt die gleiche Anordnung der Sauerstoffatome wie Magnetit (kubisch-dichteste Packung). Im Gegensatz zu diesem sind aber in reinem Maghemit ausschließlich Fe^{3+} -Ionen im Gitterverband vertreten. Aufgrund der Elektroneutralitätsbedingung sind im Maghemit weniger Gitterplätze mit Eisenionen belegt und folglich gegenüber dem Magnetit einige Kationenleerstellen vorhanden. Die Elementarzelle besitzt formal 53,3 Atome:



Nach *Schrader* und *Büttner* [40] sind die Leerstellen so angeordnet, daß in c-Richtung zwei Eisenatome auf eine Leerstelle folgen, d.h. die Elementarzelle ist in c-Richtung genau dreimal so groß und enthält damit 160 Atome:



Damit liegt eine tetragonale Symmetrie mit den Gitterkonstanten $a = 8,34 \text{ \AA}$ und $c = 25,02 \text{ \AA}$ vor [ASTM-Karte 25-1402]. Sind die Leerstellen allerdings fehlgeordnet, d.h. statistisch über das Gitter verteilt, so erniedrigt sich die tetragonale Symmetrie auf eine primitiv kubische Symmetrie mit einem Gitterparameter $a = 8,34 \text{ \AA}$. *David* und *Welch* [41] nehmen an, daß die Einlagerung von Wasser zur Stabilisierung dieser Symmetrie führt und diskutieren z.B. Strukturen zwischen $Fe^{3+}_8 [Fe^{3+}_{12}, \square_4] (OH)_4 O_{28}$ und $Fe^{3+}_8 [Fe^{3+}_{40/3}, \square_{8/3}] O_{32}$. Durch den Einbau verschiedener Ionen wie z.B. H^+ , Li^+ oder Fe^{2+} kann aber auch die Spinellstruktur stabilisiert werden. Dieser „verunreinigte“ Maghemit besitzt dann eine kubisch flächenzentrierte Elementarzelle allerdings mit einer kleineren Gitterkonstanten als die von Magnetit [41]. Wenn Fe^{2+} das stabilisierende Ion darstellt, dann kann man auch von Magnetit mit Eisen(II)-Defizit sprechen. Für einen solchen Magnetit errechneten *Musie et al.* [42] eine kubisch flächenzentrierte Elementarzelle mit der Gitterkonstanten $a = 8,363 \text{ \AA}$. Die Oxidation von Magnetit zu Maghemit erfolgt meist unter Erhalt der kubischen Symmetrie. Die Strukturgleichheit spiegelt sich auch darin wieder, daß Magnetit und Maghemit eine lückenlose Mischkristallreihe bilden [40].

Maghemit ist thermodynamisch gegenüber Hämatit instabil. Im Magnetfeld zeigt er unterhalb der Curie-Temperatur von ca. $948 \text{ }^\circ\text{C}$ ferrimagnetisches Verhalten mit Sättigungsmagnetisierungen von ca. $65 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ [41,43].

2.3.4. Goethit, Lepidokrokit und $\delta\text{-FeOOH}$

Von dem Eisenoxidhydroxid $FeOOH$ kommen die Kristallmodifikationen Goethit ($\alpha\text{-FeOOH}$), Lepidokrokit ($\gamma\text{-FeOOH}$) und $\delta\text{-FeOOH}$ als mögliche Reaktionsprodukte in Betracht. Lepidokrokit und Goethit besitzen eine orthorhombische Elementarzelle mit den Gitterkonstanten: $a = 3,88 \text{ \AA}$, $b = 12,54 \text{ \AA}$, $c = 3,07 \text{ \AA}$ für Lepidokrokit mit der Symmetrie Amam(63) [ASTM-Karte 8-98] und $a = 4,64 \text{ \AA}$, $b = 10,0 \text{ \AA}$, $c = 3,03 \text{ \AA}$ für Goethit mit der

Symmetrie $P6mm(62)$ [ASTM-Karte 29-713]. Wichtigster Unterschied in den Strukturen ist die Anordnung der Sauerstoffionen, die im Lepidokrokit kubisch-dicht und im Goethit hexagonal-dicht gepackt sind. Die Eisen(III)-Ionen besetzen in beiden Fällen ausschließlich Oktaederlücken. Beide Modifikationen bilden nadelförmige Kristalle aus und zeigen ein paramagnetisches Verhalten im Magnetfeld. Die spezifischen Suszeptibilitäten betragen für Lepidokrokit zwischen $0,37 \cdot 10^{-7}$ und $0,74 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ sowie für Goethit $0,36 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ [16].

$\delta\text{-FeOOH}$ hat eine hexagonale Kristallsymmetrie ($P312(149)$) mit den Gitterkonstanten $a = 2,941 \text{ \AA}$ und $c = 4,49 \text{ \AA}$ [ASTM-Karte 13-87]. Dabei wird diskutiert, ob 40 % der Oktaederplätze und 5 % der Tetraederplätze statistisch mit Fe^{3+} -Ionen besetzt sind oder ob alle Eisenionen 50 % der Oktaederplätze beanspruchen [44]. In beiden Fällen zeigt $\delta\text{-FeOOH}$ auch bei Raumtemperatur ferri- bzw. ferromagnetisches Verhalten im Magnetfeld. Die Sättigungsmagnetisierungen sind allerdings gering und es ist mit einer starken Abhängigkeit von den Bildungsbedingungen zu rechnen.

2.3.5. Ferrihydrit und amorphes Eisen(III)-oxid-Hydrat

Amorphes Eisen(III)-oxid-Hydrat ist ein stark fehlgeordneter Festkörper. Der zugrundeliegenden mikrokristallinen Verbindung schreibt man eine Stöchiometrie von $5 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ zu. Dieser als Ferrihydrit bezeichnete Festkörper besitzt eine hexagonale Kristallsymmetrie mit den Gitterkonstanten $a = 5,08 \text{ \AA}$ und $c = 9,4 \text{ \AA}$ [ASTM-Karte 29-712] und zeigt im Magnetfeld paramagnetisches oder superparamagnetisches Verhalten. Die Suszeptibilitäten schwanken stark mit der Art der Herstellung und dem Grad der Kristallisation [45]. *Van Der Giessen* [46] erhielt z.B. Produkte mit spezifischen Suszeptibilitäten von $13,6 \cdot 10^{-7}$ und $14,8 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ und nimmt eine unvollständige antiferromagnetische Kopplung an.

2.3.6. Resumée

Erfolgt die Magnetitsynthese aus schwermetallfreien wässrigen Lösungen, so weisen von den möglichen Reaktionsprodukten nur Magnetit und Maghemit die gewünschten hohen magnetischen Momente mit Sättigungsmagnetisierungen von bis zu 95 bzw. 65 $\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ auf. Eine mögliche Weiteroxidation des Magnetits zu Maghemit bei der Synthese kann in Kauf genommen werden, da das magnetische Moment des Maghemits immer noch ausreichend für den angestrebten Zweck ist. Eine zunehmende Bildung der anderen genannten, meist paramagnetischen Eisenverbindungen führt demgegenüber zu einer unerwünscht starken Senkung des magnetischen Moments.

Die magnetischen Eigenschaften der Ferrite, die als mögliche Produkte der Magnetitbildung aus schwermetallhaltigen Lösungen zu erwarten sind, hängen stark vom Einbaugrad des entsprechenden Schwermetalls ab. In der Regel kann mit einem für die Magnetseparation ausreichendem magnetischen Moment gerechnet werden, wenn ein solcher Ferrit das Hauptprodukt darstellt.

2.4. Magnetseparatoren

Magnetseparatoren gibt es in vielen verschiedenen Bauformen. Am weitesten verbreitet sind Trommel- oder Karussellabscheider [3]. Ihre Wirkung beruht auf einer magnetischen Kraft, die von den magnetischen Eigenschaften der zu trennenden Stoffe abhängt. Magnetseparatoren zur Fest-Flüssig-Trennung sind so konstruiert, daß die Suspension durch einen Bereich geleitet wird, in dem ein inhomogenes Magnetfeld herrscht. Auf magnetisierbare Partikel wirkt dabei eine magnetische Kraft in Richtung zunehmender Feldstärke. Diese ist proportional dem Feldstärkegradienten des Magnetfelds und führt dazu, daß die Partikel von ihrer ursprünglichen Strömungsbahn abgelenkt werden. Im Verlauf dieser Auslenkung können die Partikel entweder an einer magnetisierten Matrix abgeschieden oder in einem kontinuierlichen Prozeß durch einen separaten Konzentratabzug entfernt werden. Im ersten Fall, d.h. dem Einsatz einer Abscheidematrix, spricht man von der Hochgradienten-Magnetseparation (HGMS). Im zweiten Fall von sogenannter „Open Gradient“-Magnetseparation (OGMS). Ein besonderer Typ eines OGMS-Separators ist die in der Arbeitsgruppe von Franzreb [47] am Institut für Technische Chemie, Bereich Wasser- und Geotechnologie, Forschungszentrum Karlsruhe entwickelte magnetische Barriere.

2.4.1. Prinzip der magnetischen Barriere

Eine Skizze eines Magnetseparators nach dem Prinzip der magnetischen Barriere zeigt Abbildung 2.4.1 links. Im Bereich von Polschuhkanten treten stark inhomogene Magnetfelder auf. Auf magnetisierbare Partikel wirkt in diesen Bereichen eine magnetische Kraft F_{mag} (vergleiche Abschnitt 2.4.2) in Richtung zunehmender Feldstärke, d.h. in Richtung des Inneren des Polschuhzwischenraumes.

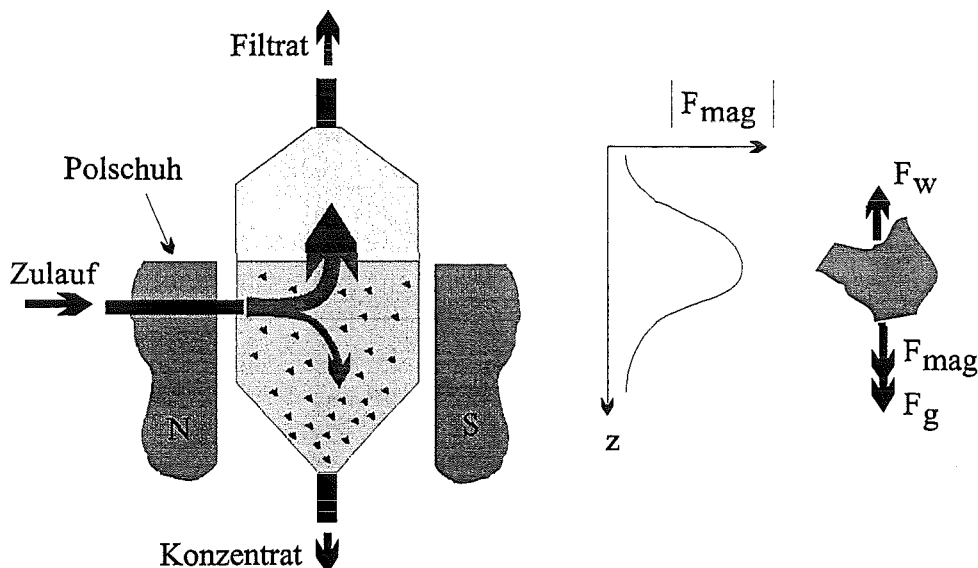


Abbildung 2.4.1: Links: Skizze eines Magnetseparators nach dem Prinzip der magnetischen Barriere, Mitte: Größe der magnetischen Kraft entlang des Separators, Rechts: Die wichtigsten, auf ein magnetisierbares Partikel einwirkenden Kräfte.

Die maximale Kraft tritt dabei an den Polschuhkanten auf (Abbildung 2.4.1 Mitte). Wird die zu trennende Suspension von unten nach oben durch diesen Bereich gefördert, so wirkt auf die Partikel eine retardierende Kraft, die sich aus der magnetischen Kraft und der Gewichtskraft F_g zusammensetzt. Auf die Partikel wird durch die vertikale Strömung zudem eine hydrodynamische Kraft F_w ausgeübt, die nach oben gerichtet ist und zum Austrag der Partikel führen würde (Abbildung 2.4.1 rechts).

Bei geeignet gewählter Strömungsgeschwindigkeit können die Partikel zurückgehalten werden. Im Bereich der Polschuhkanten besteht somit eine unsichtbare „Barriere“. Unterhalb dieser kommt es zur Ausbildung eines Schlammbetts, aus dem das Konzentrat durch einen Auslaß mit einer Pumpe entnommen werden kann. Durch die Symmetrie der Polschuhe besteht eine zweite Barriere auch im Konzentratanzug. Dort muß durch geringe Rohrquerschnitte und hohe Strömungsgeschwindigkeiten gewährleistet werden, daß die hydrodynamische Kraft größer ist als die Magnetkraft, damit die Partikel ausgetragen werden können.

2.4.2. Magnetische Kraft

Entscheidend für die Abtrennung der Partikel im Magnetseparator ist die magnetische Kraft. Daher sollen zum Abschluß der theoretischen Betrachtungen die Einflußgrößen auf diese Kraft kurz abgeleitet werden.

Das Verhalten von Stoffen im Magnetfeld wird durch ihre Suszeptibilität χ_v bestimmt [48]. Diese ist für dia- oder paramagnetische Festkörper eine Stoffkonstante und gibt den Zusammenhang zwischen dem magnetischen Moment M im Körper und dem von außen angelegten Magnetfeld mit der Feldstärke H wieder (Gleichung 2.4.1).

$$M = \chi_v \cdot H \qquad \text{Gleichung 2.4.1}$$

Für ferro- oder ferrimagnetische Festkörper ist die Suszeptibilität nicht mehr nur eine Stoffkonstante, sondern auch eine Funktion des äußeren Felds $\chi_v = \chi_v(H)$ [48]. Die dimensionslose Suszeptibilität χ_v , die man auch als Volumensuszeptibilität bezeichnet, ist gemäß Gleichung 2.4.2 über die Dichte ρ mit der spezifischen Suszeptibilität χ_m verknüpft [3].

$$\chi_v = \chi_m \cdot \rho \qquad \text{Gleichung 2.4.2}$$

Die spezifische Suszeptibilität einer dia- oder paramagnetischen Schwermetallhydroxid-Flocke läßt sich in erster Näherung mit den Suszeptibilitäten der Bestandteile Wasser und Feststoff gewichtet mit dem jeweiligen Massenanteil w abschätzen (Gleichung 2.4.3).

$$\chi_{m,Flocke} = w_{SMV} \cdot \chi_{m,SMV} + (1 - w_{SMV}) \cdot \chi_{m,H_2O} \qquad \text{Gleichung 2.4.3}$$

Hierin steht SMV für die Schwermetallverbindung, wie z.B. $Cu(OH)_2$. Sind in der Flocke zusätzlich ferrimagnetische Magnetitpartikel eingelagert, so muß deren Anteil an der Flocken-Suszeptibilität berücksichtigt werden. Unter der Annahme, daß das äußere Feld stark genug für eine Sättigung des Magnetits ist, gilt folgende Näherungsbeziehung:

$$\chi_{m,Flocke} = w_{SMV} \cdot \chi_{m,SMV} + w_{Magnetit} \cdot \frac{M_{m,s}(\text{Magnetit})}{H} + (1 - w_{SMV} - w_{Magnetit}) \cdot \chi_{m,H_2O}$$

Gleichung 2.4.4

Für die in einem Magnetfilter auf das Partikel wirkende Magnetkraft ist die Differenz der Suszeptibilitäten zwischen der Flocke (Gleichung 2.4.4) und dem umgebenden Wasser sowie der Feldstärkegradient $\text{grad}(B)$ entscheidend [3]:

$$F_{\text{mag}} = (\chi_{V,Flocke} - \chi_{V,H_2O}) \cdot V_{Flocke} \cdot H \cdot \text{grad}(B)$$

Gleichung 2.4.5

Das Einsetzen von Gleichung 2.4.4 in Gleichung 2.4.5 liefert eine Abschätzung der magnetischen Kraft. Da der Wassergehalt von Hydroxidflocken sehr hoch ist, kann die Flockendichte in erster Näherung mit der des umgebenden Wassers gleichgesetzt werden ($\rho_F = 1000 \text{ kg/m}^3$), und es folgt:

$$F_{\text{mag}} = \left(w_{SMV} \cdot \chi_{m,SMV} + w_{Magnetit} \cdot \frac{M_{m,s}(\text{Magnetit})}{H} - (w_{SMV} + w_{Magnetit}) \cdot \chi_{m,H_2O} \right) \cdot 1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot V_{Flocke} \cdot H \cdot \text{grad}(B)$$

Gleichung 2.4.6

Dabei ist der durch den magnetisch gesättigten Magnetit beigesteuerte Anteil zur Flockenssuszeptibilität bei moderaten Feldstärken sehr viel größer als der der Schwermetallverbindung oder der des Wassers. Vereinfachend gilt dann:

$$F_{\text{mag}} = w_{Magnetit} \cdot M_{m,s}(\text{Magnetit}) \cdot 1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot V_{Flocke} \cdot \text{grad}(B)$$

Gleichung 2.4.7

$$F_{\text{mag}} = m_{Magnetit} \cdot M_{m,s}(\text{Magnetit}) \cdot \text{grad}(B)$$

Gleichung 2.4.8

Die magnetische Kraft wird damit in erster Linie von drei Einflußfaktoren bestimmt. So hängt sie zum einen von der in der Flocke eingelagerten Magnetitmenge und zum anderen von dem im Separator erreichten Feldstärke- bzw. Flußdichtegradienten ab. Die eingelagerte Magnetitmenge wird dabei durch die Magnetitdosierung und der Flußdichtegradient von der Konstruktion des Separators bestimmt. Als letzte Einflußgröße ist die erreichbare Magnetisierung des zudosierten Magnetits bzw. allgemeiner des zudosierten ferri- bzw. ferromagnetischen Feststoffs zu nennen. Im folgenden werden daher die Einflüsse verschiedener Größen auf den letztgenannten Parameter dargelegt.

3. Magnetitsynthese durch partielle Oxidation von Eisen(II)-hydroxid („Oxidationsmethode“)

Zur Bildung von Magnetit in wässrigen Lösungen durch Oxidation wird im allgemeinen eine Eisen(II)-hydroxid-Suspension verwendet, die durch Fällung einer Eisen(II)-haltigen Lösung mit Natronlauge hergestellt wird. Die Oxidation kann dann mit Luftsauerstoff als Oxidationsmittel durchgeführt werden (vgl. Kapitel 2). Diese Vorgehensweise führt direkt zu einer Magnetitsuspension, die für das vorgestellte Magnetseparationsverfahren geeignet ist.

Im folgenden werden Experimente und daraus abgeleitete Ergebnisse vorgestellt, die weitergehende Einblicke in die Magnetitbildung unter den Einflußfaktoren Temperatur, Oxidationsgeschwindigkeit, Anionen und Schwermetallkationen liefern. Dabei konnte auf eigene Vorarbeiten zurückgegriffen werden [49,50]. Diese haben gezeigt, daß die Bildung von Magnetit nur dann erfolgt, wenn das Oxidationsmittel langsam zugeführt wird. Die benötigte „langsame“ Zugabe des Oxidationsmittels resultiert im Falle der Verwendung von Luftsauerstoff aus einem vorgelagerten Stoffübergang.

Gelöster Sauerstoff reagiert schnell mit dem Eisen(II)-hydroxid unter Bildung von Eisen(III)-oxid-Hydrat. So entsteht dieses als einziges Produkt aus sauerstoffgesättigtem Wasser, wenn die Eisen(II)-Startkonzentration unter ca. $1,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ liegt, was etwa der vierfachen Menge des gelösten Sauerstoffs entspricht [50]. Um deutlich über diesem Grenzwert zu liegen, wurde eine Eisen(II)-Startkonzentration von $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ gewählt. Eine noch höhere Konzentration hätte die Reaktions- und Filtrationszeiten ohne entscheidende Vorteile erhöht. Mit dieser Startkonzentration sind auch direkte Vergleiche mit den in [50] dargestellten Ergebnissen möglich.

3.1. Reaktionsapparatur und Reaktionsdurchführung

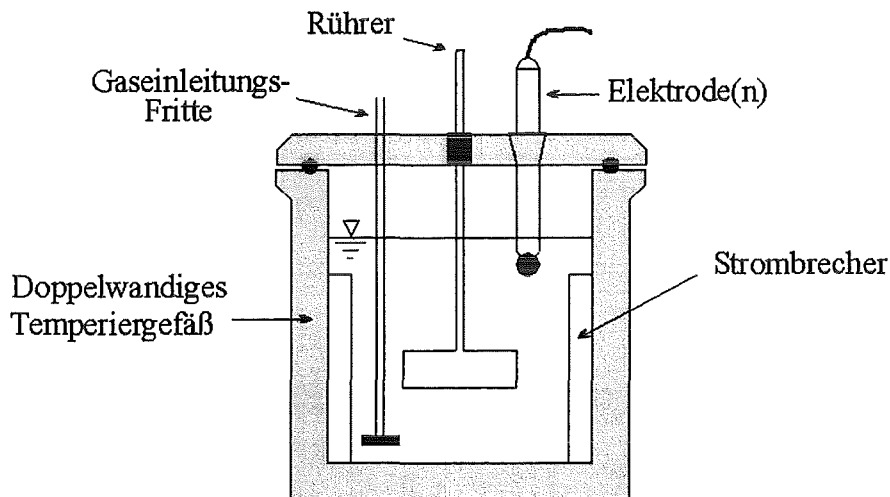
3.1.1. Apparaturen

3.1.1.1. Reaktionsapparatur

Als Reaktionsapparatur diente ein doppelwandiges Temperiergefäß, welches an den externen Wasserkreislauf eines Thermostaten angeschlossen war. Zur turbulenten Vermischung der Reaktionssuspension kam ein Blattrührer und ein Stator mit drei Strombrechern — zur Verstärkung der Turbulenzen — zum Einsatz. Die Abmessungen dieser Geräte wurden vom standardisierten *Jartest* (Flockungstest) [51] übernommen. Damit ergaben sich die in Tabelle 3.1.1 angegebenen Maße. In den Deckel der Apparatur waren Glasnormschliffe für die Aufnahme von pH-Elektrode, Sauerstoffmeßsonde und Pt-Einstabmeßkette (zur Messung des Redoxpotentials) eingearbeitet. Desweiteren waren Durchführungen für den Rührer und die Gaseinleitungsfritte vorhanden. Die Glasfritte besaß die Porengröße P2 und war 2 cm oberhalb des Reaktorbodens angeordnet. Als Gasauslaß diente eine weitere Öffnung mit Normschliff. Der schematische Aufbau der Apparatur ist in Abbildung 3.1.1 dargestellt.

Tabelle 3.1.1: Abmessungen der Reaktionsapparatur.

Innendurchmesser	150 mm
Innere Höhe	170 mm
Fassungsvolumen	2,5 L
Blattrührer (Breite/Höhe)	74 mm / 25 mm
Strombrecher (Breite/Höhe)	15 mm / 120 mm

**Abbildung 3.1.1:** Schematische Darstellung der Reaktionsapparatur

Bei den durchgeführten Batchversuchen war der zeitliche Verlauf der Meßdaten von Interesse, da aus ihm eventuell Rückschlüsse über den Ablauf der Reaktion gezogen werden konnten. Deshalb wurde mit einem A/D-Wandler (*Hewlett-Packard Data Acquisition / Control Unit 3497A*) eine automatische Meßdatenerfassung aufgebaut, die in der Lage war, die Meßdaten (pH-Wert, Sauerstoffkonzentration, Redoxpotential) in kurzen zeitlichen Abständen abzuspeichern. Im allgemeinen wurde zu Beginn des Versuchs ein Zeitintervall von 5 Sekunden zur Datenaufnahme gewählt, welche dann auf bis zu 30 Sekunden erhöht wurde, wenn keine raschen Änderungen der erfaßten Parameter mehr eintraten.

3.1.1.2. Filtrationseinheit

Der gebildete Feststoff wurde nach Reaktionsende von der wäßrigen Phase durch Filtration über einen Membranfilter (*Sartorius 0,45 µm-Cellulosenitrat*) abgetrennt, da dies zur Bestimmung des gelösten Eisens nach DIN 38406 vorgeschrieben ist [52]. Zur Filtration diente eine Druckfiltration mit Stickstoffatmosphäre, um eine weitere Oxidation des Feststoffs und des gelösten Eisens während der Filtration auszuschließen. Eine schematische Darstellung zeigt Abbildung C.3.1.1 in Anhang C.

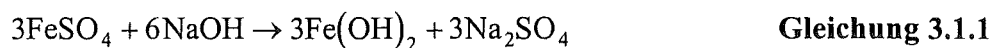
3.1.2. Wahl der Reaktionsbedingungen

3.1.2.1. Temperatur

Die Bildung von Magnetit bzw. Schwermetallferriten sollte im Temperaturbereich von Abwässern untersucht werden; die Temperierung des Reaktors erfolgte daher auf: 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 und 40 °C. Einerseits lagen damit Ergebnisse im interessanten Temperaturbereich um 15 °C vor, andererseits erlaubten die etwas höheren Temperaturen auch Rückschlüsse über die möglichen Vorteile einer externen Heizung, wie sie von *Tamura* verwendet wird [2]. In diesem Zusammenhang ist auch der Vergleich mit den Arbeiten von *Kiyama* [21] möglich, der eine Bildung von Magnetit als Hauptprodukt bei ähnlichen Versuchen erst oberhalb von 40 °C beobachtete.

3.1.2.2. pH-Bedingungen

Aus der vereinfachten Reaktionsgleichung für die Magnetitbildung (Gleichungen 3.1.1 und 3.1.2) wird deutlich, daß ein Molverhältnis $OH^- / Fe^{2+} = 2$ für den Ablauf der Reaktion günstig ist. Dies zeigen darüberhinaus auch die Arbeiten von *Kiyama* [20] und *Music et al.* [42].



Zur Untersuchung des Einflusses von Schwermetallkationen auf die Magnetit- bzw. Schwermetallferritbildung wurden bei einem Teil der Experimente entsprechende Salze in das System eingebracht. Die Anwesenheit von Schwermetall-Kationen mußte bei der Berechnung der Natronlauge Menge berücksichtigt werden, da sie mit den Eisenionen in Konkurrenz um die Hydroxidionen treten. Eine stöchiometrische Fällung, d.h. ein Molverhältnis $OH^- / (Fe^{2+} + M^{2+}) = 2$ sollte demnach auch hier die besten Bedingungen für die Magnetitbildung liefern. Dieses Molverhältnis fand deshalb in allen Versuchen Anwendung.

Zur Ausfällung der Hydroxide wurde die entsprechende Menge Natronlauge zügig zugegeben. Der Verbrauch der Hydroxidionen durch die Reaktion ist im Vergleich dazu um einiges langsamer. Dies hat den Nachteil, daß während der Reaktion keine konstanten pH-Bedingungen vorliegen, wie sie in der vorliegenden Literatur [17,19,23,26] meist verwendet wurden. Allerdings entspricht diese „Free Flow“-Variante eher der technischen Vorgehensweise bei Fällungsprozessen. Ein Vorteil ist vor allem, daß die zur Konstanthaltung des pH-Werts erforderliche Regelungstechnik entfallen kann.

3.1.2.3. Sauerstoffkonzentration

Die Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser ist stark temperaturabhängig [52]. Bei den durchgeführten Versuchen lag zu Beginn destilliertes Wasser vor, das mit der Atmosphäre annähernd im Gleichgewicht stand. Bei der anschließenden Temperierung auf die gewünschte Reaktionstemperatur wären damit unterschiedliche Sättigungszustände die Folge. Definierte

Zustände lassen sich nur erreichen, indem entweder der Sauerstoff aus dem System entfernt oder durch Einleiten von Luft die Sättigungskonzentration eingestellt wird. Letzteres hätte für die Herstellung der Eisen(II)-hydroxid-Suspension in der Art negative Auswirkungen, als damit — je nach Temperatur — unterschiedliche Mengen des Eisen(II) noch vor der Zufuhr des Luftsauerstoffs oxidiert würden und damit verschiedene Startbedingungen vorlägen. Um dies zu verhindern, wurde in allen Versuchen vor der Zugabe des Eisen(II)-sulfats der Sauerstoff aus dem Reaktor entfernt, indem man einen Stickstoffstrom durch die Gaseinleitungsfrötte zuföhrte („Strippen“). Die Oxidationsreaktion begann dann erst mit der Zufuhr von synthetischer Luft mit definierten Volumenströmen. Zum Vergleich wurde auch eine Meßreihe durchgeführt, bei der die Reaktion in sauerstoffgesättigtem Wasser stattfand.

3.1.3. Wahl des eingesetzten Eisen(II)-Salzes

Zur Herstellung der Eisen(II)-Lösung stehen drei verschiedene, kommerziell erhältliche Salze zur Verfügung: Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat, Eisen(II)-chlorid-Tetrahydrat und Mohrsches Salz ($(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$). Alle anderen erhältlichen Salze, wie z.B. Eisen(II)-sulfid oder Eisen(II)-oxalat-Dihydrat, sind aufgrund ihres kleinen Löslichkeitsprodukts für die vorgesehene Verwendung ungeeignet. Eisen(II)-chlorid-Tetrahydrat ist auch in trockenem Zustand sehr oxidationsempfindlich gegen Luftsauerstoff [16]. Das Mohrsche Salz besitzt eine höhere Luftbeständigkeit und kann bei erhöhter Temperatur getrocknet werden. Es dient deshalb auch zur Herstellung von Eisen(II)-Standardlösungen [24]. Die Verwendung von Mohrschem Salz hätte aber das Einbringen eines weiteren Kations (Ammoniumion) zur Folge. Weiterhin ist der Massenanteil des Eisens im Vergleich zu den anderen Salzen wesentlich kleiner, was zu einer höheren Sulfatkonzentration in der Lösung föhren würde.

Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat wird an Luft, wenn auch sehr langsam, durch Sauerstoff oxidiert und verliert zudem mit der Zeit sein Kristallwasser. Deshalb läßt sich dieses Salz auch nicht trocknen, da vor Erreichen eines konstanten Gewichts eine Oxidation zu Eisen(III) eintritt [16]. Es wurde deshalb geprüft, ob dieses Salz ohne Vorbehandlung (wie z.B. Trocknung) Verwendung finden kann [53]. Bestimmte Mengen wurden eingewogen, in 1000 mL destilliertem Wasser gelöst und 1:100 verdünnt. Die Konzentration an Eisen(II) konnte danach photometrisch (siehe Anhang A) bestimmt werden. Es wurde ein leicht höherer Eisen(II)-Gehalt festgestellt, als theoretisch aus der Molmasse und der Einwaage berechnet werden kann (vergleiche Abbildung C.3.1.2 in Anhang C). Dieser Mehrgehalt ist auf den Verlust von Kristallwasser zurückzuführen und föhrt zu einer scheinbaren Molmasse von 273 g mol^{-1} . Die Abweichung von der normalen Stöchiometrie beträgt ca. 1,8 %. Sie erlaubt einen Einsatz dieses Salzes ohne Vorbehandlung.

Ausschlaggebend für die Wahl von Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat war darüberhinaus der Umstand, daß dieses Salz auch heute noch als Nebenprodukt bei der Titandioxid(TiO_2)-Herstellung aus Ilmenit ($FeTiO_3$) als sogenanntes Grünsalz anfällt. Pro Tonne Titandioxid entstehen beim „Sulfat-Verfahren“ ca. 4 Tonnen Grünsalz [54]. Es ist damit für den beabsichtigten technischen Einsatz in großen Mengen zu einem günstigen Preis verfügbar.

3.1.4. Reaktionsdurchführung

Der Ablauf der Experimente zur Magnetit- bzw. Ferritbildung im absatzweise betriebenen Rührkesselreaktor ist im folgenden tabellarisch aufgeführt:

- Einfüllen von 2,5 L destilliertem Wasser in die Reaktionsapparatur und Einschalten des Blattrührers (Rührgeschwindigkeit: 100 U \cdot min $^{-1}$).
- Temperieren auf die gewünschte Temperatur (zwischen 5 und 40 °C).
- Austreiben des gelösten Sauerstoffs mit einem Stickstoffstrom (*Messer Griesheim*; Reinheit 4.6; 30 L \cdot h $^{-1}$), bis eine Sauerstoffkonzentration von 0,0 mg \cdot L $^{-1}$ erreicht wird.
- Abnehmen von ca. 50 mL des thermostatisierten, weitgehend sauerstofffreien Wassers.
- Starten der Meßdatenerfassung (t = 0 min).
- Einfüllen von 3,475 g Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) z.A. (*Merck*) durch den Gasauslaß des Rührkesselreaktors; die Eisen(II)-Konzentration im Reaktionsgefäß beträgt dann 5 mmol \cdot L $^{-1}$.
- Einfüllen von unterschiedlichen Mengen an Metallionen oder Anionen mit geeigneten Salzen (siehe Anmerkung).
- Spülen der Wägegefäße mit dem zuvor aus dem Reaktor entnommenen Wasser.
- Zugabe der zur Bildung von Eisen(II)-hydroxid und Metallhydroxid erforderlichen Menge an Natronlauge (c(*NaOH*) = 1 mol \cdot L $^{-1}$, Titer = 1.000; *Merck*) mit einer Bürette durch den Gasauslaß nach t = 6 min.
- Stoppen der Stickstoffzufuhr.
- Einbringen von synthetischer Luft (*Messer Griesheim*; 20 % O_2 / 80 % N_2) mit definiertem Volumenstrom (zwischen 10 und 50 L \cdot h $^{-1}$) über die Gaseinleitungsfritte nach t = 12 min.
- Nach Reaktionsabschluß (t = 120 min) wird die entstandene Suspension über die Druckfiltration abfiltriert.
- Waschen des Filterkuchens mit 0,5 L destilliertem Wasser.
- Trocknung des gewonnenen Feststoffs im Vakuum über Phosphorpentoxid in einem Exsikkator.

Anmerkungen:

- 1.) Die durch das Volumen der Natronlauge verursachte Verdünnung der Lösung wurde ebenso vernachlässigt wie der Verlust an dest. Wasser bei der Spülung der Wägegefäße.
- 2.) Eine Trocknung des Feststoffs bei erhöhten Temperaturen in einem Ofen wurde nicht angewandt, da hierbei eine Weiteroxidation bzw. Umwandlung des primär gebildeten Feststoffs nicht auszuschließen ist.
- 3.) Die Anwesenheit von Metallionen (M^{2+}) wird bei der Bemessung des Volumens der Natronlauge berücksichtigt. Die zur Ausfällung der Hydroxide nötige Menge wird dazu stöchiometrisch berechnet:

$$n(OH^-) = 2 \cdot n(Fe^{2+}) + 2 \cdot n(M^{2+}) \quad \text{Gleichung 3.1.3}$$

- 4.) Folgende Salze der Metallionen bzw. Anionen wurden eingesetzt: Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), Cadmiumsulfat-Hydrat ($3CdSO_4 \cdot 8H_2O$), Natriumhydrogencarbonat ($NaHCO_3$), Natriumdihydrogenphosphat-Monohydrat ($NaH_2PO_4 \cdot H_2O$). Alle Chemikalien stammten von der Firma *Merck* und hatten die Reinheit „z.A.“.

3.2. Ergebnisse der Oxidation von reinen Eisen(II)-hydroxid-Suspensionen

3.2.1. Farbe der Reaktionsprodukte und naßchemische Meßgrößen

3.2.1.1. Farbe der Reaktionsprodukte

Die Ausfällung von Eisen(II)-hydroxid führt unmittelbar zu grünlich-weißen Flocken. Die leicht grünliche Färbung wird dabei von Eisen(III) im Eisen(II)-hydroxid verursacht. Das Eisen(III) liegt zum einen als Verunreinigung im Eisen(II)-sulfat vor und wird zum anderen durch Oxidation aus Eisen(II) gebildet. Diese Oxidation konnte im verwendeten „offenen“ Reaktor nicht gänzlich ausgeschlossen werden, weil aus ihm der Sauerstoff nicht völlig entfernt werden konnte. Dies hatte für die Interpretation der Experimente aber keine negativen Auswirkungen, weil nur ein sehr geringer Teil (maximal 0,1 %) des Eisen(II) oxidiert wurde. Dieser Wert ergibt sich aus der Meßgrenze des verwendeten Sauerstoffsensors ($0,05 \text{ mgL}^{-1}$) und der Eisen(II)-Konzentration von 5 mmolL^{-1} ($= 279,3 \text{ mgL}^{-1}$); der Eisen(III)-Gehalt im Eisen(II)-sulfat ist dagegen vernachlässigbar.

Bei der anschließenden Oxidation mit Luft änderte sich die Farbe der Flocken über dunkelgrün nach schwarz bzw. braun. Dabei konnte ein Zusammenhang zwischen der Reaktionstemperatur und der Farbe beobachtet werden: Das Reaktionsprodukt bei $5 \text{ }^\circ\text{C}$ war erdbraun; mit steigender Bildungstemperatur zeigte der Feststoff eine zunehmend dunklere Farbe und war bei $40 \text{ }^\circ\text{C}$ tiefschwarz. Dies zeigte schon rein visuell an, daß je nach Temperatur unterschiedliche Festkörper(gemische) gebildet wurden.

3.2.1.2. Sauerstoffkonzentration

a) Zeitlicher Verlauf der Sauerstoffkonzentration in der Reaktionssuspension

Zu Beginn wurde ein Stickstoff-Gasstrom durch die Apparatur geleitet und Eisen(II)-sulfat gelöst. Startpunkt der Versuche war daher eine weitgehend sauerstofffreie Eisen(II)-sulfat-Lösung. Zum Zeitpunkt $t = 6 \text{ min}$ wird Eisen(II)-hydroxid ausgefällt. Erst zum Zeitpunkt $t = 12 \text{ min}$ wird der Reaktionssuspension Luft und damit das Oxidationsmittel Sauerstoff zugeführt (in Abbildung 3.2.1 mit einer gepunkteten, senkrechten Linie gekennzeichnet).

Während der nun folgenden Oxidationsreaktion kann kein gelöster Sauerstoff in der flüssigen Phase gemessen werden (Abbildung 3.2.1). Dies bedeutet, daß der Stofftransport des Sauerstoffs vom Gas in die flüssige Phase langsamer ist als die chemische Reaktion. Während noch Eisen(II)-hydroxid vorhanden ist, wird der gesamte, über die Phasengrenzfläche Luft / Wasser nachgelieferte Sauerstoff in deren Nähe aufgebraucht. Untersuchungen von Sung [23] und eigenen Vorarbeiten [50] konnten belegen, daß es sich tatsächlich um eine stofftransportlimitierte Reaktion handelt.

Das Eisen(II)-hydroxid wird im weiteren Verlauf der Reaktion verbraucht. Der zeitliche Umsatz der chemischen Reaktion wird daher gegenüber dem Stofftransport kleiner, und die Sauerstoffkonzentration in der Suspension steigt an. Dadurch bedingt wird die treibende Kraft des Stofftransports — der Konzentrationsgradient an der Phasengrenze — ständig kleiner. Der Stoffstrom nimmt daher ab, bis er ganz zum Erliegen kommt, wenn die Gleichgewichts-

konzentration erreicht wird. Ab diesem Zeitpunkt ist in der Suspension eine zeitlich konstante Sauerstoffkonzentration zu messen, welche das Reaktionsende anzeigt (Abbildung 3.2.1). Die jeweils erreichten Endkonzentrationen zeigen die bekannte Temperaturabhängigkeit der Sauerstofflöslichkeit in Wasser (Abbildung C.3.2.2 im Anhang C).

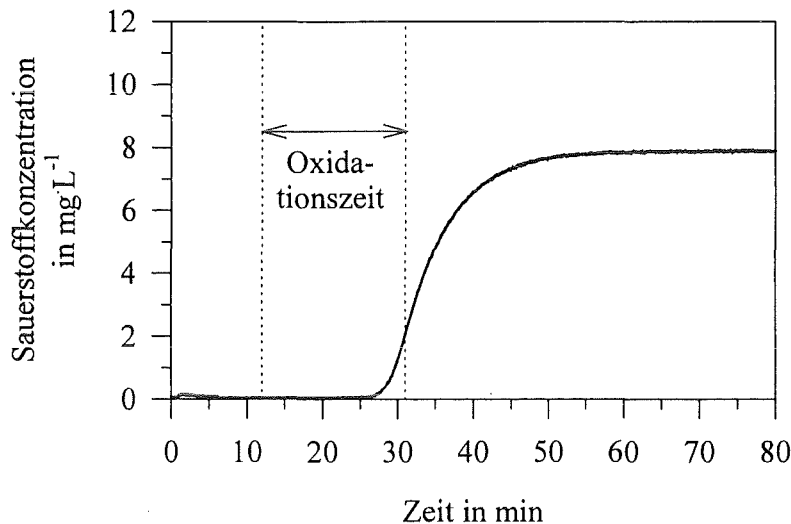


Abbildung 3.2.1: Verlauf der Sauerstoffkonzentration in der Suspension. Reaktionstemperatur: 20 °C, Luftvolumenstrom: 30 L·h⁻¹, Durch vertikale Linien ist der Beginn (t = 12 min) und das Ende der Reaktion, das durch den Wendepunkt der Kurve festgelegt werden kann, dargestellt.

b) Bestimmung des O₂-Stoffstroms durch die Phasengrenzfläche (ohne Reaktion)

Die Stoffübertragung kann im vorliegenden Fall nach *Schlünder* [55] mit der Zweifilmtheorie beschrieben werden. Da Diffusionskoeffizienten in Gasen sehr viel größer sind als in Flüssigkeiten, kann man annehmen, daß der Widerstand des Stofftransports nur in der flüssigkeitsseitigen *Prandtl*-Grenzschicht liegt und an der Phasengrenzfläche die Gleichgewichtsbeziehung nach *Henry* Gültigkeit besitzt [56]. Unter der Annahme, daß der Sauerstoffpartialdruck in der Gasblase konstant bleibt, kann die Stoffmenge des Sauerstoffs, die durch die Phasengrenze tritt, mit der linearen Gleichung 3.2.1 beschrieben werden. (Ob diese Annahme zulässig ist, wird am Ende des Abschnitts überprüft.)

$$\dot{m} = \beta \cdot A \cdot (c_{n.}^* - c_{n.}) \quad \text{Gleichung 3.2.1}$$

(Dabei bedeuten: \dot{m} = Stoffstrom in mg·min⁻¹, β = Stoffübergangskoeffizient in dm·min⁻¹, A = Phasengrenzfläche in dm², $c_{n.}^*$ = Gleichgewichtskonzentration an der Phasengrenzfläche in mg·L⁻¹, $c_{n.}$ = Konzentration in der turbulent vermischten, flüssigen Phase in mg·L⁻¹)

Während der Reaktion ist kein Sauerstoff in der Reaktionssuspension meßbar und die Konzentration $c_{n.} = 0$. Gleichung 3.2.1 vereinfacht sich damit zu:

$$\dot{m} = \beta \cdot A \cdot c_{n.}^* \quad \text{Gleichung 3.2.2}$$

Die Größe des Stoffübergangskoeffizienten β hängt von den Strömungsverhältnissen um die Gasblase und verschiedenen Stoffdaten ab. Der Zusammenhang erschließt sich über die dimensionslosen Kennzahlen Sherwood Sh , Schmidt Sc und Reynolds Re . Wegen der Analogie von Wärme- und Stoffübergang können die von *Gnielinski* im VDI-Wärmeatlas [57] angegebenen Gleichungen für die umströmte Kugel übernommen werden. Damit wäre ein Zugang zum Stoffübergangskoeffizienten möglich. Allerdings sind die relative Strömungsgeschwindigkeit und der Blasendurchmesser im vorliegenden Fall unbekannt. Die Größe der Phasengrenzfläche A im Reaktor ist ebenfalls nicht bekannt. Der Stoffstrom bzw. der Sauerstoffeintrag in die Reaktionsapparatur muß daher experimentell bestimmt werden. Dazu wurde die instationäre Methode [58] angewandt, die in Anhang A näher beschrieben ist.

Ein steigender Luftvolumenstrom erhöht die Gasblasenzahl im Reaktor. Wenn die Gasblasen die gleiche Größe behalten, sollte die Phasengrenzfläche und damit auch der Stoffeintrag linear mit dem Luftvolumenstrom steigen. Die Auftragung des Sauerstoffeintrags gegen den im Schwebekörper-Durchflußmesser gemessenen Luftvolumenstrom zeigt einen nichtlinearen Zusammenhang (Abbildung 3.2.2).

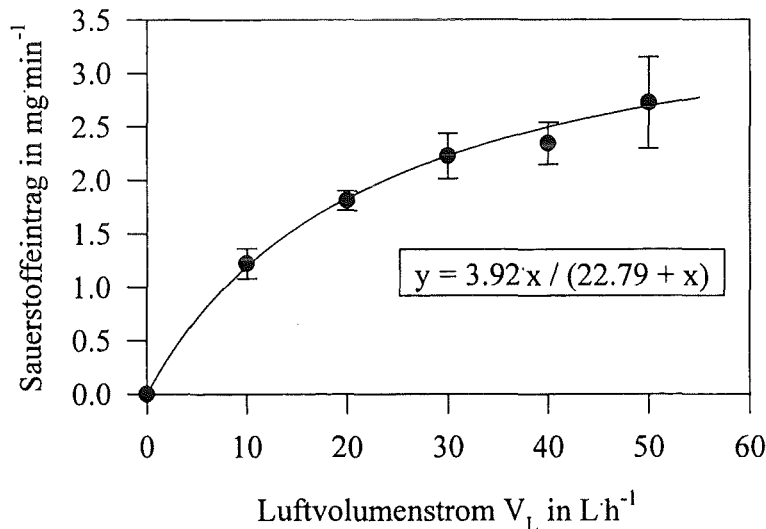


Abbildung 3.2.2: Sauerstoffeintrag in den Reaktor in Abhängigkeit vom gewählten Luftvolumenstrom V_L .

Mit Hilfe der Ausgleichskurve kann der Sauerstoffeintrag aus dem Luftvolumenstrom V_L (in $L h^{-1}$) ermittelt werden. Die mathematische Beziehung, die die dimensionslosen Werte miteinander verknüpft (Zahlenwertgleichung), lautet:

$$\dot{m}(O_2) = \frac{3,92 \cdot V_L}{22,79 + V_L} \quad \text{Gleichung 3.2.3}$$

(Dabei bedeuten: $\dot{m}(O_2)$ = Sauerstoffeintrag in den Reaktor in $mg min^{-1}$, V_L = Luftvolumenstrom in $L h^{-1}$.)

Ursache des beobachteten, nichtlinearen Zusammenhangs ist vor allem die Tatsache, daß es bei der verwendeten Gaseinleitungsfrötte der Porengröße P2 bei höheren Volumenströmen zum Zusammenschmelzen von Gasblasen zu Gasfäden kommt, was auch rein visuell beobachtet werden kann. Damit führt ein größerer Luftvolumenstrom nicht zu einer direkt proportionalen Zunahme der Phasengrenzfläche, wie es bei unveränderter Blasengröße zu erwarten wäre.

Bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen muß mit verschiedenen Sauerstoffeinträgen gerechnet werden, da verschiedene Einflußfaktoren bestehen:

- Die Gleichgewichtskonzentration c^*_n von Sauerstoff in Wasser nimmt mit steigender Temperatur ab.
- Die Viskosität des Wassers nimmt mit steigender Temperatur ab, wodurch die relative Strömungsgeschwindigkeit der Gasblase im Wasser wegen der verminderten Reibung ansteigt. Die Aufenthaltszeit der Gasblase im Reaktor nimmt daher ebenfalls ab.
- Die *Prandl*-Grenzschicht wird durch die sinkende Viskosität verkleinert und der Stoffübergangskoeffizient β vergrößert.
- Der Diffusionskoeffizient D von Sauerstoff in Wasser nimmt mit steigender Temperatur zu.

Eine Temperaturabhängigkeit des Sauerstoffeintrags in den Reaktor konnte im vorliegenden Fall im Rahmen der Meßgenauigkeit jedoch nicht festgestellt werden (vergleiche Tabelle C.3.2.1 in Anhang C). Die oben genannten Effekte scheinen sich bei dem betrachteten Reaktor etwa aufzuheben. Für alle Temperaturen kann daher mit Gleichung 3.2.3 gearbeitet werden. (Überdies liegen dieser Gleichung die Mittelwerte aller Messungen bei verschiedenen Temperaturen zugrunde.)

Aus dem Stoffeintrag kann nun berechnet werden, wieviel des Sauerstoffs verbraucht wird, der über den Luftvolumenstrom dem Reaktor zugeführt wird. Aus Gleichung 3.2.3 errechnet sich ein Sauerstoffeintrag von $2,23 \text{ mg min}^{-1}$ ($= 0,07 \text{ mmol min}^{-1}$) bei einem Luftvolumenstrom von 30 L h^{-1} . Mit dem Molvolumen eines Gases von $22,4 \text{ L mol}^{-1}$ und dem Sauerstoffanteil von 20 % in der synthetischen Luft kann die zugeführte Sauerstoffmenge zu $4,46 \text{ mmol min}^{-1}$ errechnet werden. Es treten folglich nur ca. 1,6 % des gasförmig zugeführten Sauerstoffs durch die Phasengrenzfläche. Der Sauerstoffpartialdruck in den Gasblasen kann damit als nahezu konstant angesehen werden. (Die Voraussetzung für Gleichung 3.2.1 ist damit erfüllt.)

c) Umgesetzte Eisen(II)-Menge

Da der zeitliche Umsatz der chemischen Reaktion in ihrem Verlauf aufgrund der abnehmenden Eisen(II)-Menge immer kleiner wird, kann man das Reaktionsende nicht exakt erfassen. Um die einzelnen Versuche besser vergleichen zu können, wurde der Wendepunkt der Kurve des zeitlichen Verlaufs der Sauerstoffkonzentration als Bezugspunkt verwendet. Dieser ist in Abbildung 3.2.1 ebenfalls durch eine gepunktete, senkrechte Linie gekennzeichnet. Als „Oxidationszeit“ wird im folgenden die Zeit zwischen Beginn der Reaktion bei $t = 12 \text{ min}$ und diesem Wendepunkt bezeichnet. Tabelle 3.2.1 gibt einen Überblick über die Oxidationszeiten bei den verschiedenen Reaktionen.

Tabelle 3.2.1: Oxidationszeiten und darin umgesetzte Eisen(II)-Menge bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen und Luftvolumenströmen V_L (in $L \cdot h^{-1}$).

Reaktions- temperatur in °C	Oxidationszeit t in min			Umgesetzte Eisen(II)-Menge in %		
	$V_L = 10$	$V_L = 30$	$V_L = 50$	$V_L = 10$	$V_L = 30$	$V_L = 50$
5	48	30	20	74	87	70
10	47	29	20	73	85	70
15	37	19	18	57	55	64
20	38	19	16	59	55	56
25	36	18	14	56	52	49
30	32	16	14	49	47	49
35	–	16	14	–	47	49
40	33	15	14	51	43	49

Mit den experimentell bestimmten Sauerstoffeinträgen in den Reaktor bei den gewählten Luftvolumenströmen können die Molzahlen $n(Fe^{2+})$ bestimmt werden, die während der „Oxidationszeit“ umgesetzt wurden. Dazu muß der Sauerstoffeintrag mit dem Stöchiometriefaktor und der Oxidationszeit t multipliziert werden:

$$n(Fe^{2+}) = \dot{m}(O_2) \cdot \frac{2}{16 \text{ mg} \cdot \text{mmol}^{-1}} \cdot t \quad \text{Gleichung 3.2.4}$$

Zu berücksichtigen ist allerdings, daß der Stoffübergang beschleunigt wird, wenn ein Teil des Sauerstoffs bereits in der *Prandtl*-Grenzschicht verbraucht wird [55]. Mit diesem — eigentlich nur bei Reaktionen in homogener Phase beobachteten — Effekt muß auch hier gerechnet werden, da die Magnetitpartikel sogar gegenüber der Schichtdicke der *Prandtl*-Grenzschicht sehr klein sind und damit auch innerhalb dieser viskosen Unterschicht vorliegen können [56]. (Über die Partikelgröße wird im folgenden noch berichtet.) Der Verstärkungsfaktor E gibt den Zusammenhang zwischen Stoffübergang mit und ohne chemische Reaktion [56] an:

$$E = \frac{\dot{m}(O_2)_{\text{mit Reaktion}}}{\dot{m}(O_2)_{\text{ohne Reaktion}}} \quad \text{Gleichung 3.2.5}$$

In eigenen Vorarbeiten [49] wurde er für die betrachtete Reaktion zu $E \approx 1,3$ bestimmt. Zur Ermittlung des Eisenumsatzes aus dem Sauerstoffeintrag bei ablaufender Reaktion muß der ohne chemische Reaktion experimentell bestimmte Sauerstoffeintrag mit dem Verstärkungsfaktor multipliziert werden. Bezogen auf die Startmolmenge von 12,5 mmol Eisen(II)-sulfat kann dann die umgesetzte Eisenmenge in % errechnet werden. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 3.2.1. Bei einer stöchiometrischen Magnetitbildung müßte der Eisen(II)-Umsatz 66,7 % betragen. Erreicht wurden zwischen ca. 50 und 70 %. Auffällig dabei ist, daß bei Reaktionstemperaturen unter 15 °C mehr Eisen(II) oxidiert wird, als zur Bildung von Magnetit nötig ist. In der Tat zeigen die festkörperanalytischen Verfahren, die im folgenden dargestellt sind, daß bei diesen Temperaturen kein Magnetit gebildet wurde.

In den anderen Fällen scheint bis zum Reaktionsende nicht genügend Eisen(II) oxidiert worden zu sein. Hier muß allerdings darauf verwiesen werden, daß sich die Angabe der „Oxidationszeit“ auf den gewählten Bezugspunkt (Wendepunkt in der Kurve des zeitlichen Verlaufs der Sauerstoffkonzentration) stützt und die Reaktion zu dieser Zeit noch nicht vollständig beendet ist. Unter diesem Gesichtspunkt lassen sich die Umsatzraten um ca. 50 % mit der Magnetitbildung in Einklang bringen.

3.2.1.3. pH-Wert

Der Fortschritt der Reaktion konnte anhand des kontinuierlich erfaßten pH-Werts gut verfolgt werden, da sich dessen zeitlicher Verlauf (Abbildung 3.2.3) sehr leicht mit der Reaktion korrelieren läßt:

a) Reaktionsbeginn

Der pH-Wert stellt sich nach Zugabe des sauer reagierenden Eisen(II)-sulfats auf einen Wert knapp über $\text{pH} = 4$ ein. Durch Zufuhr der Natronlauge steigt er bei $t = 6$ min schlagartig an. Mit Beginn der Luftzuführung ist eine weitere geringfügige Erhöhung festzustellen. Dieser Effekt ist aber durch die verwendete Elektrode bedingt, deren Meßwert von der Sauerstoffkonzentration in der Lösung beeinflusst wird. Die molaren Mengen an Eisen(II)-sulfat und Natronlauge waren so berechnet, daß eine stöchiometrische Fällung erfolgt. Damit sollte eine gesättigte Eisen(II)-hydroxid-Suspension entstehen. Die Hydroxidionen-Aktivität einer solchen Suspension läßt sich aus dem Löslichkeitsprodukt berechnen:

$$\{\text{OH}^-\} = \sqrt[3]{2 \cdot K_L} = \sqrt[3]{2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^3 \text{L}^{-3}} \approx 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{Gleichung 3.2.6}$$

Dieser Aktivität entspricht ein pH-Wert von $\text{pH} = 9,5$. Der gemessene Wert beträgt dagegen z.B. für den in Abbildung 3.2.3 gezeigten Reaktionsverlauf $\text{pH} = 10,3$. Da das benutzte Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat durch seinen Kristallwasserverlust einen Eisenüberschuß bewirkt, wären eigentlich pH-Werte unterhalb von $\text{pH} = 9,5$ zu erwarten.

Eine mögliche Erklärung kann nur unter Berücksichtigung der Anwesenheit von Sulfationen erfolgen. Das entstehende Eisen(II) / Eisen(III)-Mischhydroxid ist in der Lage Sulfationen einzuschließen. Diese „Mitfällung“ könnte dabei im Sinne eines Ionenaustausches unter Freisetzung von Hydroxidionen verlaufen. Eine weitergehende Diskussion wird in Zusammenhang mit den pH-Werten geführt, die am Ende der Reaktion gemessen wurden (Abschnitt 3.2.1.3b).

Solange ein Eisen(II)-hydroxid-Festkörper vorliegt, behält der pH-Wert seinen hohen Zahlenwert, da die durch die Magnetitbildung verbrauchten Eisen- und Hydroxidionen ständig durch sich auflösendes Eisen(II)-hydroxid nachgeliefert werden können.

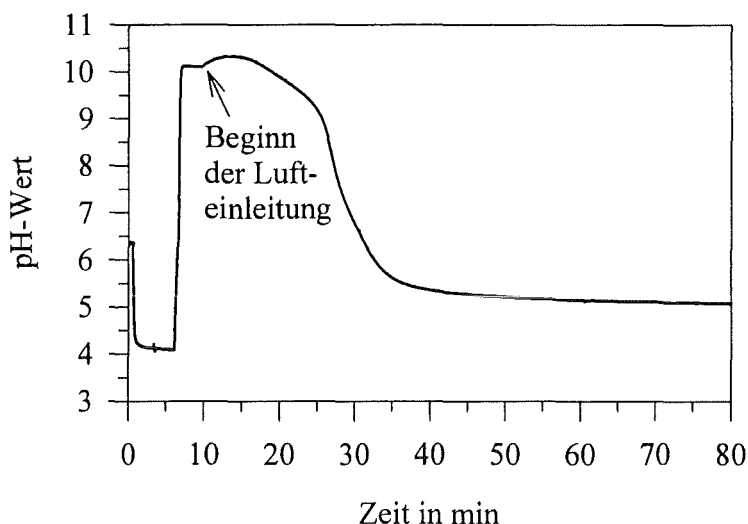
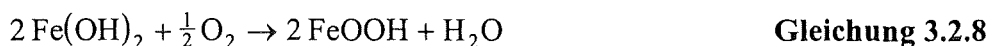


Abbildung 3.2.3: Verlauf des pH-Werts in der Suspension. Reaktionstemperatur: 20 °C, Luftvolumenstrom: 30 L·h⁻¹.

b) Reaktionsende

Am Ende der Reaktion ist der Eisen(II)-hydroxid-Festkörper fast vollständig aufgebraucht und der pH-Wert sinkt ab. Danach ändert er sich im weiteren Verlauf nicht mehr; das Reaktionsende ist nach ca. 45 min erreicht. Die beobachteten pH_{End} -Werte zeigen dabei eine Abhängigkeit von der gewählten Reaktionstemperatur (Abbildung 3.2.4). Sie fallen mit steigender Reaktionstemperatur ab. Unterhalb von ca. 15 °C ist dieser Abfall deutlich erkennbar; darüber ist er nicht mehr so ausgeprägt. Da in allen Experimenten gleiche Mengen Natronlauge und Eisen(II)-sulfat zugesetzt wurden, muß dies in irgendeiner Weise durch die Reaktionsprodukte bedingt sein. Bei der Reaktion können neben Magnetit auch Eisen(III)-oxid-Hydrat oder Eisen(III)-oxidhydroxide gebildet werden. Die Reaktionsgleichungen können bei genau stöchiometrischer Zugabe von Eisen(II)- und Hydroxidionen wie folgt formuliert werden:



Die möglichen Reaktionsprodukte Ferrihydrit, Goethit oder Lepidokrokit sind in Gleichung 3.2.8 vereinfachend alle durch die Summenformel FeOOH repräsentiert.

Die entstehenden Festkörper besitzen unterschiedliche Löslichkeiten. Ist im Reaktionsprodukt bei tiefen Reaktionstemperaturen mehr Eisen(III)-oxid-Hydrat enthalten, so könnte dieses für den beobachteten Effekt verantwortlich sein. In diesem Fall müßten Eisen(III)-Ionen im Filtrat nachweisbar sein. Unter der Annahme einer stöchiometrischen Ausfällung müßten pro Mol Eisen(III)-Ionen — je nach Speziation des Eisen(III) in der Lösung — 3 mol Hydroxidionen in Lösung gehen. Um den pH-Wert dabei z.B. von 5 auf 7 zu erhöhen, müßte eine Eisen(III)-Ionenkonzentration von mehr als 0,18 mg·L⁻¹ in der Lösung vorhanden sein. Dies kann nur bei einer leicht löslichen Eisen(III)-hydroxidphase der Fall sein.

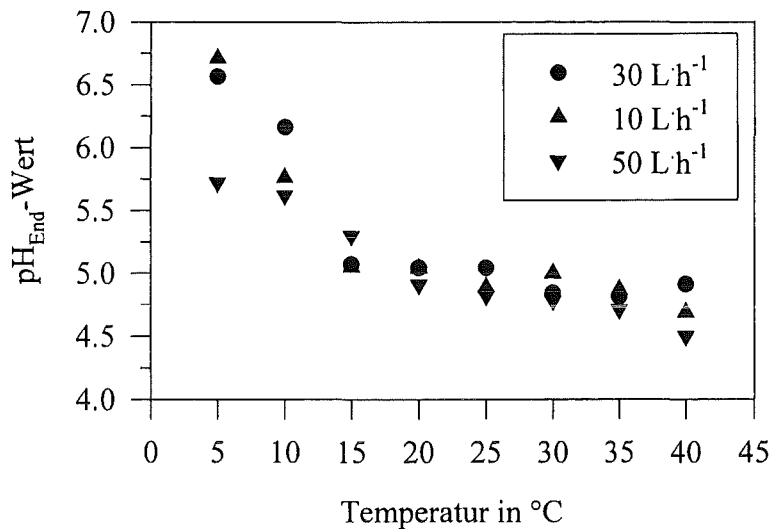
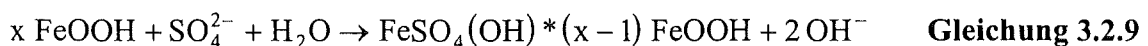


Abbildung 3.2.4: pH-Wert am Ende der Reaktion ($t = 120 \text{ min}$) in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur bei unterschiedlichen Luftvolumenströmen.

Bei den photometrischen Bestimmungen der Eisenkonzentration im Filtrat konnte in der Regel nur gelöstes Eisen(II) nachgewiesen werden. Bei $\text{pH}_{\text{End}} \geq 6$ war die Konzentration des gelösten Eisens kleiner als die Bestimmungsgrenze von $0,01 \text{ mgL}^{-1}$ (vergleiche Abbildung C.3.2.1 in Anhang C). Dies zeigt, daß der pH_{End} -Wert nicht durch die Löslichkeit einer Eisen(III)-Phase bedingt sein kann. Damit stellt sich die Frage, worin die Ursache für die beobachteten, hohen pH-Werte bei tiefen Bildungstemperaturen liegt.

Eine Möglichkeit zur Erklärung ist die Annahme einer „Mitfällung“ von Sulfationen, d.h. der Bildung von basischen Eisen(III)-sulfaten. Aus Gründen der Elektroneutralität im Gitter des Festkörpers müssen dabei pro Mol „mitgefällten“ Sulfationen zwei Mol Hydroxidionen im Sinne eines Ionenaustausches (Gleichung 3.2.9) freigesetzt werden, die dann den hohen pH-Wert erzeugen.



Die Bildung von basischen Sulfaten erfolgt dann bevorzugt, wenn viel Eisen(III)-oxid-Hydrat gebildet wird, da dieses — im Gegensatz zu den kompakten, kristallinen Magnetitpartikeln — voluminös und mit einer großen Oberfläche, sowie austauschbaren Hydroxidgruppen ausfällt. Wie im folgenden noch ausgeführt wird, bilden sich solche amorphen Phasen vor allem bei Reaktionstemperaturen unterhalb $15 \text{ }^\circ\text{C}$.

Da der Umfang der Einbindung der Sulfationen auch von deren Konzentration in der Lösung abhängen muß, wurde ein Experiment bei $5 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt, bei dem neben 5 mmolL^{-1} Eisen(II)-sulfat auch 5 mmolL^{-1} Natriumsulfat (Na_2SO_4) z.A. (Merck) vorgelegt wurden. Der pH-Wert nach Reaktionsende betrug bei diesem Experiment $\text{pH} = 8,0$, d.h. deutlich über dem des entsprechenden Versuchs ohne Natriumsulfat, bei dem ein pH-Wert von $\text{pH} = 6,7$ erreicht worden war. Bei einem entsprechenden Vergleichsversuch, der so ausgeführt wurde, daß Magnetit das Hauptprodukt darstellt ($25 \text{ }^\circ\text{C}$), konnte trotz Zusatz von Natriumsulfat dagegen keine Erhöhung des pH_{End} -Werts festgestellt werden. Dies zeigt, daß die Annahme einer

„Mitfällung“ von Sulfationen an dem amorphen Eisen(III)-oxid-Hydrat als Erklärung für die hohen pH-Werte begründet ist. Dies wird auch durch die thermogravimetrischen Untersuchungen bestätigt, was im folgenden noch näher ausgeführt wird.

Auch der zeitliche Verlauf des Redoxpotentials in der Suspension wurde verfolgt. Er zeigte einen dem pH-Wert analogen, aber gespiegelten Verlauf (vergleiche Abbildung C.3.2.3 in Anhang C). Eine Interpretation findet sich in eigenen Vorarbeiten [50].

3.2.2. Identifikation der Reaktionsprodukte mit festkörperanalytischen Verfahren

Um die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte aufzuklären, können verschiedene festkörperanalytische Verfahren angewendet werden. Dabei liefert eine dieser Methoden allein meist keine eindeutigen Ergebnisse. Die Identifikation der Reaktionsprodukte erfolgte daher standardmäßig mit der Röntgendiffraktometrie und der IR-Spektroskopie. Beide Verfahren ergänzen sich gut, da mit der Röntgendiffraktometrie direkte Aussagen über die Kristallsymmetrie möglich sind, und andererseits die IR-Spektroskopie zum Teil einen Nachweis röntgenamorpher Produkte erlaubt, bei denen die geordneten Bereiche kleiner sind. Zur direkten Feststellung der Kristallform und -größe konnte die Transmissions-Elektronenmikroskopie angewandt werden. Weitergehende Interpretationshilfen zu speziellen Fragen konnten mit der Thermogravimetrie/Differentialthermoanalyse und der Mößbauer-Spektroskopie erbracht werden. Der Eisen(II)-Anteil schließlich wurde durch einen geeigneten Aufschluß mit nachfolgender naßchemischer Untersuchung bestimmt.

3.2.2.1. IR-Spektroskopie

Die Eisenoxide und -oxidhydroxide besitzen aufgrund ihrer unterschiedlichen Gitterstruktur verschiedene Schwingungsmoden, wovon einige IR-aktiv sind. Der hierbei vor allem interessante Wellenzahlbereich liegt unterhalb von 1500 cm^{-1} . Eine Begrenzung nach unten, d.h. in den fernen IR-Bereich (FIR), ist meist durch die Geräteparameter vorgegeben. Bei dem zur Verfügung stehenden Gerät konnte bis 400 cm^{-1} gemessen werden (siehe Anhang A). In den Spektren erschienen nur wenige Banden (Abbildung 3.2.5). Es waren dies die von Magnetit bei 580 cm^{-1} (Literaturwert: 570 cm^{-1} [59]), Goethit bei 890 und 795 cm^{-1} (entspricht Literaturwerten [60]), Sulfat bei 1100 cm^{-1} (entspricht Literaturwert [23,26]) und die Wasserbande bei 1630 cm^{-1} (Literaturwert: $1640 - 1650\text{ cm}^{-1}$ [42]).

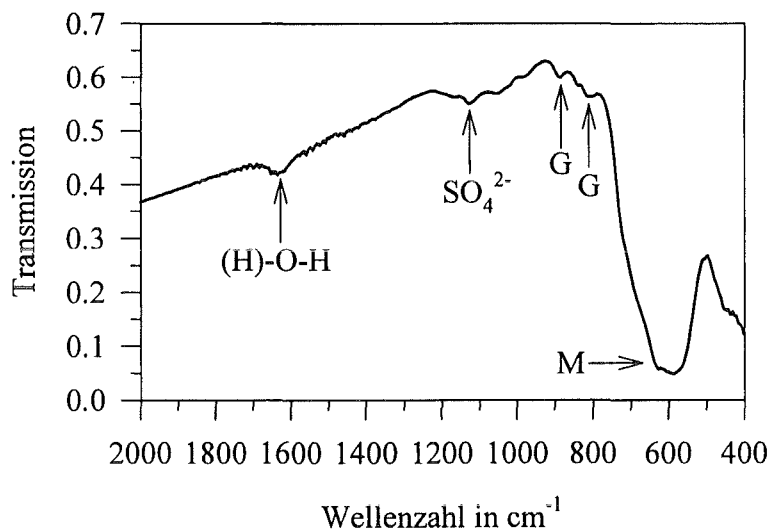


Abbildung 3.2.5: IR-Transmissions-Spektren eines Reaktionsprodukts. Reaktionstemperatur: 25 °C, Luftvolumenstrom: 30 L·h⁻¹. „M“ bezeichnet die Ferritbande, „G“ bezeichnet die Goethitbande.

Die Zuordnung der schwachen Sulfatbande steht mit den Interpretationen der thermogravimetrischen Untersuchungen im Einklang (Abschnitt 3.2.2.4). Die Magnetitbande ist charakteristisch für die Gitteranordnung in einem Ferrit; sie tritt deshalb auch bei (fehlgeordnetem) Maghemit auf. Eine Unterscheidung beider Stoffe ist mit Hilfe der IR-Spektroskopie nicht mit Sicherheit möglich.

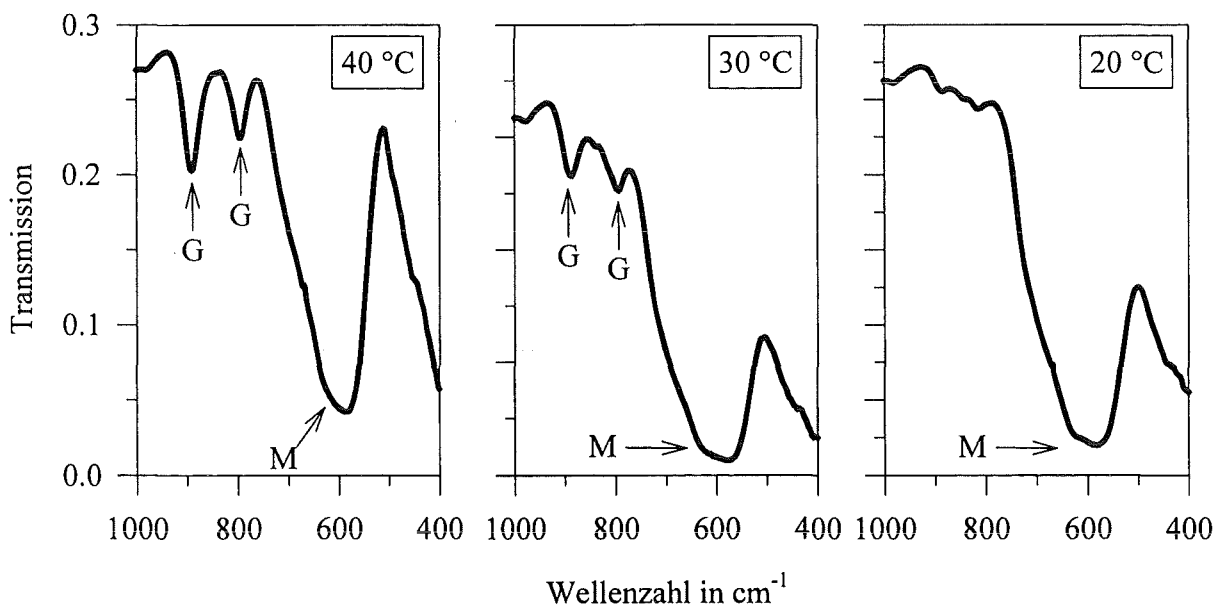


Abbildung 3.2.6: IR-Transmissions-Spektren der Reaktionsprodukte, die sich bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen gebildet haben. Luftvolumenstrom: 30 L·h⁻¹. „M“ bezeichnet die Ferritbande, „G“ bezeichnet die Goethitbande.

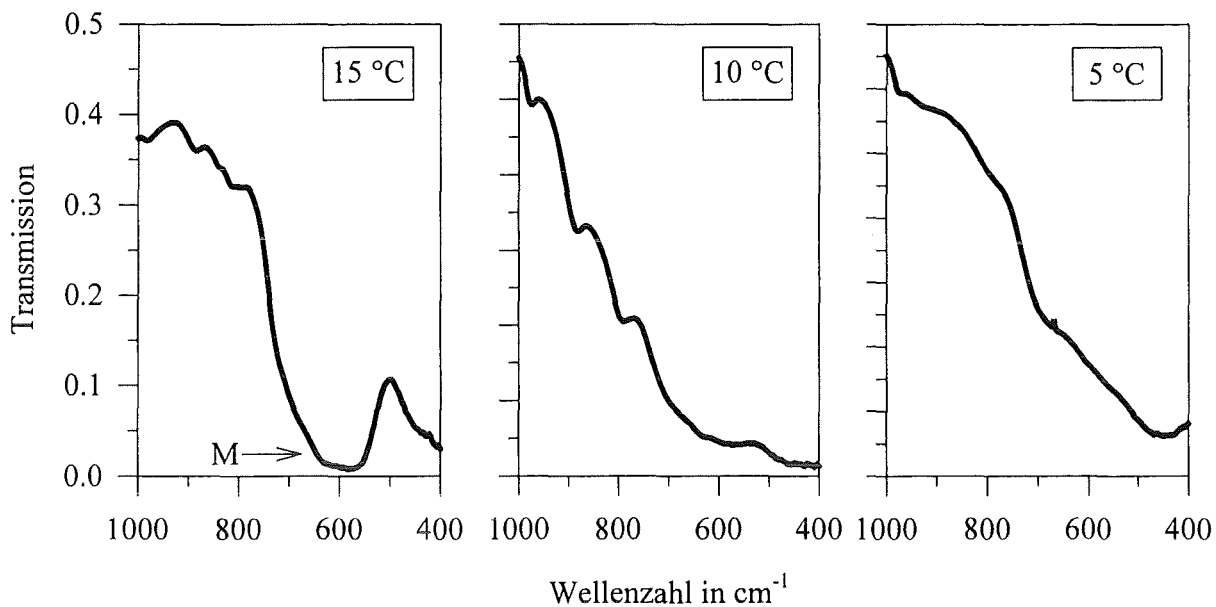


Abbildung 3.2.7: IR-Transmissions-Spektren der Reaktionsprodukte, die sich bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen gebildet haben. Luftvolumenstrom: 30 L·h⁻¹. „M“ bezeichnet die Ferritbande.

Die IR-Spektren der Reaktionsprodukte bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen zeigen die aufgrund der Färbung erwarteten Unterschiede. Bei Bildungstemperaturen zwischen 20 und 40 °C erscheint bei allen Luftvolumenströmen die für das Ferritgitter typische Bande bei 580 cm⁻¹ (Abbildung 3.2.6). Ihre Intensität nimmt mit sinkender Temperatur vor allem unter 20 °C (Abbildung 3.2.7) ab und ist — je nach Oxidationsgeschwindigkeit — unterhalb von ca. 10 °C nicht mehr erkennbar. Der Anteil des gebildeten Magnetits / Maghemits nimmt demnach mit sinkender Temperatur ab.

Oberhalb von ca. 30 °C erscheinen daneben aber auch sehr deutlich die für den Goethit charakteristischen Banden bei 890 und 795 cm⁻¹ (Abbildung 3.2.6 links und Mitte), deren Lage mit den Literaturangaben übereinstimmt. In einigen IR-Spektren der Reaktionsprodukte, die sich bei niedrigeren Reaktionstemperaturen gebildet hatten, konnten diese Banden auch erkannt werden. Sie sind jedoch sehr schwach und meist gegenüber den Literaturwerten leicht verschoben (Abbildung 3.2.7 Mitte). Allerdings konnte hier kein Zusammenhang mit den Reaktionsparametern entdeckt werden. Die in Abschnitt 3.2.2.3 besprochene elektronenmikroskopische Untersuchung ergänzt dies. Wegen den doch recht schwachen IR-Banden dürfte Goethit allerdings nur ein Nebenprodukt sein. Erst bei Temperaturen über ca. 35 °C ist er im Reaktionsprodukt in größeren Mengen oder besserer Kristallinität vertreten.

Bei Temperaturen zwischen 20 und 40 °C stellt Magnetit wohl das Hauptprodukt dar, was auch wegen der schwarzen Färbung der Präparate in diesem Temperaturbereich nahe liegt. Für die Reaktionstemperaturen von 5 und 10 °C können aus den IR-Spektren keine Rückschlüsse über die hauptsächlichen Reaktionsprodukte getroffen werden, weil entsprechend ausgeprägte Banden fehlen.

Eine quantitative Bestimmung des Magnetit / Maghemit-Massenanteils am Reaktionsprodukt über eine Banden-Integration oder die Bandenhöhe schlug für verschiedene Auswertungsmethoden fehl. Eine Ursache ist, daß keine für alle Spektren zutreffende Basislinie gefunden werden konnte. Die Basislinie ist bei dem betrachteten System abhängig vom Massenanteil der verschiedenen Festphasen. So unterscheiden sich auch die Basislinien von Referenzsubstanzen der Firmen *Aldrich* und *Bayer* deutlich voneinander. Eine halbquantitative Bestimmung des Massenanteils des Magnetits / Maghemits mit der IR-Spektroskopie war aber dennoch auf eine andere Art möglich. Die ausgearbeitete Methode wird in Abschnitt 3.2.3.3 in Zusammenhang mit den magnetischen Eigenschaften näher beschrieben.

3.2.2.2. Röntgendiffraktometrie

a) Identifikation von Magnetit / Maghemit

Die Röntgendiffraktogramme zeigen für die Präparate, die bei Reaktionstemperaturen oberhalb von 15 °C gebildet wurden, bis zu 15 Reflexe, die alle aufgrund ihrer Lage und Intensitätsabfolge dem Magnetit zugeordnet werden können (Abbildung 3.2.8 oben und Mitte). Die Reflexlagen sind allerdings leicht verschoben, so daß sie zwischen denen des Magnetits und Maghemits ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) liegen. Es fehlen jedoch die zusätzlichen Reflexe der geordneten, tetragonalen Symmetrie des reinen Maghemits. Auch für die primitiv kubische Symmetrie des fehlgeordneten Maghemits fehlen einige Reflexe, und der für diese Symmetrie verbotene Reflex $hkl=222$ der Spinellstruktur ist deutlich zu erkennen (vergleiche Tabelle C.3.2.2 in Anhang C).

Aus der Reflexlage können die Netzebenenabstände d mit der *Bragg*-Gleichung bestimmt werden und sind für das Beispiel Abbildung 3.2.8 oben ebenfalls in Tabelle C.3.2.2 in Anhang C dargestellt. Mit der bekannten Symmetrie des Feststoffs können die Gitterkonstanten mit einer Ausgleichsrechnung iterativ an die beobachteten Reflexlagen angepaßt werden. Als Startwert wird der Literaturwert für die Gitterkonstanten aus der ASTM-Kartei benutzt. Die Berechnung ist beendet, wenn die quadratischen Abweichungen zwischen beobachteten und errechneten Reflexlagen minimal sind. Die Ergebnisse solcher Rechnungen mit dem Programm *Powd Mult* [61] für die kubische Spinellsymmetrie ($Fd3m(227)$) sind Tabelle 3.2.2 zu entnehmen. Es ist auffällig, daß alle berechneten Netzebenenabstände kleiner sind als der Literaturwert für Magnetit.

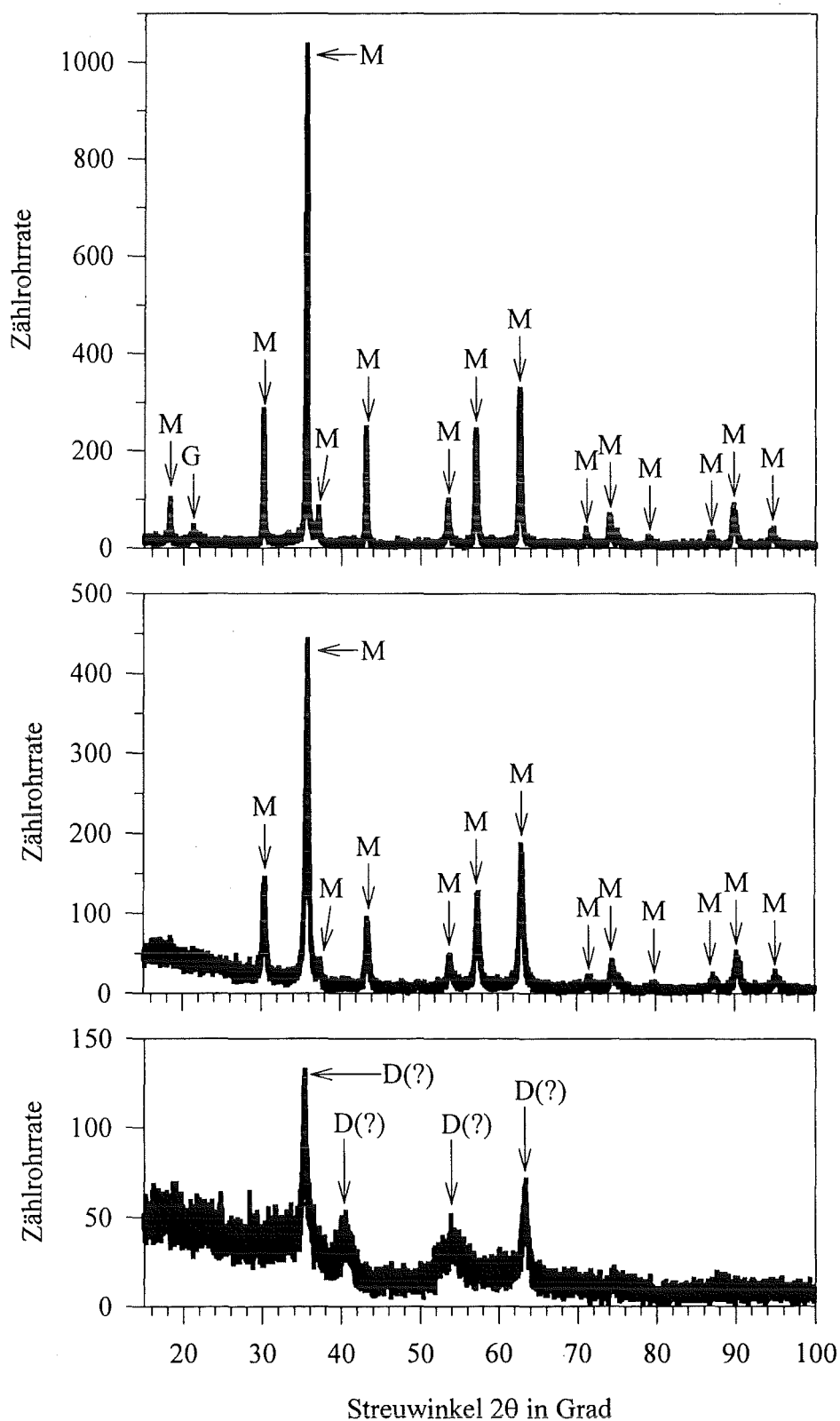


Abbildung 3.2.8: Röntgendiffraktogramme der Reaktionsprodukte, die bei verschiedenen Temperaturen gebildet wurden. Oben: 40 °C, Mitte: 15 °C, unten: 5 °C, „M“ bezeichnet die Reflexe des Ferritgitters, „G“ bezeichnet den Reflex des Goethitgitters, „D“ bezeichnet die Reflexe, die möglicherweise $\delta\text{-FeOOH}$ zuzuordnen sind, Luftvolumenstrom: 30 L h⁻¹.

Tabelle 3.2.2: Gitterkonstanten der Reaktionsprodukte berechnet für kubische Spinell-symmetrie (Fd3m(227)) bei verschiedenen Luftvolumenströmen V_L (in $L \cdot h^{-1}$) und Reaktionstemperaturen. Gitterkonstante für Magnetit: $a = 8,396 \text{ \AA}$ [ASTM-Karte 19-629].

Reaktions- temperatur in °C	Gitterkonstante a in Å		
	$V_L = 10$	$V_L = 30$	$V_L = 50$
5	-	-	-
10	8,358	8,350	-
15	8,367	8,361	8,351
20	8,367	8,367	8,358
25	8,375	8,372	8,361
30	8,380	8,376	8,368
35	8,386	8,381	8,373
40	8,389	8,380	8,379

Im Vergleich zum Magnetit- sind im Maghemit-Gitter wegen der Elektroneutralität weniger Eisenionen und damit einige Kationenleerstellen vorhanden. Sind diese Leerstellen fehlgeordnet, d.h. statistisch über das Gitter verteilt, so erniedrigt sich die tetragonale Symmetrie des geordneten, reinen Maghemits mit den Gitterkonstanten $a = 8,34 \text{ \AA}$ und $c = 25,02 \text{ \AA}$ [ASTM-Karte 25-1402] auf eine primitiv kubische Symmetrie mit einem Gitterparameter $a = 8,34 \text{ \AA}$. Verschiedene Ionen wie z.B. H^+ , Li^+ oder Fe^{2+} können durch ihren Einbau dazu führen, daß Maghemit auch in der Spinellstruktur stabil ist. Dieser „verunreinigte“ Maghemit besitzt dann eine kubische Elementarzelle vom Spinelltyp, allerdings mit einer kleineren Gitterkonstanten als die von Magnetit mit $a = 8,396 \text{ \AA}$ [41,62]. Wenn Fe^{2+} das stabilisierende Ion darstellt, dann kann man auch von Magnetit mit Eisen(II)-Defizit sprechen. Für solchen Magnetit errechneten *Music et al.* [42] eine kubisch flächenzentrierte Elementarzelle von $a = 8,363 \text{ \AA}$.

Die Abwesenheit der zusätzlichen Reflexe des geordneten tetragonalen und des primitiv kubischen Gitters zusammen mit der beobachteten Verkleinerung der Elementarzelle kann deshalb folgendermaßen interpretiert werden: Es handelt sich um einen Festkörper mit der Symmetrie des Spinells, dessen Elementarzelle aufgrund des teilweisen Fehlens von Eisen(II)-Ionen im Vergleich zum Magnetit verkleinert ist. Eine andere Terminologie zur Beschreibung der Reaktionsprodukte ist auch möglich: Bei dem Reaktionsprodukt handelt es sich um eine „feste Lösung“ von Maghemit in Magnetit. Damit in Übereinstimmung stehen Literaturangaben, nach denen beide Stoffe eine lückenlose Mischkristallreihe bilden [40].

Aus Tabelle 3.2.2. ist weiterhin zu entnehmen, daß die Gitterkonstanten mit steigender Temperatur und abnehmendem Luftvolumenstrom zunehmen. Dies ist so zu interpretieren, daß der Eisen(II)-Anteil ebenfalls mit zunehmender Reaktionstemperatur und abnehmendem Luftvolumenstrom ansteigt (vgl. Abschnitt 3.2.2.7).

b) Identifikation weiterer Reaktionsprodukte

Der mit der IR-Spektroskopie nachgewiesene Goethit erzeugt in den meisten Röntgendiffraktogrammen der Reaktionsprodukte keine Beugungsreflexe. Nur bei den Reaktionsprodukten, die bei 40 °C gebildet wurden, erscheint der stärkste Reflex der Goethitsymmetrie bei einem Streuwinkel von $2\theta = 21,38^\circ$ (Abbildung 3.2.8 oben, [ASTM-Karte 29-712]). Diese

Zuordnung ist nur mit Kenntnis der IR-Spektren möglich, da ein einzelner Reflex eigentlich keine Zuordnung zulässt.

Bei den Reaktionsprodukten, die bei 5 °C gebildet wurden, treten nur noch vier Reflexe auf, die sich weder der Spinell- noch der Goethitstruktur zuordnen lassen (Abbildung 3.2.8 unten). Diese Reflexe erscheinen je nach Oxidationsgeschwindigkeit mehr oder weniger deutlich auch bei den Produkten mit der Reaktionstemperatur von 10 °C, sind dort aber teilweise von den Magnetitreflexen überlagert. Die bestimmten Netzebenenabstände sind Tabelle C.3.2.3 in Anhang C zu entnehmen. Es scheint sich um die δ -Modifikation des Eisenoxidhydroxids (δ -FeOOH) zu handeln. Eine gesicherte Aussage ist vor allem aufgrund der geringen Zahl (4) an zuzuordnenden Reflexen schwierig. Eine iterative Berechnung der Gitterkonstanten mit *Powd Mult* (Tabelle 3.2.3) für die hexagonale Symmetrie (P312(149)) führt aber zu einer richtigen Indizierung der hkl-Werte. Der mittlere Fehler der Reflexlagen von maximal $\pm 0,09^\circ$ in 2θ gegenüber den ASTM-Werten ist recht hoch. Die hexagonalen Gitterkonstanten stimmen aber gut mit denen von *Chukhrov et al.* [63] bestimmten überein ($a = 2,93 \text{ \AA}$; $c = 4,6 \text{ \AA}$). Das Vorliegen von δ -FeOOH ist damit sehr wahrscheinlich.

Tabelle 3.2.3: Gitterkonstanten der Reaktionsprodukte berechnet für hexagonale Symmetrie (P312(149)) bei verschiedenen Luftvolumenströmen V_L (in $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$) und Reaktionstemperaturen. Gitterkonstanten für δ -FeOOH: $a = 2,941 \text{ \AA}$, $c = 4,49 \text{ \AA}$ [ASTM-Karte 13-87].

Reaktions- temperatur in °C	Gitterkonstanten a und c in Å		
	$V_L = 10$	$V_L = 30$	$V_L = 50$
5	a = 2,937	a = 2,939	a = 2,935
	c = 4,566	c = 4,521	c = 4,553
10			a = 2,941
			c = 4,644

c) Abschätzung der Partikelgröße der Magnetit / Maghemit-Kristalle

Die Intensitäten der vom Magnetit erzeugten Röntgenreflexe zeigen — analog zu der Intensität der Ferritbande in den IR-Spektren — eine deutliche Abnahme mit sinkender Temperatur bei gleichzeitiger Zunahme der Halbwertsbreite (Abbildung 3.2.8 oben und Mitte). Sie ist auf eine Verkleinerung kohärenter Kristallbereiche, d.h. der Bereiche, in denen keine Störung der Gittersymmetrie vorliegt, zurückzuführen. Diese können bei sehr kleinen Partikeln mit der Partikelgröße gleichgesetzt werden. Aus der Halbwertsbreite der Reflexe kann daher mit der *Scherrer*-Gleichung die Partikelgröße abgeschätzt werden [64]:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \frac{\pi}{180} \cdot \cos\theta} \quad \text{Gleichung 3.2.10}$$

(Darin bedeuten D = Partikelgröße in nm, λ = Wellenlänge der Röntgenstrahlung in nm, θ = Halber Streuwinkel in Grad, β = „wahre“ Halbwertsbreite in Grad, K = Kristallformfaktor.)

Dabei muß man verschiedene Punkte beachten: Theoretisch müßte bei einem unendlich großen, perfekt kristallisierten Festkörper der Reflex im Röntgendiffraktogramm einer Delta-Funktion ähneln. In der Praxis findet man aber immer Reflexe, die einer Gaußkurve ähneln. Dies ist zum einen auf kleine, nicht perfekte Kristalle (Gitterfehler) und zum anderen aber auch auf die Meßapparatur (Blenden usw.) zurückzuführen. Die Reflexverbreiterung durch die Apparatur kann experimentell über die Halbwertsbreite der Reflexe einer Referenzsubstanz bestimmt werden. Dazu eignen sich Festkörper, bei denen die Gitterdomänen im Vergleich zum Meßgerät zu keiner Reflexverbreiterung führen. Eine solche Substanz ist z.B. Quarz (SiO_2) [64]. Die für Quarz ermittelte Halbwertsbreite b stellt eine Gerätekonstante dar und ist eine Funktion des Streuwinkels (siehe Anhang A). Die an der Probe beobachtete Halbwertsbreite B bei einem Streuwinkel 2θ muß nun um den Wert $b(2\theta)$ korrigiert werden. Dazu gibt es verschiedene Ansätze, wie z.B. die *Warren-Korrektur* [64]:

$$\beta^2 = B^2 - b^2 \qquad \text{Gleichung 3.2.11}$$

(Darin bedeuten: β = „wahre“ Halbwertsbreite, B = beobachtete Halbwertsbreite, b = Gerätekonstante.)

Die aus der *Warren-Gleichung* erhaltenen „wahren“ (d.h. korrigierten) Halbwertsbreiten können dann in die *Scherrer-Gleichung* eingesetzt werden, und man erhält die mittlere Partikelgröße D . Gute Ergebnisse werden dann erhalten, wenn der Beugungswinkel $2\theta \geq 20^\circ$ beträgt, da unterhalb dieses Winkels die instrumentell bedingten Reflexverbreiterungen stark zunehmen. Von den zahlreichen Reflexen des Magnetits wurden zur Auswertung nur die intensitätsreichen Reflexe mit $hkl = 220, 311, 400, 422, 511$ und 440 herangezogen. Aus den Röntgendiffraktogrammen wurden die Halbwertsbreite B und der Streuwinkel 2θ bestimmt.

Der Kristallform-Faktor K variiert bei nicht sphärischen Partikeln mit der Beobachtungsrichtung, und es müßten je nach der hkl -Zuordnung für jeden Reflex verschiedene Faktoren benutzt werden. Die elektronenmikroskopische Untersuchung (Abschnitt 3.2.2.3) zeigte, daß der erhaltene Magnetit in Form sphärischer Partikel vorliegt. In diesem Fall kann für alle Reflexe derselbe Faktor $K = 0,893$ verwendet werden [65].

Abbildung 3.2.9 zeigt die so erhaltenen mittleren Partikelgrößen in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur für verschiedene Luftvolumenströme. Sie bewegen sich im Bereich von 18 bis 40 nm und nehmen bei Reaktionstemperaturen von 5 bis $30^\circ C$ mit dieser zu. Ein großer Effekt ist daher nicht zu verzeichnen. Eine langsamere Luftzufuhr führt zu größeren Partikeln. Bei Temperaturen oberhalb $30^\circ C$ sind keine signifikanten Unterschiede mehr zu erkennen; im Bereich der verwendeten Luftvolumenströme scheint die mittlere Partikelgröße nicht mehr von der Oxidationsgeschwindigkeit abzuhängen.

(Anmerkung: Ein Vergleich mit den Partikelgrößen in den Fällen, in denen keine Magnetitreflexe beobachtet werden, ist nicht sinnvoll, da die dort auftretenden Reflexe einer anderen Kristallklasse angehören.)

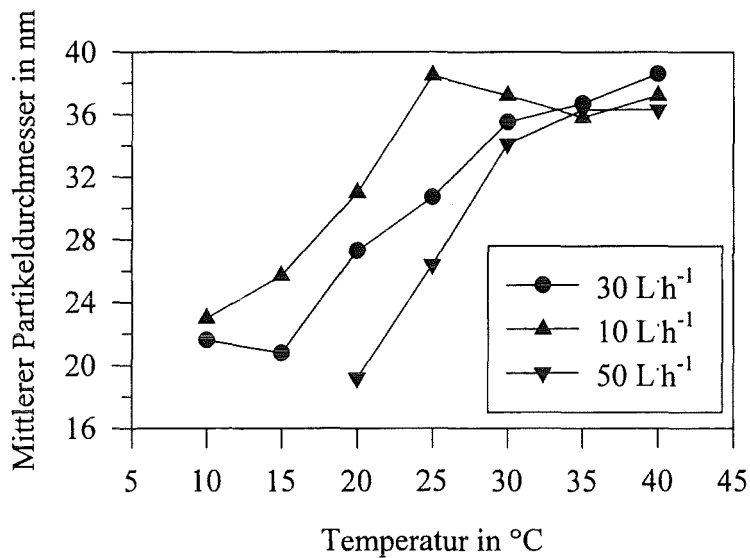


Abbildung 3.2.9: Mittlerer Partikeldurchmesser in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur bei unterschiedlichen Luftvolumenströmen.

Es soll hier nochmals angemerkt werden, daß mit der *Scherrer*-Gleichung eigentlich nicht Partikelgrößen sondern die Größen kohärenter Gitterbereiche bestimmt werden. Eine zusätzlich vorgenommene elektronenmikroskopische Untersuchung (Abschnitt 3.2.2.3) zeigt aber, daß im vorliegenden Fall die berechneten Größen der kohärenten Bereiche gut mit den beobachteten Partikelgrößen übereinstimmen. Desweiteren ist zu beachten, daß die Weiß'schen Bezirke des ferrimagnetischen Magnetits nicht größer sein können als die kohärenten Kristallbereiche. Das magnetische Moment des Reaktionsprodukts Magnetit ist damit neben anderen Faktoren auch von der hier dargestellten „Partikelgröße“ abhängig. In diesem Zusammenhang ist der Wertebereich der Ordinate in Abbildung 3.2.9 beginnend mit 16 nm zu beachten. Diese Auftragung wurde gewählt, um die Ähnlichkeit zu den Sättigungsmagnetisierungen (siehe Abschnitt 3.2.3.2) visuell herauszuarbeiten.

3.2.2.3. Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM)

Mit der IR-Spektroskopie und der Röntgendiffraktometrie sind keine Aussagen über die Kristallform möglich. Deshalb wurde eine mikroskopische Untersuchung durchgeführt. Wegen der beobachteten Reflexverbreiterung in den Röntgendiffraktogrammen war mit Partikelgrößen zwischen 10 und 100 nm zu rechnen. Als mikroskopisches Verfahren ist daher die Elektronenmikroskopie in Transmissionstechnik ausgewählt worden (siehe Anhang A).

a) Reaktionsprodukte bei 5 °C

Bei der Reaktionstemperatur von 5 °C besteht der überwiegende Teil aus einer amorphen Masse, in der kleine Nadeln zu erkennen sind (Abbildung 3.2.10). Diese haben eine Länge bis zu 100 nm und ein Längen / Breiten-Verhältnis von etwa 10. In dieser Form tritt vor allem Goethit auf, bei dem die nadelförmigen Kristalle auch dann deutlich zu erkennen sind, wenn in der Röntgendiffraktometrie keine Reflexe erscheinen [66]. Da sie auch bei einer Reaktionstemperatur von 5 °C im TEM gesehen werden können, kann die Interpretation der IR-

Spektren ausgedehnt werden: Goethit wird in der beschriebenen Reaktionsdurchführung wahrscheinlich bei allen untersuchten Reaktionstemperaturen gebildet.

Die amorphe Masse besteht wohl aus Ferrihydrit (amorphes Eisen(III)-oxid-Hydrat) und/oder δ - $FeOOH$. Eine Übereinanderschichtung der von *Cornell* und *Schwertmann* [4] beobachteten sehr dünnen, plättchenförmigen Kristalle von δ - $FeOOH$ könnte die Identifizierung einzelner Kristalle verhindern. Dies würde erklären, warum keine deutlich erkennbaren Partikel vorhanden sind. In wesentlich geringerer Zahl treten auch sphärische Partikel auf. Diese haben die gleiche Form wie diejenigen Partikel, die bei höheren Reaktionstemperaturen in größerem Umfang erkennbar sind (Abbildung 3.2.10 rechts) und dort als Magnetit identifiziert werden können. Es kann sich aber auch um Ferrihydrit-Partikel handeln, da diese ebenfalls in Form sphärischer Partikel auftreten können [66]. Dies bedeutet, daß sich entweder auch bei der Reaktionstemperatur von 5 °C in geringem Umfang Magnetit gebildet hat oder daß Ferrihydrit mit etwa gleicher Kristallform gebildet wurde.

b) Reaktionsprodukte oberhalb 15 °C

Bei Reaktionstemperaturen über 15 °C erscheint der Magnetit — der dort das Hauptprodukt darstellt — im TEM in Form von sphärischen Partikeln mit einem Durchmesser von 30 bis 300 nm, wobei die überwiegende Zahl eine Größe zwischen 50 bis 100 nm besitzt (Abbildung 3.2.11). Isolierte Partikel konnten nicht erkannt werden; es lagen immer „Verbände“ vor, deren Verbrückungen in den Abbildungen 3.2.10 und 3.2.11 leider nur schlecht erkennbar sind. Dies kann die Beobachtung erklären, daß solch kleine Partikel von dem verwendeten Membranfilter mit einer Porengröße von 0,45 μ m sicher von der wäßrigen Phase abzutrennen waren. Teilweise war auch die amorphe Masse wie bei den bei 5 °C erhaltenen Produkten zu sehen; allerdings nur in geringem Umfang.

Diese Beobachtung ergänzt die Partikelgrößenberechnung nach *Scherrer* (siehe Abschnitt 3.2.2.2): Zum einen wird die Wahl des Kristallform-Faktors ermöglicht und zum anderen stimmen die berechneten mittleren Durchmesser von 18 bis 40 nm und die im TEM erscheinenden Partikelgrößen gut überein, wenn man bedenkt, daß die Abschätzung nach *Scherrer* den Feinkornanteil stärker bewertet, da vor allem kleine Partikel zur Reflexverbreiterung beitragen.

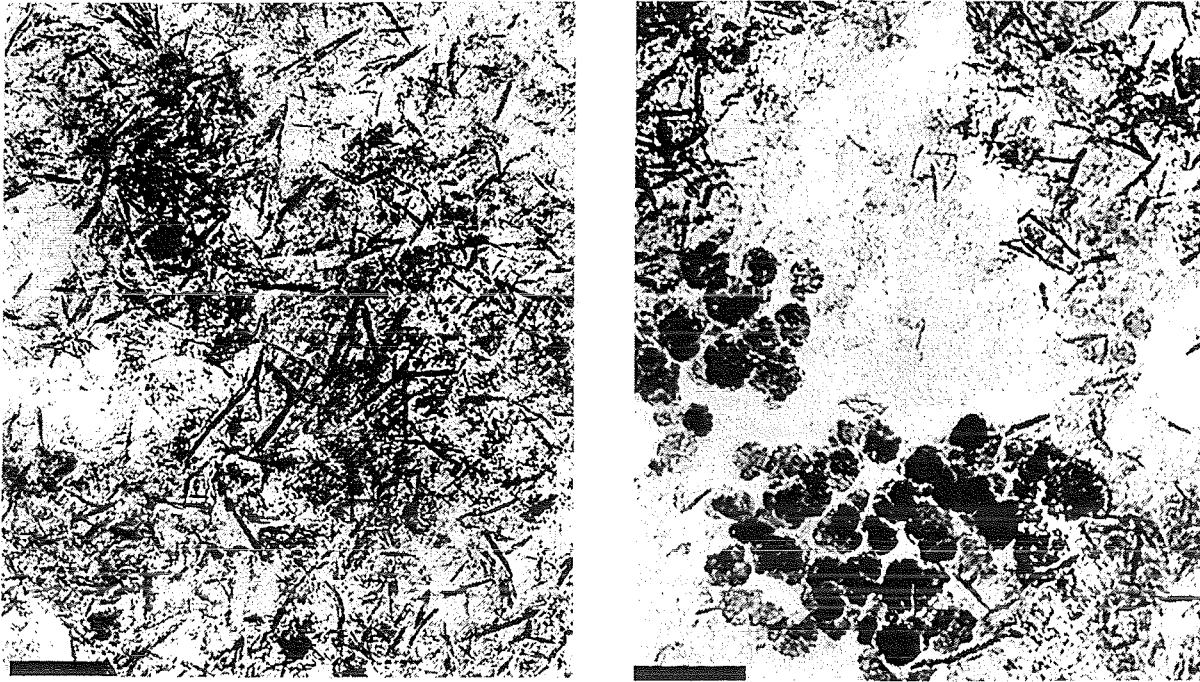


Abbildung 3.2.10: TEM-Aufnahmen vom Reaktionsprodukt, das bei einer Reaktionstemperatur von 5 °C gebildet wurde. Luftvolumenstrom: 30 L·h⁻¹, die schwarzen Balken in den unteren linken Ecken kennzeichnen eine Strecke von 100 nm.

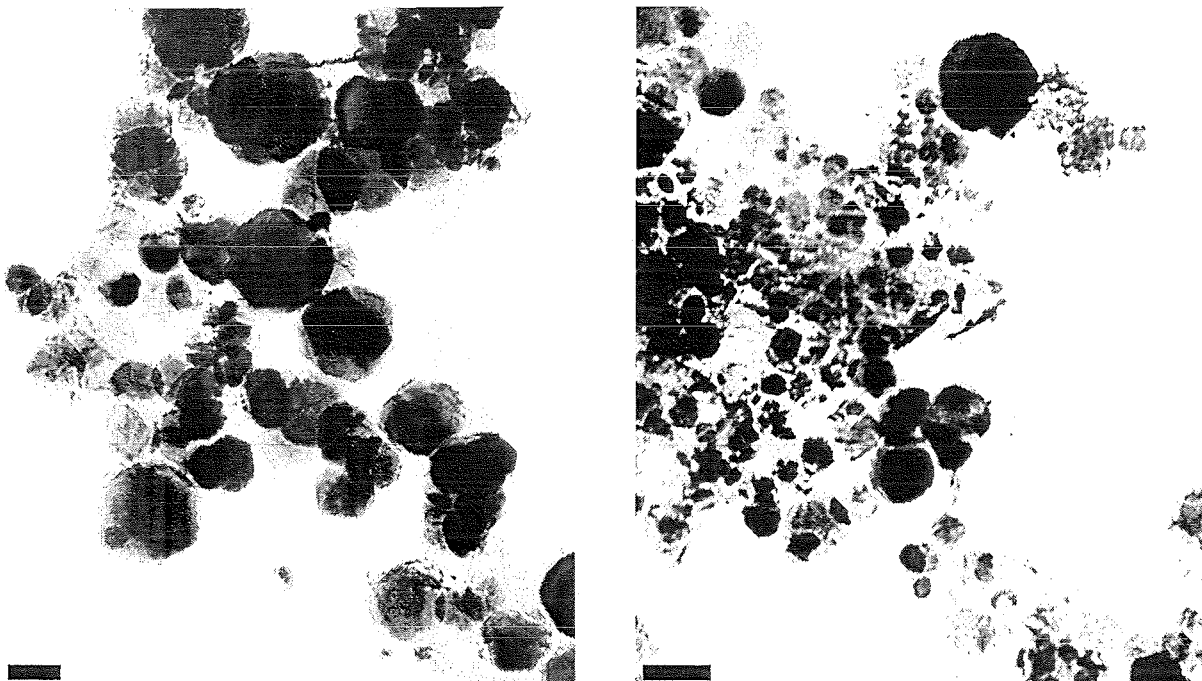


Abbildung 3.2.11: TEM-Aufnahmen von Reaktionsprodukten bei verschiedenen Reaktionstemperaturen. Links: 40 °C, rechts: 25 °C, Luftvolumenstrom: 30 L·h⁻¹, die schwarzen Balken in den unteren linken Ecken kennzeichnen eine Strecke von 100 nm.

3.2.2.4. Thermogravimetrie

Amorphe Eisen(III)-oxid-Hydratphasen können weder mit der IR-Spektroskopie, noch mit der Röntgendiffraktometrie erkannt werden. Um eine weitergehende Charakterisierung vorzunehmen, wurden die Reaktionsprodukte auch einer thermogravimetrischen Untersuchung unterzogen. Ausgehend von Raumtemperatur sind die Proben in einer Thermowaage mit einer Heizrate von $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ bis zu einer Temperatur von 1360 °C aufgeheizt worden. In einem Vorversuch hatte sich gezeigt, daß reiner Magnetit (von *Aldrich*) einer schleichenden Oxidation ab ca. 150 °C unterliegt, wenn im Ofenraum eine Luftatmosphäre herrscht. Um die dadurch hervorgerufene langsame, sich über den gesamten Temperaturbereich erstreckende Gewichtszunahme zu verhindern, wurde der Ofenraum vor der Messung evakuiert und während der Messung mit Argon gespült. Die erhaltenen TG-Kurven sind in den Abbildungen 3.2.12 und 3.2.13 gezeigt. Diese unterscheiden sich für Reaktionstemperaturen oberhalb 25 °C nicht signifikant voneinander. Einzig die Reaktionsprodukte bei 5 °C und 10 °C weichen in ihren TG-Kurven in größerem Maße ab. Es lassen sich drei Bereiche einteilen, bei denen Gewichtsverluste auftreten: $100 - 400\text{ °C}$, $600 - 800\text{ °C}$ und oberhalb 1200 °C .

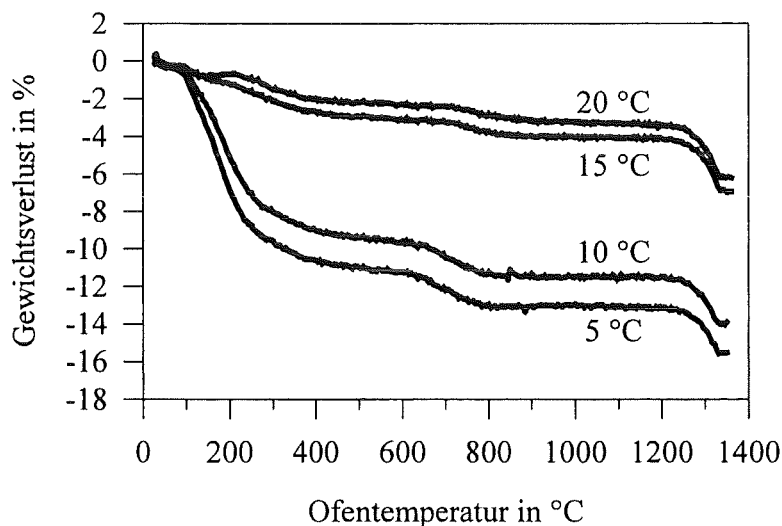


Abbildung 3.2.12: TG-Kurven von Reaktionsprodukten, die sich bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen gebildet haben. Luftvolumenstrom bei der Reaktion: $30\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$, Argon-Atmosphäre in der Thermowaage.

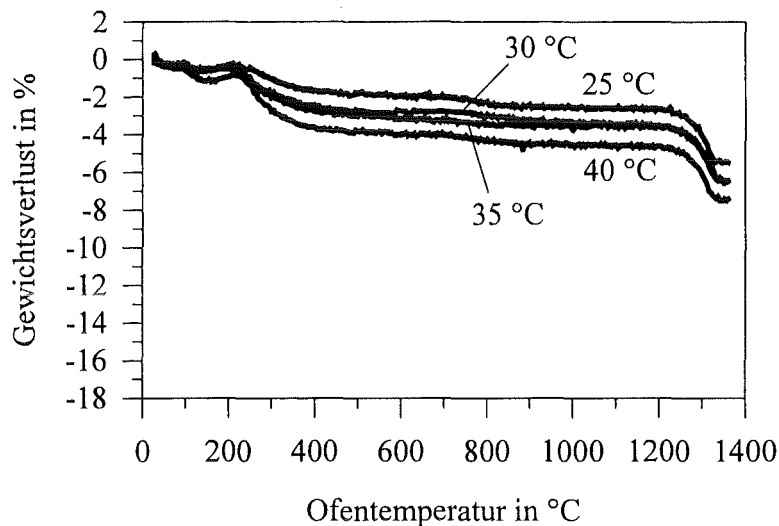
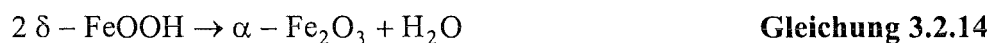
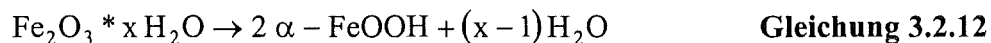


Abbildung 3.2.13: TG-Kurven von Reaktionsprodukten, die sich bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen gebildet haben. Luftvolumenstrom bei der Reaktion: 30 L h^{-1} , Argon-Atmosphäre in der Thermowaage.

a) Temperaturbereich 100 - 400 °C

Man erkennt deutlich, daß der Gewichtsverlust unterhalb 300 °C bei den Reaktionsprodukten, die bei 5 und 10 °C gebildet wurden, sehr viel höher ist als in den Fällen, in denen eine Magnetitbildung beobachtet wurde. Diesen Gewichtsverlust kann man der Entwässerung von Eisen(III)-oxid-Hydratphasen zuschreiben (Gleichungen 3.2.12 bis 3.2.14) [37,62].



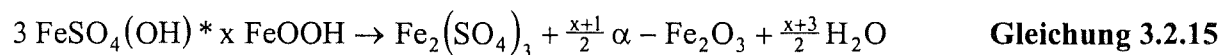
Ein größerer Gewichtsverlust bedeutet demnach, daß der Massenanteil dieser Verbindungen mit abnehmender Bildungstemperatur zunimmt. Tabelle 3.2.4 gibt einen Überblick über den bei der Entwässerung festgestellten Gewichtsverlust, der hier als „Hydratwasser“ bezeichnet wird. Die Menge des Hydratwassers nimmt zuerst mit der Reaktionstemperatur ab und dann wieder leicht zu. Sie steigt darüber hinaus mit dem Luftvolumenstrom, d.h. der Oxidationsgeschwindigkeit. Dies bedeutet, daß bei schnellerer Oxidation mehr amorphe Produkte bzw. Eisen(III)-oxidhydroxide gebildet werden. Die Tatsache, daß der Anteil des Hydratwassers bei höheren Temperaturen wieder leicht steigt, kann mit der zunehmenden Bildung von Goethit erklärt werden (vgl. Abschnitt 3.2.2.1).

Tabelle 3.2.4: Hydratwasser, das in der TG aus den Reaktionsprodukten entweicht, die bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen und Luftvolumenströmen V_L (in Lh^{-1}) gebildet wurden.

Reaktions- temperatur in °C	Hydratwasser in % der Gesamtmasse		
	$V_L = 10$	$V_L = 30$	$V_L = 50$
5	11,1	10,6	11,6
10	7,5	9,3	10,7
15	3,4	3,1	9,6
20	2,4	2,2	5,2
25	3,0	1,8	3,8
30	1,8	2,7	4,8
35	1,5	3,1	3,3
40	2,7	4,0	3,0

b) Temperaturbereich 600 - 800 °C

Der bei ca. 700 °C beobachtete Gewichtsverlust ist bei ausschließlicher Betrachtung des ternären Systems Eisen-Sauerstoff-Wasserstoff unter den gegebenen Bedingungen nur schwerlich erklärbar. Der Verlust von Wasser bei einer so hohen Temperatur scheint unter Berücksichtigung der Literatur [37] unwahrscheinlich. Dieser Gewichtsverlust kann aber durch die Reaktionen gemäß der Gleichungen 3.2.15 und 3.2.16 erklärt werden, wenn man das Vorliegen von basischem Eisen(III)-sulfat im untersuchten Festkörper annimmt.



In der Literatur werden für den Beginn der Schwefeltrioxid-Abspaltung (Gleichung 3.2.16) Temperaturen zwischen 600 und 700 °C angegeben [16], was mit dem hier beobachteten Temperaturintervall gut übereinstimmt. Man erkennt weiterhin in Abbildung 3.2.12, daß der Massenanteil dieser basischen Eisen(III)-sulfate mit abnehmender Reaktionstemperatur steigen muß, da der beobachtete Gewichtsverlust zunimmt. Diese Interpretation deckt sich mit derjenigen, die zur Erklärung der hohen pH_{End} -Werte herangezogen werden kann (vgl. Abschnitt 3.2.1.3).

c) Temperaturbereich oberhalb 1200 °C

Der durch die Entwässerung gebildete Hämatit gibt in der Argonatmosphäre ab ca. 1260 °C Sauerstoff ab, wobei Magnetit gebildet wird und ein weiterer Gewichtsverlust der Probe zu beobachten ist (Gleichung 3.2.17) [16]. Dabei wird allerdings keine vollständige Umwandlung in der Thermowaage am Ende des Temperaturprogramms erreicht.



3.2.2.5. Differentialthermoanalyse

Bisher nicht geklärt war die Frage, ob tatsächlich teilweise Maghemit im Reaktionsprodukt vorliegt. Wenn dies der Fall ist, dann sollte in einer Differentialthermoanalyse während des Aufheizvorgangs die exotherme Umwandlung von Maghemit in Hämatit erkannt werden können. Die Differentialthermoanalyse (DTA) wurde mit der TG-Waage durchgeführt, wobei Kaolinit als Referenz diente, dessen thermisches Verhalten in dem beobachteten Temperaturintervall bekannt ist. Wird bei einer Reaktion von der Probe Wärme abgegeben (exotherme Reaktion), so kann eine negative Thermospannung gegenüber der Referenz gemessen werden.

Abbildung 3.2.14 zeigt die DTA-Kurve eines Reaktionsprodukts. Zu erkennen sind zwei exotherme Vorgänge bei 150 - 250 °C und 450 - 500 °C sowie eine endotherme Reaktion oberhalb 1200 °C. Letztere ist die genannte Umwandlung von Hämatit in Magnetit (Abschnitt 3.2.2.4). Der eigentlich endotherme Wasserverlust bei Temperaturen unter ca. 400 °C ist durch eine Gerätedrift überlagert, so daß hier eine exotherme Reaktion vorgetäuscht wird. Dies zeigt sich auch daran, daß in den TG-Kurven (Abbildung 3.2.12 und 3.2.13) in diesem Bereich eine scheinbare Gewichtszunahme durch das Meßgerät angezeigt wird.

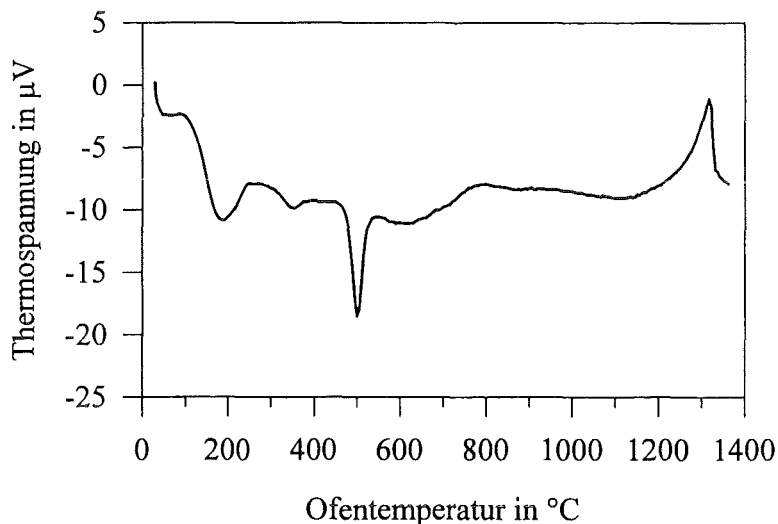


Abbildung 3.2.14: DTA-Kurve eines Reaktionsprodukts. Reaktionstemperatur: 25 °C, Luftvolumenstrom bei der Reaktion: 30 L·h⁻¹, Argon-Atmosphäre in der Thermowaage.

Als eindeutig ist jedoch ein exothermer Vorgang bei 450 - 500 °C anzusehen. Dieser läuft ohne eine Gewichtsveränderung ab, wie ein Vergleich mit Abbildung 3.2.13 zeigt. Betrachtet man alle möglichen Umwandlungsreaktionen der verschiedenen Eisen-Sauerstoff-(Wasserstoff)-Phasen, so gibt es nur eine Reaktion, die ohne Gewichtsveränderung exotherm in diesem Temperaturbereich abläuft. Es ist dies die Umwandlung von Maghemit zu Hämatit:



Um dies zu bestätigen, wurde synthetischer Maghemit nach einer Vorschrift von *Schwertmann* [66] hergestellt und dessen Identität mit der Röntgendiffraktometrie nachgewiesen. Die bei Verwendung dieses Maghemits erhaltene TG- und DTA-Kurve sind in Abbildung C.3.2.4

in Anhang C dargestellt. Auch hier läuft eine exotherme Reaktion ohne Gewichtsveränderung ab. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, daß Maghemit im Reaktionsprodukt vorliegt.

Eine Integration des DTA-Signals führt unter Berücksichtigung der Probenmasse auf die spezifische Wärmemenge, die bei der Reaktion freigesetzt wird. Die Integration ergibt im Falle des synthetischen Maghemits eine Wärmemenge von 63 J g^{-1} . (Leider konnte keine Literaturstelle gefunden werden, die einen Vergleich zuläßt.) Der experimentell bestimmte Wert dürfte unter dem Wert für reinen Maghemit liegen, da eine Reinheit von 100% bei der angewandten Herstellung nicht gewährleistet ist. Beachtet werden muß weiterhin, daß zur Integration eine Basislinie nötig ist, deren Lage „von Hand“ markiert werden muß und so einem Fehler unterworfen ist.

Die Ergebnisse der Integration der DTA-Kurven der Präparate lassen sich zu einer vergleichenden Betrachtung heranziehen. Man kann anhand Abbildung 3.2.15 erkennen, daß der Maghemit je nach Oxidationsgeschwindigkeit erst bei Temperaturen oberhalb ca. 10°C gebildet wird. Die bestimmten spezifischen Wärmemengen entsprechen in ihrer Größe etwa dem des synthetischen Maghemits, d.h. Maghemit stellt neben bzw. mit dem Magnetit das hauptsächliche Reaktionsprodukt dar. Folglich sollte hier kaum Eisen(II) im Festkörper vorliegen.

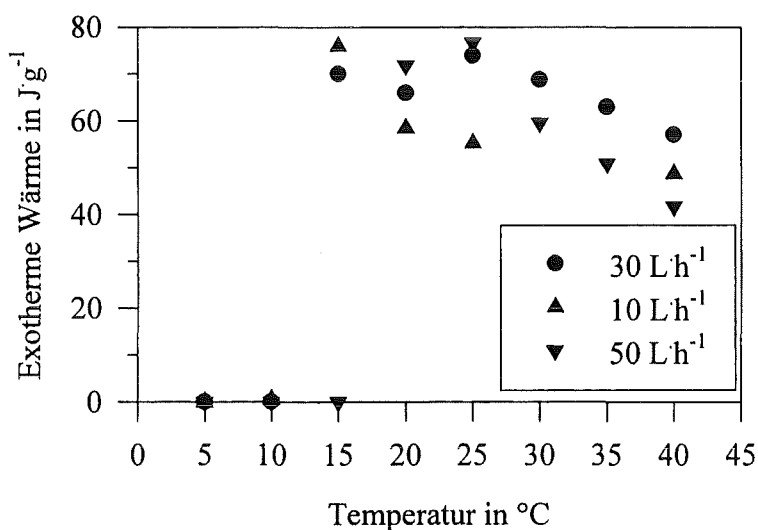


Abbildung 3.2.15: In der DTA gemessene exotherme Wärmemenge der Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur bei unterschiedlichen Luftvolumenströmen.

Bei weiterer Erhöhung der Reaktionstemperatur nimmt die Umwandlungswärme wieder leicht ab, d.h. der Anteil des Maghemits sinkt. Demgegenüber steht die Aussage der IR-Spektren und der Röntgendiffraktogramme, wonach von einem steigenden Anteil des Ferritgitters im Reaktionsprodukt auszugehen ist. Die Auflösung dieses scheinbaren Widerspruchs ist möglich: Bei steigender Temperatur enthält das Ferritgitter immer mehr Eisen(II)-Ionen. Da die Eisen(II)-haltigen Bereiche nicht zu Hämatit umgelagert werden, kann eine Verringerung der beobachteten spezifischen Umwandlungswärme trotz steigendem Ferritanteil im Reaktionsprodukt auftreten. Diese Interpretation stützt sich auch auf die in Abschnitt 3.2.2.7 besprochene Bestimmung des Eisen(II)-Anteils in den Reaktionsprodukten.

3.2.2.6. Mößbauer-Spektroskopie

Ein weitergehender Einblick in die Bindungsverhältnisse und Oxidationsstufen von Eisenionen in Festkörpern ist mit der Mößbauer-Spektroskopie möglich. Die Parameter Isomerieverschiebung, Quadrupolaufspaltung und Hyperfeinaufspaltung erlauben dabei eine Charakterisierung und Phasenidentifizierung. Die Isomerieverschiebung und die Quadrupolaufspaltung tritt bei allen Eisenoxiden / -hydroxiden auf. Die Hyperfeinaufspaltung ist an eine magnetische Kopplung der Eisenionen im Gitter gebunden [4].

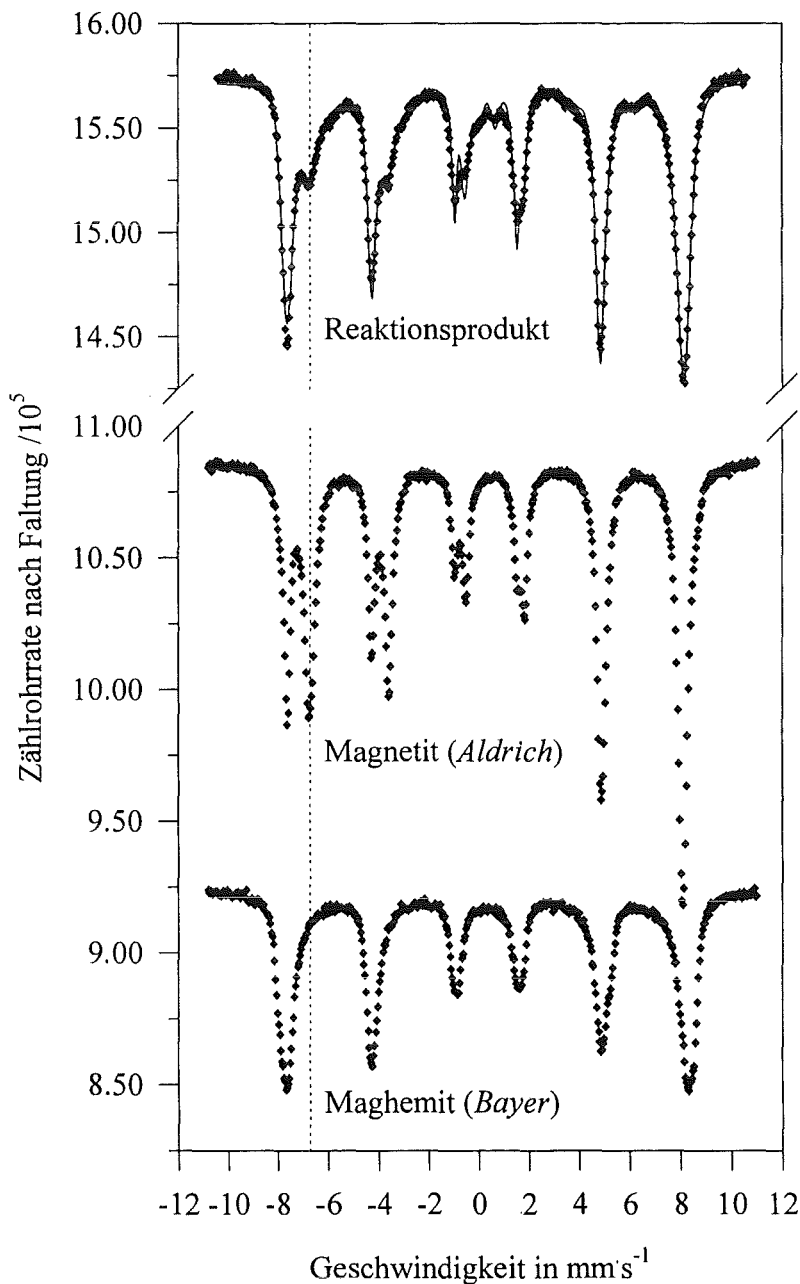


Abbildung 3.2.16: Mößbauer-Spektren bei 295 K eines Reaktionsprodukts mit Kurve der Ausgleichsrechnung und der Referenzsubstanzen Magnetit (*Aldrich*) und Maghemit (*Bayer*). Reaktionstemperatur: 40 °C, Luftvolumenstrom: 10 L·h⁻¹. Die vertikale, gepunktete Linie markiert die Absorptionsbande, bei der deutliche Unterschiede im Eisen(II)-Gehalt erkannt werden können.

Magnetit zeigt im Mößbauer-Spektrum schon bei Raumtemperatur eine charakteristische Aufspaltung. Dieser liegen die drei im Magnetit enthaltenen Untergitter von Eisenionen zugrunde: Eisen(III)-Ionen in Tetraederlücken, Eisen(III)-Ionen in Oktaederlücken und Eisen(II)-Ionen in Oktaederlücken. Zwischen den Eisen(II)- und Eisen(III)-Ionen in den Oktaederlücken kommt es zu einem schnellen Elektronenaustausch, sodaß im Mößbauer-Spektrum nur eine mittlere Oxidationsstufe von 2,5 erkannt werden kann. Darüberhinaus hat die Oxidationszahl einen wesentlich stärkeren Einfluß auf die Mößbauer-Parameter als die doch recht ähnliche Sauerstoffkoordination. In Spektren von Magnetit sind deshalb nur zwei Eisenuntergitter zu sehen: Eines von Eisen(III)-Ionen und eines von Eisen(„2,5“-Ionen. Bei Maghemit erscheint dagegen nur ein Untergitter trotz verschiedener Eisen(III)-Koordination. Diesen Unterschied zeigt Abbildung 3.2.16.

Von einigen Reaktionsprodukten konnten Messungen bei Raumtemperatur und 7 K durchgeführt werden. Die erhaltenen Spektren wurden durch eine Ausgleichsberechnung mit dem Computerprogramm *Mosmod 10* [67] ausgewertet.

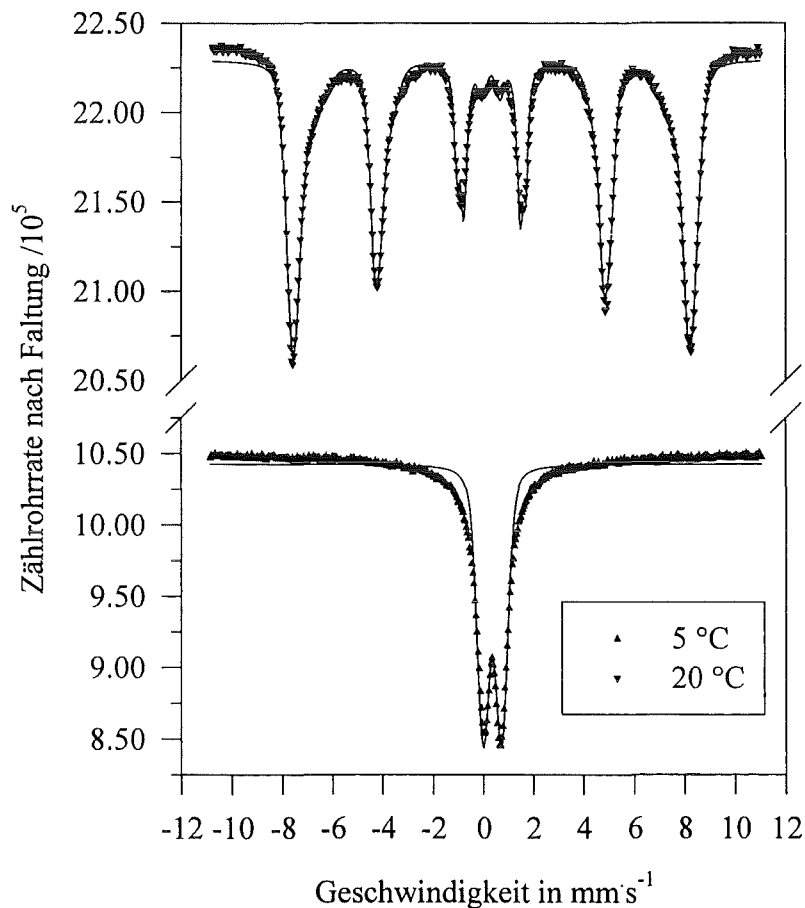


Abbildung 3.2.17: Mößbauer-Spektren bei 295 K von Reaktionsprodukten mit Kurven der Ausgleichsrechnungen, die sich bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen gebildet haben. Luftvolumenstrom: 30 L·h⁻¹.

a) *Reaktionstemperatur 5 °C*

Bei der Reaktionstemperatur von 5 °C erscheint im Spektrum bei 295 K ein zentrales Duplett, wie es typisch für Eisen(III)-oxidhydroxide und Ferrihydrit ohne magnetische Kopplung bei Raumtemperatur ist (Abbildung 17 unten). Wenn ferromagnetisches δ -FeOOH im Präparat vorhanden ist, so sollte auch bei Raumtemperaturmessungen eine Hyperfeinaufspaltung zu erkennen sein. Bei sehr kleinen Partikeln kann es aber zu Fluktuationen des internen Magnetfelds kommen. In diesem Fall kann die Hyperfeinaufspaltung in den Spektren solcher Proben fehlen.

Wird die Messung bei 7 K durchgeführt, so kommt es zu einer Hyperfeinaufspaltung, die fast alle Eisenoxide / -hydroxide zeigen. Befriedigende Ergebnisse lassen sich durch eine Ausgleichsrechnung mit nur einer Komponente erzielen. Anhand der daraus resultierenden Mößbauer-Parameter ist das Vorliegen von Ferrihydrit am wahrscheinlichsten (vergleiche Tabelle C.3.2.4 in Anhang C). Da die Mößbauer-Parameter für δ -FeOOH aber recht ähnlich sind, könnte es sich auch um eine Mischung aus beiden handeln, was mit der Interpretation der Röntgendiffraktogramme einhergeht.

b) *Reaktionstemperaturen oberhalb 20 °C*

Bei den Reaktionstemperaturen 20 und 40 °C erscheint im Spektrum schon bei Raumtemperaturmessungen ein Sextett, wie es typisch für ferro- bzw. ferrimagnetische Proben ist (Abbildung 3.2.17 oben). Es unterscheidet sich aber vom Spektrum des reinen Magnetits: Es fehlt die für Magnetit charakteristische Aufspaltung fast völlig. Dies weist darauf hin, daß kaum Eisen(II) vorhanden ist, was sich gut mit dem festgestellten Eisen(II)-Defizit deckt. Die Aufspaltung ist bei hohen Reaktionstemperaturen und langsamer Luftzufuhr gerade noch erkennbar. Dies zeigt Abbildung 3.2.16 oben, in der die durch Eisen mit der hypothetischen Oxidationszahl 2,5 verursachte Absorptionsbande durch eine vertikale Linie gekennzeichnet ist. Das Reaktionsprodukt liegt in seinem Eisen(II)-Anteil zwischen den beiden Referenzsubstanzen Magnetit (*Aldrich*) und Maghemit (*Bayer*).

Befriedigende Ergebnisse bei der Ausgleichsrechnung mit *Mosmod 10* können für die Reaktionstemperaturen 20 und 40 °C nur erhalten werden, wenn neben den zwei Untergittern des Magnetits eine weitere Komponente mit Hyperfeinaufspaltung und eine Komponente ohne Hyperfeinaufspaltung berücksichtigt werden. Diese Komponenten konnten als Goethit und Ferrihydrit identifiziert werden (vergleiche Tabelle C.3.2.4 in Anhang C).

Auffällig sind die Abweichungen von den Literaturangaben für die Hyperfeinaufspaltung bei der Reaktionstemperatur 20 °C. Die Feldstärke der Komponente 2 (Magnetit- $Fe^{2,5+}$) ist deutlich höher als in der Literatur angegeben und erreicht die Werte der Komponente 1 (Magnetit- Fe^{3+}). Dies kann dadurch verursacht sein, daß im Gitter fast keine Eisen(II)-Ionen vorhanden sind. Damit wirkt auch in dem Oktaederuntergitter eine Feldstärke, die vergleichbar mit derjenigen in den Tetraederlücken ist. Die über die Flächenintegration der Ausgleichsrechnung erhaltenen Eisen-Anteile weisen in die gleiche Richtung. Allerdings ist der Eisen(II)-Anteil etwas höher als der naßchemisch bestimmte (vgl. Abschnitt 3.2.2.7).

3.2.2.7. Bestimmung des Eisen(II)-Anteils nach Aufschluß der Reaktionsprodukte

Die festkörperanalytischen Methoden legen die Interpretation nahe, daß im Reaktionsprodukt ein Magnetit mit Eisen(II)-Defizit vorliegt. Um diesen Sachverhalt aufzuklären, wurde eine Bestimmung des Eisen(II)-Anteils in den Reaktionsprodukten durchgeführt. Dazu mußte ein geeignetes Verfahren entwickelt werden. Gelöstes Eisen ist in Form von Eisen(II)-Ionen photometrisch bestimmbar. Durch eine Reduktion von Eisen(III)-Ionen sind auch diese einer derartigen Bestimmung zugänglich (siehe Anhang A). Zur Ermittlung des Eisen(II)/Eisen(III)-Verhältnisses muß dazu der Festkörper aufgeschlossen und in einem definierten Volumen Wasser gelöst werden.

Ein Aufschluß von Magnetit ist zwar mit einigen Chemikalien wie z.B. heißer Salpetersäure möglich; er erfolgt aber meist unter Oxidation des Eisen(II) und kann längere Reaktionszeiten beanspruchen. Gut löslich ist Magnetit in konzentrierter Salzsäure [16]. Dabei spielt vermutlich die Komplexbildung zu Eisen(III)-chloro-Komplexen ($FeCl_6^{3-}$) eine große Rolle.

Cornell und *Schwertmann* [4] geben zwar an, daß die Oxidationsgeschwindigkeit von Eisen(II) in wäßrigen Lösungen mit dem pH-Wert abnimmt. Zu beachten ist aber, daß das Redoxpotential durch die oben genannte Komplexbildung verschoben wird, so daß die Geschwindigkeit der Redoxreaktion zwischen Eisen(II) und Sauerstoff in stark chloridhaltigen Medien wieder zunehmen kann [16]. Diese führt dazu, daß der Eisen(II)-Anteil während der Auflösung des Festkörpers oxidiert wird, wenn unter Luftatmosphäre gearbeitet wird.

Um eine Oxidation des Eisen(II) vor der photometrischen Messung zu verhindern, wurde zum Aufschluß der Präparate eine Schutzgasapparatur („Stock-Apparatur“, vergleiche Abbildung C.3.2.5 in Anhang C) verwendet und wie folgt vorgegangen:

- Einwaage von ca. 30 mg Probe in einen 50 mL-Rundkolben mit Hahn und Septum.
- Evakuieren des Kolbens und anschließendes Befüllen mit Stickstoff (*Messer Griesheim*, Reinheit: 4.6) an der Schutzgasapparatur. Zweimaliges Wiederholen dieses Arbeitsschrittes.
- Entfernen des gelösten Sauerstoffs aus einer Mischung von konzentrierter Salzsäure und dest. Wasser (Volumenverhältnis: 1:1) mit einem Stickstoffstrom („Strippen“).
- Überführen von 5 mL dieser Salzsäure in den Rundkolben mit einer Spritze über das Septum. Der Festkörper löst sich darin innerhalb einer Nacht.
- Überführen der entstandenen Lösung in einen 200 mL-Meßkolben und sofortiges Auffüllen auf 200 mL mit dest. Wasser. Durch die Verdünnung kann die Oxidationsgeschwindigkeit soweit herabgesetzt werden, daß eine anschließende Eisen(II)-Bestimmung möglich ist.
- Geeignete Verdünnung der Probelösungen und Bestimmung der Eisen(II)- und der Eisen-Gesamtkonzentration.

a) Anteil des Eisens am Reaktionsprodukt

Aus der Eisen-Gesamtkonzentration kann mit dem Probengewicht der Massenanteil des Eisens im Reaktionsprodukt berechnet werden. Die so erhaltenen Werte (Tabelle C.3.2.5 in Anhang C) zeigen eine Schwankungsbreite von 53 bis 73 Massen-% (Theoretischer Wert für Magnetit: 72,3 %). Der Eisengehalt scheint dabei mit steigender Reaktionstemperatur zuerst zuzunehmen und dann wieder leicht zu sinken. Dies stimmt mit der Interpretation der TG-Kurven überein: Steigende Temperaturen bewirken eine Senkung des Anteils von amorphen, wasserreichen Produkten und eine zunehmende Bildung von Magnetit / Maghemit. Gleich-

zeitig wird aber auch mehr Goethit gebildet. Eine Überlagerung beider Effekte kann eine Änderung in der beobachteten Weise hervorrufen. Zu bedenken ist allerdings, daß die Genauigkeit der Einwaage begrenzt war ($30,0 \pm 0,3$ mg), was zu einem Fehler von bis zu 10 % führen kann. Damit sind auch die Zahlenwerte erklärbar, die sehr dicht an den Literaturwerten von Magnetit liegen, obwohl hier allen Strukturuntersuchungen zur Folge kein stöchiometrischer Magnetit gebildet wurde.

b) Eisen(II)-Anteil bezüglich der Eisen-Gesamtmenge

Bei der photometrischen Eisen(II)-Bestimmung trat ein Problem auf: Nach Zugabe des Farb-Reagenz (1,10-Phenanthrolin, siehe Anhang A) färbten sich einige Probelösungen nicht rot sondern gelb. Entsprechende Experimente, bei denen Lösungen von Eisen(III) mit dem Reagenz versetzt worden waren, zeigten sehr schnell, daß die gelbe Farbe von einer Wechselwirkung des Reagenzes mit den Eisen(III)-Ionen herrührt. Dabei erstreckt sich die Absorptionsbande auch in den Bereich hinein, in dem die Eisen(II)-Konzentrationsbestimmung durchgeführt wird ($\lambda = 510$ nm) und verfälscht deren Extinktionswert (Abbildung C.3.2.6 in Anhang C).

Die gelbe Farbe tritt bei 510 nm meßbar nur bei hohen Eisen(III)-Konzentrationen auf. In der entsprechenden DIN-Vorschrift (siehe Anhang A) ist diese Störung nicht angeführt. Dort geht man von einer Eisen-Gesamtkonzentrationen unter 5 mgL^{-1} aus. Im vorliegenden Fall mußten aber die Eisen(II)-Konzentrationen immer bei einer viel (etwa 10fach) größeren Eisen(III)-Konzentration bestimmt werden. Die erhaltenen Extinktionen sind für alle Proben demnach zu hoch.

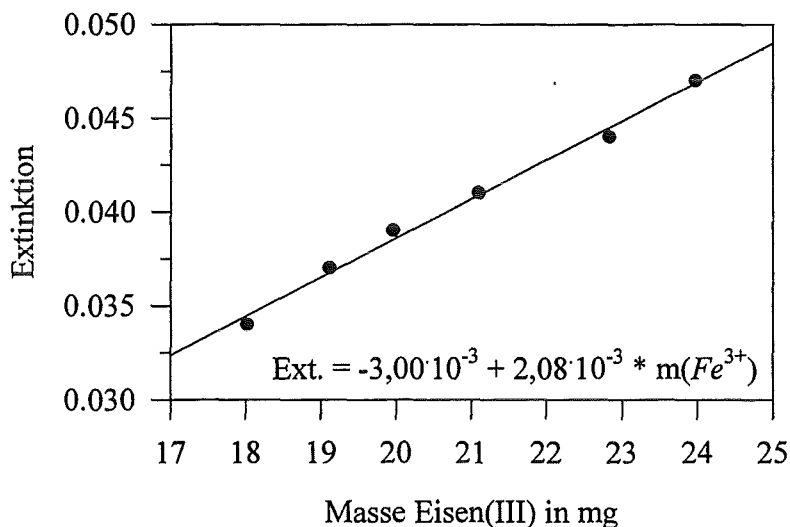


Abbildung 3.2.18: Extinktion der ausschließlich Eisen(III)-haltigen Proben als Funktion der Eisen(III)-Masse in 200 mL Lösung. Kalibrierkurve zur Korrektur der Eisen(II)-Konzentration.

Das Problem wurde wie folgt angegangen: Mit einer Reihe Probelösungen, die nur Eisen(III)-Ionen in unterschiedlicher Konzentration enthielten, wurde eine Kalibrierkurve erstellt (Abbildung 3.2.18). Bei ihr sind die Absorptionen dieser Lösungen bei $\lambda = 510$ nm gegen die

Eisen(III)-Konzentration aufgetragen. Die Lösungen wurden aus Eisen(III)-chlorid-Hexahydrat z.A. (*Merck*) hergestellt. Die Eisen-Gesamtkonzentration der Probelösung wird nun vereinfachend der Eisen(III)-Konzentration gleichgesetzt. Dies ist für Proben mit sehr kleinem Eisen(II)-Anteil, bei denen der relative Fehler durch die Eisen(III)-Störung am größten ist, gut erfüllt. Für Eisen(II)-reichere Probelösungen trifft dies nicht mehr zu. Dort ist aber der relative Fehler durch die Störung und damit auch die Korrektur sehr viel kleiner und führt kaum zu einer Verfälschung.

In Abbildung 3.2.19 sind die so ermittelten Eisen(II)-Anteile bezüglich der Eisen-Gesamtmenge gegen die Reaktionstemperatur aufgetragen. Dabei ist für die Eisen(II)-Menge obige Korrektur durchgeführt worden. Zu erwähnen ist hierbei, daß das Eisen(II) / Eisen(III)-Verhältnis nicht dem Fehler bei der Probeneinwaage unterliegt. Der Abbildung läßt sich entnehmen, daß der Eisen(II)-Anteil mit steigender Temperatur und geringerer Oxidationsgeschwindigkeit zunimmt. Dabei wird auch bei einer Reaktionstemperatur von 40 °C nur ein Eisen(II)-Anteil von 17 % erreicht. Gegenüber stöchiometrischem Magnetit mit einem Eisen(II)-Anteil von 33 % bedeutet dies ein starkes Eisen(II)-Defizit. Die Ergebnisse bestätigen damit die Interpretationen der festkörperanalytischen Methoden.

Beachtenswert ist auch, daß der Eisen(II)-Anteil die gleiche Tendenz wie die Partikelgröße hat (vergleiche Abbildung 3.2.9), d.h. im Fall größerer mittlerer Partikelgrößen ergab sich auch ein höherer Eisen(II)-Anteil im Reaktionsprodukt. Dies legt die Vermutung nahe, daß eine weitere Oxidation des Festkörpers nach seiner Bildung auf der Oberfläche abläuft, wodurch primär gebildeter Magnetit in oberflächennahen Schichten zum Maghemit weiter oxidiert wird. Auch *Feitknecht* [19] beschreibt eine topochemische Oxidation des Magnetits zu Maghemit, deren Geschwindigkeit umgekehrt proportional zur Kristallgröße ist. Die Frage, ob dies schon in der Reaktionsapparatur oder erst bei dem Trocknungsprozeß stattfindet, kann mit den hier durchgeführten Experimenten nicht beantwortet werden.

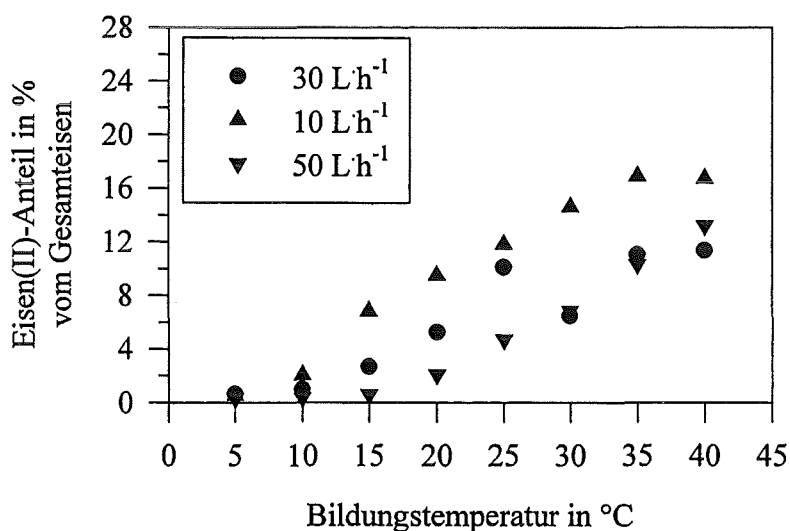


Abbildung 3.2.19: Eisen(II)-Anteil im Reaktionsprodukt in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur bei unterschiedlichen Luftvolumenströmen.

3.2.2.8. Resumée

Mit den verschiedenen Analysemethoden ergibt sich zusammenfassend folgendes Bild: Die Zusammensetzung des Reaktionsprodukts hängt von der Reaktionstemperatur und der Oxidationsgeschwindigkeit ab. Der wichtigste Parameter ist die Grenztemperatur, bei der die Magnetitbildung noch abläuft. Diese ist abhängig vom Sauerstoffeintrag in den Reaktor. Bei den verwendeten Luftvolumenströmen ist eine Magnetitbildung ab ca. 15 °C festzustellen. Es lassen sich damit zwei Temperaturbereiche (5 - 10 °C und 15 - 40 °C) einteilen, bei denen sich die Produktzusammensetzung signifikant unterscheidet.

a) Temperaturbereich 5 - 10 °C

In diesem Bereich liegen im Reaktionsprodukt sehr wahrscheinlich $\delta\text{-FeOOH}$, amorphes Eisen(III)-oxid-Hydrat (Ferrihydrit) und Goethit vor. Das Reaktionsprodukt enthält praktisch keine Eisen(II)-Ionen aber viele Sulfationen, die die Existenz von basischem Eisen(III)-sulfat nahelegen. Die Bildung geringer Mengen Magnetit kann in diesem Bereich jedoch nicht ganz ausgeschlossen werden.

b) Temperaturbereich 15 - 40 °C

In diesem Bereich wird vornehmlich ein Mischkristall aus Magnetit und Maghemit gebildet. Es läßt sich eine Zunahme der Partikelgröße mit steigender Reaktionstemperatur und fallender Oxidationsgeschwindigkeit feststellen. Der Eisen(II)-Anteil im Reaktionsprodukt zeigt die gleiche Abhängigkeit und steigt bis auf ca. 17 % an. Dafür verantwortlich ist wahrscheinlich eine Oxidation von Magnetit zu Maghemit in oberflächennahen Bereichen. Der Eisen(II)-Anteil ist direktes Maß für den Magnetitanteil im Magnetit / Maghemit-Mischkristall. Gutkristalliner Goethit entsteht oberhalb von ca. 30 °C. Amorphe Produkte, $\delta\text{-FeOOH}$ und basisches Eisen(III)-sulfat spielen nur noch eine untergeordnete Rolle.

(Anmerkung: In eigenen Arbeiten [49] konnte bereits gezeigt werden, daß eine Magnetit-Herstellung auch aus sauerstoffgesättigten Lösungen möglich ist, wenn die molare Eisen(II)-Startkonzentration größer ist als die vierfache molare Konzentration an gelöstem Sauerstoff.)

Die oben dargestellten Versuchsreihen zeigten, daß die Magnetitbildung sowohl von der Reaktionstemperatur als auch von der Oxidationsgeschwindigkeit abhängt. Eine Magnetitbildung sollte demnach auch bei Temperaturen unter 15 °C erfolgen, wenn die synth. Luft entsprechend langsam zugeführt wird. Es wurde daher ein Versuch ausgeführt, bei dem keine synth. Luft über die Fritte in die Reaktionsapparatur eingeleitet wurde. Der zur Oxidation nötige Sauerstoff gelangte hier nur durch Diffusion über eine Öffnung im Reaktordeckel in den Reaktor. Die Reaktionszeit wurde so zwar sehr stark auf etwa 11 h erhöht, das Präparat bestand aber vorwiegend aus Magnetit (Abbildungen C.3.2.7 und C.3.2.8). Die Sättigungsmagnetisierung erreicht einen Wert von $M_{m,s} = 70,26 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$. Dies zeigt, daß bei geeignet langsamer Oxidation auch bei Reaktionstemperaturen um 5 °C Magnetit mit der gewählten Methode gebildet werden kann.

3.2.3. Magnetische Eigenschaften der Reaktionsprodukte

3.2.3.1. Magnetisierungskurven (Hysteresen)

Die Auftragung des magnetischen Moments einer Probe gegen die Feldstärke eines von außen auf die Probe wirkenden, homogenen Magnetfelds führt zu sogenannten Magnetisierungskurven, die bei ferro- oder ferrimagnetischen Stoffen eine deutliche Hysterese aufweisen [48]. Zur Messung dieser Kurven stand ein Vibrationsmagnetometer zur Verfügung, der täglich mit einer Nickelprobe kalibriert wurde (siehe Anhang A). Von dieser Nickelprobe war die spezifische Sättigungsmagnetisierung bekannt. Mit ihr und der Probenmasse konnte aus den primär erhaltenen Meßwerten das spezifische magnetische Moment der Pulverproben bestimmt werden.

In Abbildung 3.2.20 ist eine der erhaltenen Magnetisierungskurven dargestellt. Dabei liegen die Meßwerte so eng beieinander, daß sie als durchgehende Linie erscheinen. Mit zunehmendem äußeren Feld steigt das magnetische Moment der Probe zuerst stark an, bevor es asymptotisch gegen einen Maximalwert läuft. Dieser Maximalwert bezeichnet die Sättigungsmagnetisierung der Probe. Wird das äußere Feld wieder aberregt, so geht die Magnetisierung der Probe nicht auf Null zurück, sondern es bleibt eine Remanenz — in diesem Fall von etwa 10 % der Sättigungsmagnetisierung — bestehen. Die Remanenz verschwindet erst nach Anlegen eines umgekehrt gepolten Felds mit der Koerzitivfeldstärke. Durchläuft man nun das umgepolte Feld bis zur Sättigung und wieder zurück, so erhält man einen am Ursprung gespiegelten Kurvenverlauf. Die sich aus Remanenz und Koerzitivfeldstärke ergebende Hysterese entwickelt sich um den Punkt (0,0). Der geschilderte Kurvenverlauf zeigt, daß tatsächlich ein ferro- oder ferrimagnetischer Festkörper gebildet wurde.

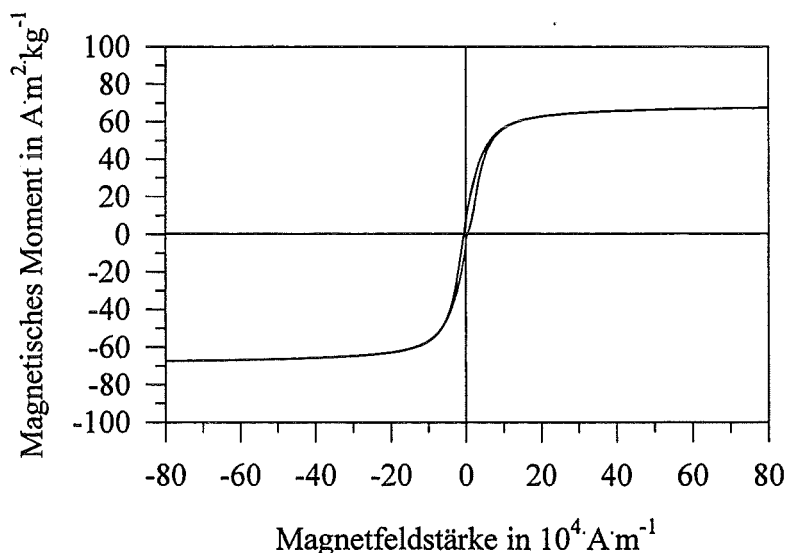


Abbildung 3.2.20: Hysteresekurve eines Reaktionsprodukts. Reaktionstemperatur: 30 °C, Luftvolumenstrom: 30 L h⁻¹, $M_{m,s}$: 68,20 A m² kg⁻¹, Remanenz: 6,87 A m² kg⁻¹.

Die Hysterese tritt auch bei den Reaktionsprodukten auf, die bei 5 °C gebildet wurden (Abbildung 3.2.21). Dies bedeutet, daß auch unter diesen Bedingungen zumindest teilweise

ein ferri- oder ferromagnetischer Festkörper entsteht. Von den möglicherweise gebildeten Eisen(III)-oxidhydroxiden zeigt einzig das $\delta\text{-FeOOH}$ ferromagnetisches Verhalten bei Raumtemperatur mit Sättigungsmagnetisierungen bis $19 \text{ A m}^2 \text{ kg}^{-1}$ [4,44,62]. Goethit, Lepidokrokit oder Ferrihydrit zeigen hier nur paramagnetisches Verhalten [4]. In Übereinstimmung mit den Röntgendiffraktogrammen gibt dies einen weiteren Hinweis auf das Vorliegen von $\delta\text{-FeOOH}$. Es besteht natürlich auch die Möglichkeit, daß die sphärischen Partikel, die bei dieser Reaktionstemperatur im TEM gesehen werden konnten, Magnetit darstellen. Dann könnte die Hysterese von diesem verursacht sein. Wegen der doch recht geringen Anzahl dieser Partikel sollten diese aber kaum in der Lage sein, die magnetischen Eigenschaften der Präparate zu bestimmen.

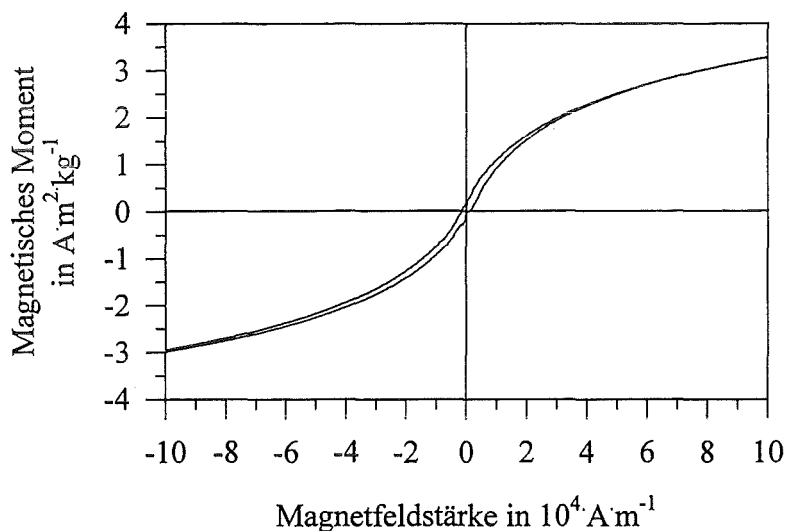


Abbildung 3.2.21: Hysteresekurve eines Reaktionsprodukts. Reaktionstemperatur: $5 \text{ }^\circ\text{C}$, Luftvolumenstrom: 30 L h^{-1} , $M_{m,s}$: $3,69 \text{ A m}^2 \text{ kg}^{-1}$, Remanenz: $0,11 \text{ A m}^2 \text{ kg}^{-1}$.

3.2.3.2. Sättigungsmagnetisierungen

Die maximale Magnetisierung (Sättigungsmagnetisierung) wird bei allen Reaktionsprodukten schon bei einer Feldstärke von ca. $40 \cdot 10^4 \text{ A m}^{-1}$ (entsprechend einer Flußdichte von ca. $0,5 \text{ T}$) erreicht. Dies ist für die Praxis günstig, da die Feststoffe damit ein großes magnetisches Moment auch bei relativ kleinen Feldstärken zeigen. Da in allen Reaktionsprodukten auch ein paramagnetischer Anteil vorhanden ist, steigt der Wert des magnetischen Moments nach Erreichen der Sättigung weiterhin linear an. Um die Sättigungsmagnetisierung bestimmen zu können, muß dieser Anteil abgezogen werden. Dies ist möglich, indem man den linearen Kurvenast auf die Abszisse extrapoliert. Der Schnittpunkt mit der Abszisse gibt dann den Wert für die Sättigungsmagnetisierung an. Die Magnetisierungskurven wurden für den Ordinatenbereich zwischen 100 und $160 \cdot 10^4 \text{ A m}^{-1}$ einer linearen Regression unterzogen und die Sättigungsmagnetisierung mit der Regressionsgeraden ermittelt (Abbildung 3.2.22).

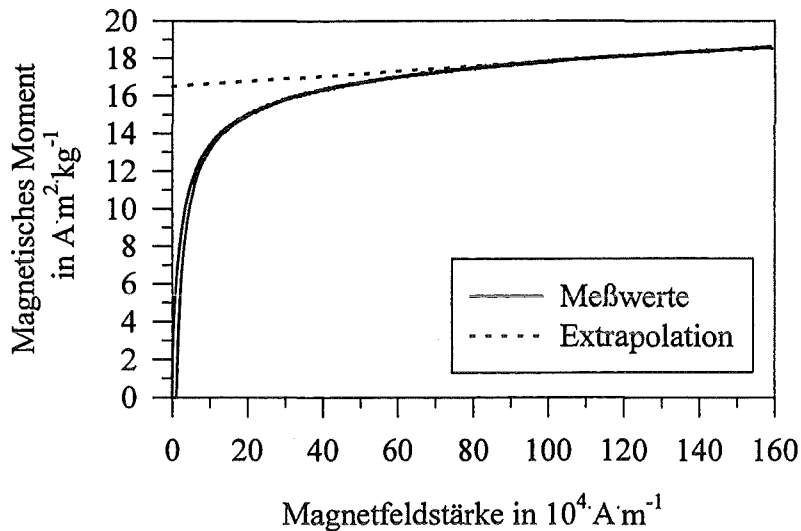


Abbildung 3.2.22: Magnetisierungskurve eines Reaktionsprodukts. Reaktionstemperatur: 15 °C, Luftvolumenstrom: 50 L·h⁻¹. Dargestellt ist die zur Ermittlung der Sättigungsmagnetisierung herangezogene Extrapolation.

Die so erhaltenen Sättigungsmagnetisierungen der Reaktionsprodukte sind in Abbildung 3.2.23 für verschiedene Luftvolumenströme gegen die Reaktionstemperatur aufgetragen. Es werden Werte von bis zu 80 A·m²·kg⁻¹ erzielt. Man erkennt, daß die maximalen magnetischen Momente mit steigender Temperatur insbesondere bei Temperaturen zwischen 10 und 20 °C zunehmen. Oberhalb ca. 25 °C sind die Sättigungsmagnetisierungen annähernd konstant. Bei geringerem Luftvolumenstrom werden in der Regel höhere magnetische Momente erreicht. Bei Temperaturen oberhalb ca. 15 °C reichen diese für den geplanten technischen Betrieb aus. Bei höheren Magnetfeldstärken kann unter Umständen auch mit einer Reaktionstemperatur von 10 °C gearbeitet werden.

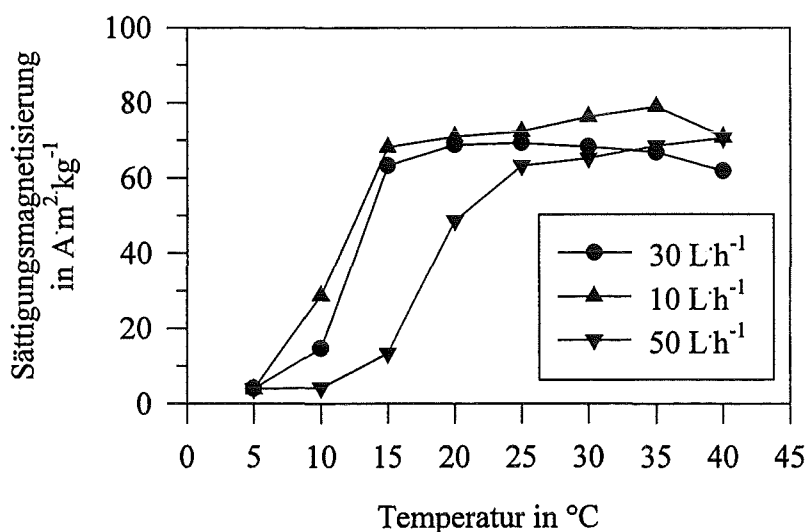


Abbildung 3.2.23: Sättigungsmagnetisierung in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur bei unterschiedlichen Luftvolumenströmen.

Deutlich ist die unterschiedliche Produktbildung unter bzw. über ca. 15 °C zu erkennen: Die Sättigungsmagnetisierung ist dort hoch, wo Magnetitreflexe in den Röntgendiffraktogrammen oder die Ferritbande in den IR-Spektren auftreten. Im Gegensatz dazu ist sie nur gering, wenn vor allem amorphe Produkte oder Eisen(III)-oxidhydroxide auftreten. Die Ursache dessen liegt in der Tatsache begründet, daß $\delta\text{-FeOOH}$ im Vergleich zum Magnetit schwächer magnetisch ist und Goethit sowie Ferrihydrit nur paramagnetische Eigenschaften bei Raumtemperatur zeigen. Die Abhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung von der Reaktionstemperatur zeigt zudem einen auffällig ähnlichen Verlauf wie die Partikelgrößen (vergleiche Abbildung 3.2.9). Zwar ist dort der Anstieg parallel zu höheren Temperaturen verschoben, dennoch scheint auch die Partikelgröße die magnetischen Eigenschaften stark zu beeinflussen.

Magnetit hat eine größere Sättigungsmagnetisierung als Maghemit (Magnetit: 90 - 95 $\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$ [16], Maghemit: 65 $\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$ [43]). Ein steigender Eisen(II)-Anteil im Mischkristall beider Stoffe, wie er in Abschnitt 3.2.2.7 festgestellt wurde, sollte damit auch zu einer Erhöhung der Sättigungsmagnetisierung führen. Mit der Zunahme des Magnetitanteils geht aber gleichzeitig eine Abnahme des Maghemitanteils einher. Die Summe aus beiden bleibt in etwa gleich. Dies bedeutet, daß die magnetischen Eigenschaften der Präparate, die bei Temperaturen oberhalb ca. 20 °C gebildet wurden, nur leicht ansteigen (Abbildung 3.2.23). Diesem Einfluß ist jedoch die vermehrte Bildung von Goethit bei hohen Reaktionstemperaturen überlagert, die wieder zu einer Abnahme der Sättigungsmagnetisierung führt.

3.2.3.3. Halbquantitative Bestimmung der Sättigungsmagnetisierung

Wie bereits in Abschnitt 3.2.2.1 beschrieben, war eine direkte quantitative Bestimmung des gebildeten Anteils an Magnetit / Maghemit über die IR-Spektren nicht möglich. Der für die geplante technische Anwendung interessantere Parameter ist jedoch die Sättigungsmagnetisierung. Zwischen dieser und einer Eigenschaft der IR-Spektren schien ein Zusammenhang zu bestehen: Mit zunehmender Durchlässigkeit der Probe im IR-Spektrum bei Wellenzahlen unterhalb der Ferritbande stieg auch die Sättigungsmagnetisierung an.

Eine Verknüpfung beider Größen sollte es zulassen, aus den IR-Spektren Vorhersagen über das magnetische Moment eines Reaktionsprodukts zu machen. Dazu wurde in den IR-Spektren der Abstand vom Minimum der Ferritbande bei ca. 580 cm^{-1} bis zum daneben liegenden Maximum bei ca. 500 cm^{-1} bestimmt (Abbildung 3.2.24). Dieser Abstand wird im folgenden mit „Abstand x“ bezeichnet.

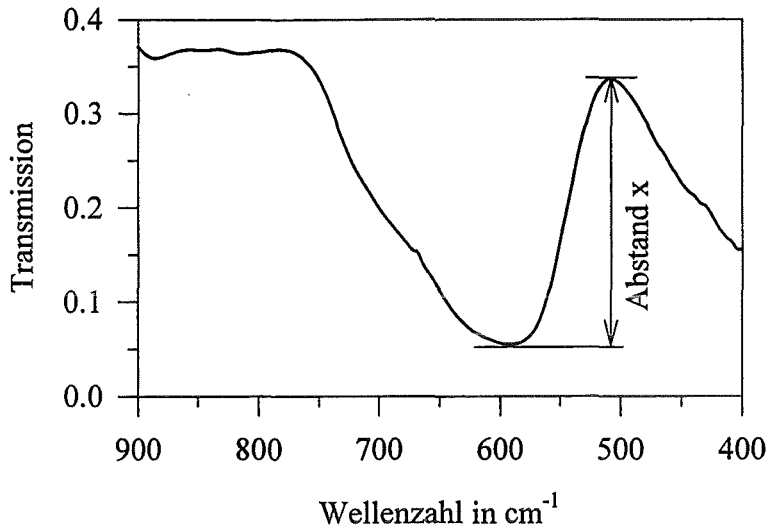


Abbildung 3.2.24: Ermittlung des Abstands x in den IR-Spektren am Beispiel eines Reaktionsprodukts. Reaktionstemperatur: 35 °C, Luftvolumenstrom: 10 L·h⁻¹.

Eine Auftragung der gemessenen Sättigungsmagnetisierungen gegen den Abstand x führt zu einer nichtlinearen Abhängigkeit (Abbildung 3.2.25).

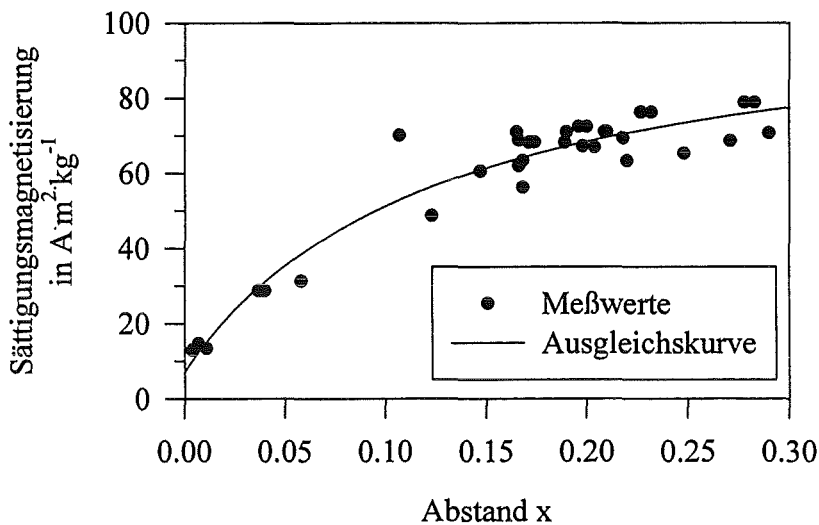


Abbildung 3.2.25: Sättigungsmagnetisierung als Funktion des Abstands x aus den IR-Spektren.

Die Wertepaare lassen sich durch eine Ausgleichsrechnung in eine mathematische Funktion überführen. Mit der Kenntnis, daß die Sättigungsmagnetisierung einen Maximalwert (Literaturwert für reinen Magnetit) haben muß, sollte die Kurve asymptotisch gegen diesen Wert streben. Desweiteren konnte festgestellt werden, daß die Proben schon ein merkliches magnetisches Moment besitzen, wenn noch keine Bande im IR-Spektrum erscheint. Zur Ausgleichsrechnung wurde deshalb folgende Funktion gewählt:

$$M_{m,s} = \frac{a \cdot x}{b + x} + c \quad \text{Gleichung 3.2.19}$$

(Darin bedeuten: $M_{m,s}$ = Sättigungsmagnetisierung in $A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$; a, b, c = Parameter, x = im IR-Spektrum bestimmter Abstand x)

Die nach der Ausgleichsrechnung ($r^2 = 0,93$; $\sigma = 4,7 A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$) erhaltene Funktion lautet:

$$M_{m,s} = \frac{100 \cdot x}{0,126 + x} + 7,0 \quad [A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}] \quad \text{Gleichung 3.2.20}$$

Der theoretische Maximalwert von $107 A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$, den die Funktion erreichen kann, nähert dabei den Literaturwert für reinen Magnetit von $90 - 95 A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$ gut an. Anzumerken ist allerdings, daß die hier aufgestellte Funktionalität von der Probenpräparation abhängt und deshalb nur für die Preßling-Technik mit den im Anhang A angegebenen Massen gültig ist.

Eine Überprüfung der Allgemeingültigkeit der angegebenen Abschätzung sollte mit den Referenzsubstanzen von *Aldrich* und *Bayer* erfolgen. Bei *Aldrich*-Magnetit kann jedoch keine sinnvolle Berechnung erfolgen, da mit ihm keine akzeptablen IR-Spektren bei gleicher Probenpräparation erhalten werden. Hier müßte eine Kalibrierung mit weniger Probenmasse durchgeführt werden. Für den Magnetitstandard von *Bayer* wird ein Abstand $x = 0,257$ ermittelt, aus dem sich mit Gleichung 3.2.20 eine Sättigungsmagnetisierung von $75,7 A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$ errechnen läßt. Die Abweichung vom gemessenen Wert von $82,6 A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$ bewegt sich in akzeptablem Rahmen.

Mit dem beschriebenen Verfahren scheint eine einfache, halbquantitative Vorhersage der Sättigungsmagnetisierung durch Messung der IR-Spektren möglich zu sein. Unter dem Gesichtspunkt, daß Geräte für magnetische Messungen nur in den wenigsten Laboratorien für Wasseranalytik zu finden sind, könnten mit der dort meist vorhandenen IR-Spektroskopie Störungen bei der Magnetitproduktion erkannt werden. In der Regel wäre dazu einmalig eine Kalibrierung der gewählten Probenpräparation notwendig. Dabei besitzt diese auch für die Produkte aus einer Eisen(II)/Eisen(III)-Mischhydroxidfällung (vergleiche Kapitel 4.2) Gültigkeit.

3.3. Einfluß der Anionen der Kohlensäure und der Phosphorsäure

Natürliche Wässer enthalten je nach Entstehungsgeschichte mehr oder weniger Calciumhydrogencarbonat. Dabei kommen an Calcit ($CaCO_3$) untersättigte und übersättigte Wässer vor. Über das Kohlensäure-Gleichgewicht sind dadurch auch Carbonatanionen vorhanden. Durch die Möglichkeit der Bildung von Siderit ($FeCO_3$) muß man damit rechnen, daß die Bildungsreaktion von Magnetit durch die Anwesenheit von Carbonat gestört werden kann.

Analoges gilt für Phosphationen, die in der Praxis fast in allen Abwässern vorhanden sind. Ihre Quellen sind einerseits der Landwirtschafts- und Ernährungsbereich und andererseits ihr

Einsatz als Reinigungsmittel z.B. in der metallverarbeitenden Industrie, vor allem bei der Oberflächenbehandlung. Im folgenden werden die Ergebnisse von Versuchsreihen vorgestellt, deren Ziel es war, mögliche Störeffekte dieser Anionen aufzuzeigen.

3.3.1. Einfluß der Anionen der Phosphorsäure

3.3.1.1. Farbe der Reaktionsprodukte und naßchemische Meßgrößen

Die zeitlichen Verläufe der naßchemischen Meßgrößen unterscheiden sich nicht von den Experimenten ohne Anwesenheit von Phosphat. Die pH_{End} -Werte wiesen aber eine Abhängigkeit von der Phosphat-Startkonzentration auf. Wenn auch die Standardabweichungen größer als erwünscht ausfielen, so ist doch ein klarer Trend erkennbar: Die pH_{End} -Werte steigen mit zunehmender Phosphatkonzentration an (Abbildung 3.3.1). Die Phosphatkonzentration im Filtrat war bei allen Versuchen in etwa konstant (um $0,01 \text{ mg L}^{-1} (\text{P})$) und zeigte keinen Zusammenhang mit dem pH_{End} -Wert. Die unterschiedlichen pH_{End} -Werte können daher nicht von den Phosphationen verursacht sein und müssen ebenso wie im Fall niedriger Reaktionstemperaturen (vergleiche Abschnitt 3.2) einer Ausfällung basischer Eisen(III)-sulfate zugeschrieben werden.

Größere Oxidationsgeschwindigkeiten verstärken diesen Effekt, da bei größeren Luftvolumenströmen höhere pH_{End} -Werte erreicht werden (Abbildung 3.3.1). Eine steigende Phosphatkonzentration ist damit in ihren Auswirkungen mit einer abnehmenden Reaktionstemperatur vergleichbar.

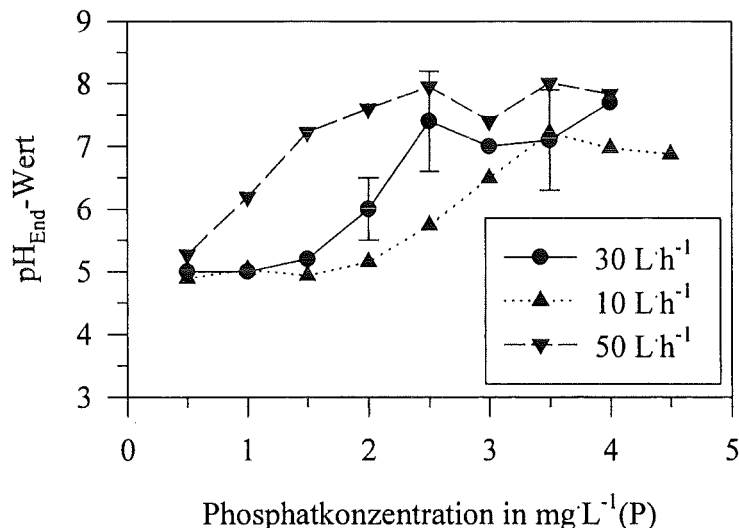


Abbildung 3.3.1: pH_{End} -Werte in Abhängigkeit von der Phosphat-Startkonzentration für unterschiedliche Luftvolumenströme. Reaktionstemperatur: $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Die Reaktionsprodukte weisen eine von der Phosphatkonzentration abhängige Färbung auf. Niedrige Konzentrationen führen zu einem schwarzen Produkt; hohe verursachen ein

hellbraunes. Dazwischen gibt es einen kontinuierlichen Übergang. Dies zeigt schon rein visuell an, daß die Magnetitbildungsreaktion von Phosphationen gestört wird.

3.3.1.2. Identifikation der Reaktionsprodukte mit festkörperanalytischen Methoden

Die IR-Spektroskopie zeigt, daß mit zunehmender Phosphatkonzentration in der Eisen(II)-Lösung der Magnetitanteil im Reaktionsprodukt abnimmt. Die vom Magnetit verursachte Bande (580 - 586 cm^{-1}) verliert mit zunehmender Phosphat-Startkonzentration an Intensität. Sie ist bei einer Reaktionstemperatur von 20 °C und einem Luftvolumenstrom von 10 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ im Spektrum bis zu einer Konzentration von 2,5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (P) erkennbar; darüber nicht mehr (Abbildung 3.3.2).

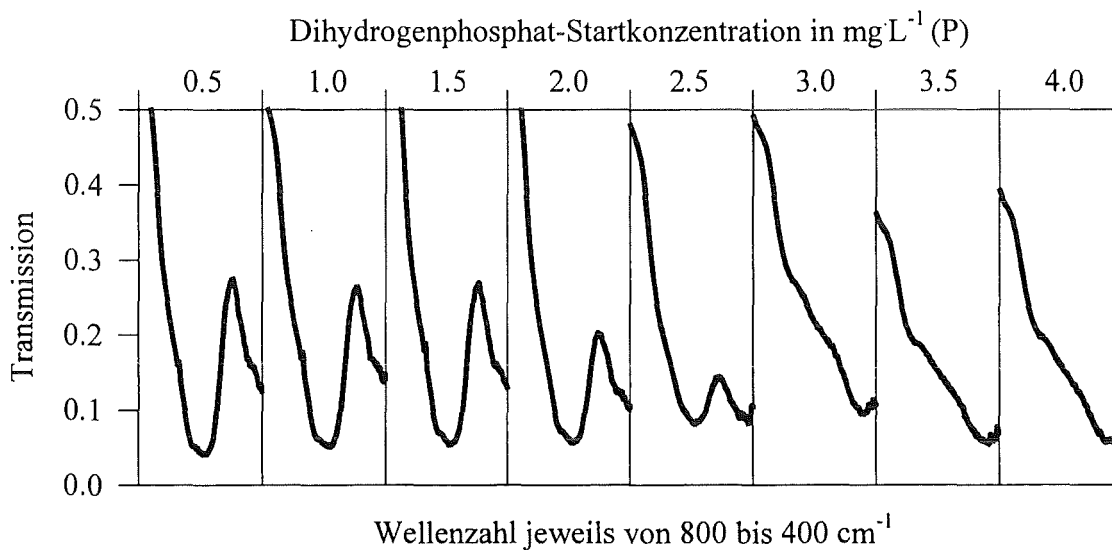


Abbildung 3.3.2: Wellenzahlbereiche, in denen die Magnetitbande in den IR-Transmissionspektren erscheint, in Abhängigkeit von der Phosphat-Startkonzentration, Reaktionstemperatur: 20 °C, Luftvolumenstrom: 10 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$.

Neben der Magnetitbande kann die Sulfatbande bei 1130 cm^{-1} zugeordnet werden. Dies bestätigt die Annahme, daß auch hier die Ausfällung basischer Eisen(III)-sulfate für die hohen pH_{End} -Werte verantwortlich ist. Eindeutige Banden einer Phosphatverbindung können nicht erkannt werden. Allerdings treten zwei weitere Banden bei 1053 und 976 cm^{-1} auf, die von der *P-O*-Streckschwingung der an Eisen koordinierten Phosphationen stammen könnten. Die Mineralphasen des Eisen(III)-phosphats ($\text{FePO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) zeigen im Vergleich dazu sehr ähnliche Banden. (Strengit: 1125, 1024, 990 cm^{-1} ; Phosphosiderit: 1160, 1100 - 1020, 910 cm^{-1} [68]).

In den Röntgendiffraktogrammen sind die Reflexe des Magnetitgitters ebenfalls bis zu einer Konzentration von 2,5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (P) erkennbar. Auch hier nimmt die Intensität der Reflexe des Magnetitgitters mit zunehmender Phosphat-Startkonzentration ab. Bei Konzentrationen über 2,5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (P) sind nur vier Reflexe erkennbar, die von $\delta\text{-FeOOH}$ verursacht sein können (vergleiche Abbildung C.3.3.1 in Anhang C). Wie in Abschnitt 3.2 ist eine eindeutige

Aussage auch hier schwierig; aus der Analogie der Versuchsreihen ist das Vorliegen von $\delta\text{-FeOOH}$ aber sehr wahrscheinlich.

Beide Methoden zeigen, daß die Anwesenheit von Phosphationen in der Reaktionslösung gleiche Auswirkungen auf die Zusammensetzung des Reaktionsprodukts hat wie niedrige Reaktionstemperaturen und schnelle Oxidation: Es kommt zunehmend zur Bildung von $\delta\text{-FeOOH}$ und amorphem Eisen(II)-oxid-Hydrat anstelle von Magnetit.

Beachtenswert ist dabei die Tatsache, daß eine starke Störung bereits bei einer Phosphatkonzentration auftritt, die mit einem Molverhältnis $P/Fe = 0,02$ weit entfernt von einer möglichen stöchiometrischen Ausfällung von Eisen(III)-phosphat ist. Das Phosphat scheint damit katalytisch in die Reaktion einzugreifen. Vorstellbar ist z.B. eine Komplexierung an den Eisenzentren der Kristalloberfläche, die das zu Magnetit führende Kristallwachstum verhindert. So beobachtet *Ocaña et al.* [69] z.B. eine Auswirkung von Phosphat auf die Kristallform von Hämatit bei gleichem Molverhältnis. Als Ursache gibt er eine flächenspezifische Sorption von Phosphationen auf der Fläche parallel zur c-Achse an. Beim weiteren Kristallwachstum werden die Phosphationen wieder desorbiert und stehen für neue Flächen zur Verfügung. Ein ähnlicher Effekt könnte obige Beobachtungen erklären.

3.3.1.3. Sättigungsmagnetisierungen der Reaktionsprodukte

Sämtliche Reaktionsprodukte dieser Versuchsreihen zeigten die für ferri- bzw. ferromagnetische Festkörper charakteristische Hysterese (vergleiche Abbildung C.3.3.2 in Anhang C). Dies unterstützt die Interpretation, daß das Produktspektrum vor allem Magnetit und/oder $\delta\text{-FeOOH}$ enthält, die beide diese Eigenschaft aufweisen.

Abbildung 3.3.3 zeigt die Sättigungsmagnetisierung für unterschiedliche Phosphat-Startkonzentrationen. Wie aus den festkörperanalytischen Untersuchungen vermutet werden konnte, nehmen die magnetischen Momente der Reaktionsprodukte mit steigender Phosphat-Startkonzentration ab und besitzen bei Konzentrationen über $3,0 \text{ mgL}^{-1}$ (P) nur noch sehr kleine Werte. Dies kann durch die zunehmende Bildung des im Vergleich zum Magnetit schwächer magnetischen $\delta\text{-FeOOH}$ und paramagnetischem Eisen(III)-oxid-Hydrat begründet werden. Zunehmende Phosphatkonzentrationen haben demnach gleiche Auswirkungen wie abnehmende Reaktionstemperaturen.

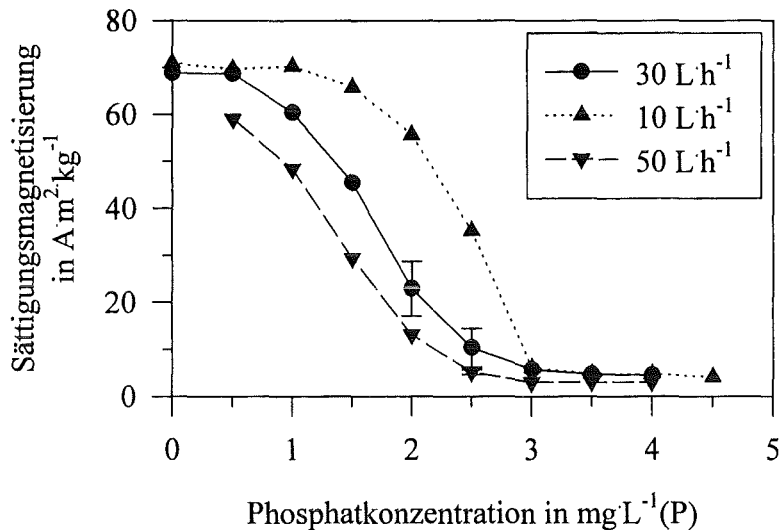


Abbildung 3.3.3: Sättigungsmagnetisierungen der Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von der Phosphat-Startkonzentration für unterschiedliche Luftvolumenströme. Reaktionstemperatur: 20 °C.

Wenn deren Einfluß auf die Magnetitbildung in etwa von gleicher Größenordnung ist, dann sollte es möglich sein, eine höhere Phosphatkonzentration mit einer höheren Reaktionstemperatur zu kompensieren. Durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur von 20 auf 30 °C kann das magnetische Moment auf über 40 A·m²·kg⁻¹ gesteigert werden, was etwa 50 % des Werts des Reaktionsprodukts entspricht, das aus phosphatfreier Lösung gewonnen wird (Tabelle 3.3.1). Dies ist ein weiteres Indiz für die These, daß die Phosphationen durch einen Oberflächeneffekt in die Reaktion eingreifen. Würden sie die Magnetitbildung durch eine Erhöhung der Oxidationsgeschwindigkeit verhindern, so müßte dieser Effekt auch bei höheren Temperaturen zu beobachten sein, da Reaktionsgeschwindigkeiten mit steigender Temperatur zunehmen. In dem hier vorliegenden Fall scheint aber vielmehr die Phasenbildungsgeschwindigkeit des Magnetits durch die erhöhte Reaktionstemperatur soweit beschleunigt zu werden, daß der störende Einfluß von Phosphationen durch Oberflächeneffekte zurückgedrängt werden kann.

Tabelle 3.3.1: Sättigungsmagnetisierungen von Reaktionsprodukten aus phosphathaltigen Lösungen bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen. Phosphatkonzentration: $c_0(tPO_4) = 2,5 \text{ mg·L}^{-1}$, Luftvolumenstrom: 30 L·h⁻¹.

Reaktionstemperatur in °C	Sättigungsmagnetisierung in A·m²·kg⁻¹
20	6,17
25	25,51
30	43,63

3.3.2. Einfluß der Anionen der Kohlensäure

3.3.2.1. Farbe der Reaktionsprodukte und naßchemische Parameter

Carbonat wurde in Form von Hydrogencarbonat zugegeben. Bei den hohen pH-Werten während der Magnetitbildung ist dieses etwa zur Hälfte zu Carbonationen deprotoniert ($pK_{s2} = 10,3$). Ebenso wie im Falle des Phosphats konnte auch beim Carbonat eine Störung der Magnetitbildung beobachtet werden, wenn auch in geringerem Umfang. Sie äußerte sich zum einen in der Farbe der Reaktionsprodukte und zum anderen in den pH_{End} -Werten. Mit zunehmender Hydrogencarbonat-Konzentration steigen diese deutlich an (Abbildung 3.3.4), und das Reaktionsprodukt besitzt eine hellere braune Farbe.

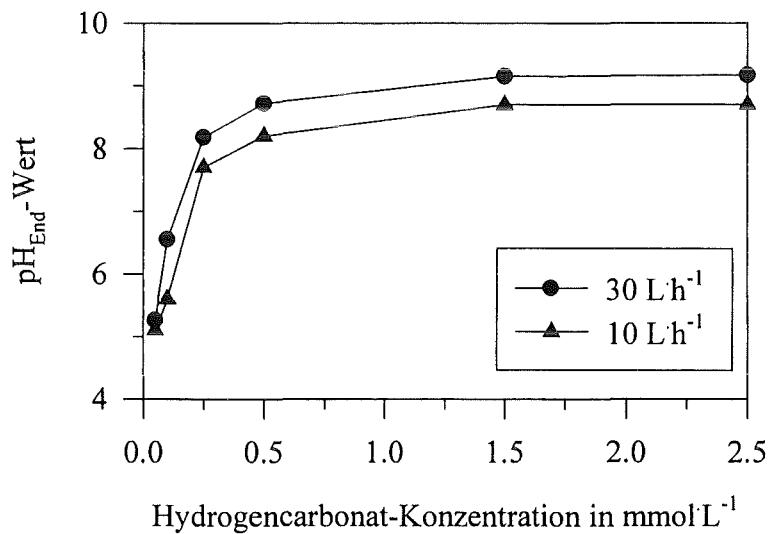


Abbildung 3.3.4: pH_{End} -Werte in Abhängigkeit von der Hydrogencarbonat-Startkonzentration für unterschiedliche Luftvolumenströme. Reaktionstemperatur: 20 °C.

3.3.2.2. Identifikation der Reaktionsprodukte mit festkörperanalytischen Methoden

Die IR-Spektren zeigen die Magnetitbande bei ca. 580 cm^{-1} mit abnehmender Intensität bis zu einer Hydrogencarbonat-Startkonzentration von $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ unabhängig vom Luftvolumenstrom. Über dieser Konzentration ist diese Bande nicht mehr in den IR-Spektren enthalten. Die Anionen der Kohlensäure verhindern also ebenso wie Phosphationen die Ausbildung von Magnetit. Dieser wird allerdings hier auch dann noch gebildet, wenn der pH_{End} -Wert scheinbar eine deutliche Störung der Reaktion anzeigt. Als weiteres Reaktionsprodukt kann Goethit (Banden bei 885 und 793 cm^{-1}) ab einer Konzentration von $c(\text{tCO}_3) = 1,5 \text{ mmol L}^{-1}$ bei einem Luftvolumenstrom von 30 L h^{-1} bzw. ab $0,25 \text{ mmol L}^{-1}$ bei 10 L h^{-1} identifiziert werden. Bei einer Hydrogencarbonat-Startkonzentration über $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ erscheint eine weitere Bande bei 1018 cm^{-1} ; sie könnte von Lepidokrokit [4] hervorgerufen sein (vergleiche Abbildung C.3.3.3 in Anhang C).

Die Reflexe des Magnetitgitters in den Röntgendiffraktogrammen zeigen eine abnehmende Intensität mit zunehmender Carbonatkonzentration (Abbildung 3.3.5). Der stärkste Abfall ist

dabei im Bereich zwischen $0,5$ und $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$ ($t\text{CO}_3$) zu verzeichnen. Der leichte Anstieg bis zu dieser Konzentration ist nicht signifikant und kann z.B. durch Spannungsschwankungen in der Stromversorgung des Diffraktometers verursacht sein. Die Reflexe des Goethitgitters erscheinen ab $c(t\text{CO}_3) = 0,5 \text{ mmol L}^{-1}$, die des $\delta\text{-FeOOH}$ -Gitters ab $c(t\text{CO}_3) = 1,5 \text{ mmol L}^{-1}$. Reflexe des Lepidokrokit-Gitters können nicht erkannt werden (Abbildung 3.3.6).

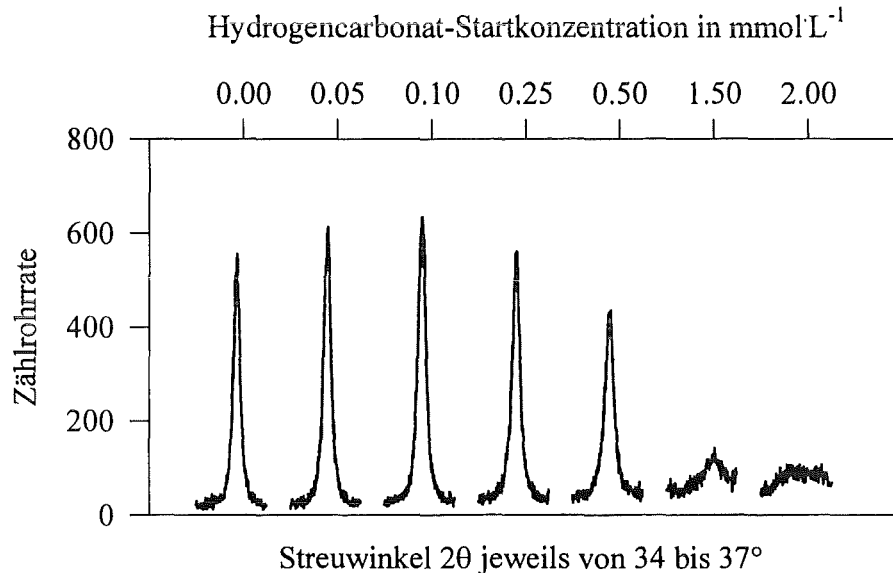


Abbildung 3.3.5: Darstellung der Winkelbereiche, in denen der Reflex der Magnetitstruktur mit der relativen Intensität 100 erscheint, in Abhängigkeit von der Hydrogencarbonat-Startkonzentration. Reaktionstemperatur: $20 \text{ }^\circ\text{C}$, Luftvolumenstrom: 30 L h^{-1} .

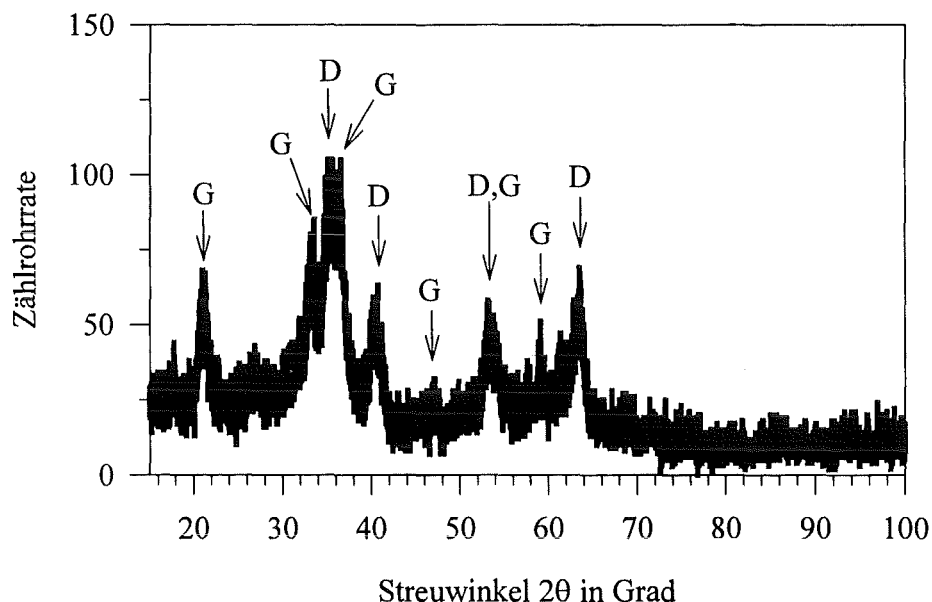


Abbildung 3.3.6: Röntgendiffraktogramme eines Reaktionsprodukts aus carbonathaltiger Lösung. Hydrogencarbonat-Startkonzentration: $c_0(t\text{CO}_3) = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$, Luftvolumenstrom: 30 L h^{-1} , Reaktionstemperatur: $20 \text{ }^\circ\text{C}$, „D“ kennzeichnet die Reflexe des $\delta\text{-FeOOH}$, „G“ die des Goethits.

Die aus der Reflexlage ermittelten Netzebenenabstände sind in Tabelle C.3.3.1 in Anhang C den Literaturwerten für $\delta\text{-FeOOH}$ und Goethit gegenübergestellt. Die Berechnung der Gitterkonstanten mit *Powd Mult* [61] für die orthorhombische Goethit-Symmetrie (Pbnm(62)) war mit der richtigen hkl-Indexierung möglich und führte zu folgenden Werten: $a = 4,619 \text{ \AA}$, $b = 9,949 \text{ \AA}$, $c = 3,030 \text{ \AA}$ (Literaturwerte [ASTM-Karte 29-713]: $a = 4,608 \text{ \AA}$, $b = 9,956 \text{ \AA}$, $c = 3,022 \text{ \AA}$). Damit läßt sich das Vorliegen von Goethit im Reaktionsprodukt neben der IR-Spektroskopie auch mit der Röntgendiffraktometrie bestätigen, und die Reaktionsprodukte aus carbonathaltiger Lösung unterscheiden sich deutlich von allen bis hierhin vorgestellten. Die Anionen der Kohlensäure scheinen ab einer gewissen Konzentration die Bildung vor allem von Goethit aber auch von Lepidokrokit, $\delta\text{-FeOOH}$ und amorphem Eisen(III)-oxid-Hydrat zu begünstigen. Über die bevorzugte Bildung von Goethit aus Eisen(II)-hydrogencarbonat-Lösungen berichtet auch *Feitknecht* [19].

3.3.2.3. Sättigungsmagnetisierungen der Reaktionsprodukte

Die Sättigungsmagnetisierungen der Reaktionsprodukte aus carbonathaltigen Lösungen sinken mit zunehmender Hydrogencarbonat-Startkonzentration (Abbildung 3.3.7). Ursache dessen ist die vermehrte Bildung von paramagnetischen Produkten wie Goethit, Lepidokrokit und amorphen Eisen(III)-oxid-Hydraten anstelle des ferrimagnetischen Magnetits. Die Störung der Magnetitbildung tritt dabei schon bei einem Molverhältnis $C/Fe = 0,05$ auf; sie kann damit keine Folge einer stöchiometrischen Ausfällung von Siderit (FeCO_3) sein. Ähnlich wie die Phosphationen scheinen die Anionen der Kohlensäure durch Oberflächenreaktionen katalytisch in die Reaktion einzugreifen. So ist eine Bildung einer dünnen Siderit-Schicht auf den primär gebildeten Mischhydroxiden denkbar.

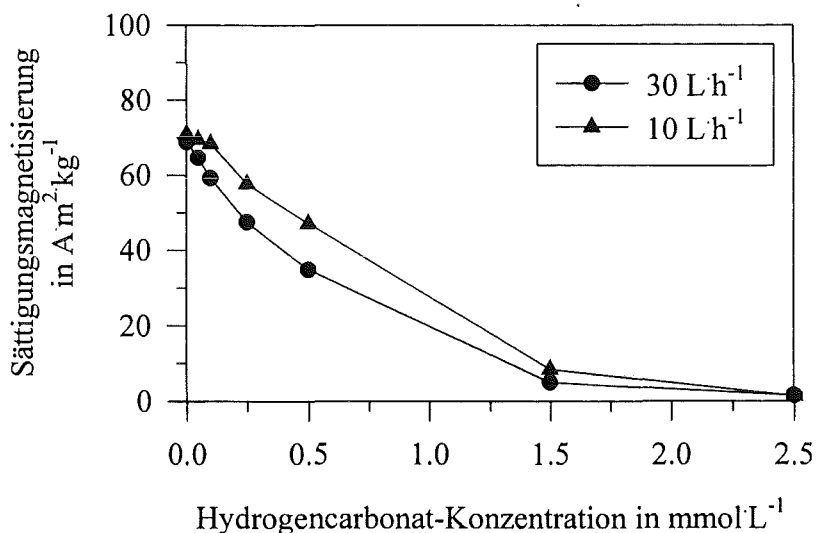
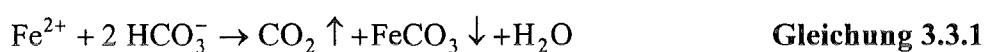


Abbildung 3.3.7: Sättigungsmagnetisierungen der Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von der Hydrogencarbonat-Startkonzentration für unterschiedliche Luftvolumenströme. Reaktionstemperatur: 20 °C.

Der Störung der Magnetitbildung durch Hydrogencarbonationen kann im Gegensatz zu der durch Phosphationen begegnet werden: Hydrogencarbonationen können der Lösung über das Kohlensäure-Gleichgewicht in Form von gasförmigem CO_2 entzogen werden, wenn durch den Reaktor ein Gasstrom geleitet wird, in dem ein sehr kleiner CO_2 -Partialdruck herrscht. Der Stickstoffstrom zur Entfernung des gelösten Sauerstoffs kann z.B. dazu eingesetzt werden. Es wurde daher ein Experiment durchgeführt, bei dem 40 min mit einem Stickstoffstrom gespült wurde. Dabei konnte das Entstehen eines grünlichen Siderit-Niederschlags beobachtet werden. Die erhaltene Suspension wurde abfiltriert und die Konzentration an anorganischem Kohlenstoff (DIC) mit Hilfe eines DOC-Gerätes bestimmt. Im Filtrat konnte kein gelöster anorganischer Kohlenstoff mehr nachgewiesen werden. Das vorgelegte Hydrogencarbonat wird damit etwa jeweils zur Hälfte in gasförmiges CO_2 und Carbonationen umgesetzt, wobei letztere mit Eisen(II)-Ionen Siderit ($FeCO_3$) bilden und somit der Lösung ebenfalls weitgehend entzogen sind (Gleichung 3.3.1).



Eine Reaktionsstörung durch die Anionen der Kohlensäure sollte so zurückgedrängt werden können. Wird die Magnetitbildung aus einer derart konditionierten Lösung (Suspension) ausgeführt, so erreicht die Sättigungsmagnetisierung trotzdem nur einen Wert von $6,03 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$. Sie liegt damit zwar über der des entsprechenden Vergleichsversuchs ohne CO_2 -Austreibung von $1,52 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$, erfüllt aber nicht die Erwartungen. Man muß demnach annehmen, daß nicht nur die Anionen der Kohlensäure sondern auch der Siderit-Festkörper die Reaktion zu Magnetit hemmen. Dies könnte z.B. dadurch verursacht sein, daß die Sideritkristalle als Kristallisationskeime wirken, die eher eine Reaktion zu Goethit oder anderen Eisen(III)-oxidhydroxiden begünstigen.

3.4. Einfluß von Schwermetallionen

Von Magnetit ist bekannt, daß in seinem Gitter Eisen(II)-Ionen durch andere Schwermetallionen in der Oxidationsstufe zwei — unter Ausbildung des jeweiligen Schwermetallferrits — ersetzt werden können [16]. Liegen während der Bildung des Magnetits durch Oxidation von Eisen(II)-hydroxid solche Ionen, z.B. Kupferionen, im Wasser vor, so kann dieser Einbau beobachtet werden. Unter welchen Umständen dies erfolgt, ist hauptsächlich bei großem Eisenüberschuß, wie z.B. in den Arbeiten zum Ferrit-Prozeß, untersucht worden (vergleiche Kapitel 1).

Für den Zweck der vorliegenden Arbeit sollte die Frage der Inkorporation von Schwermetallen in das Magnetitgitter an den Beispielen Kupfer und Cadmium untersucht werden. Interessant waren wäßrige Medien, wie sie bei der Abwasserreinigung bei dem angestrebten Prozeß mit Magnetseparatoren vorliegen könnten. Besonders wichtig erschien der Einfluß des Schwermetall / Eisen-Verhältnisses in der Lösung auf die Bildungsreaktion bei Temperaturen unter $20 \text{ }^\circ\text{C}$ und die Fragestellung, ob bei einem stöchiometrischen Überschuß an Schwermetallionen ein Festkörper mit einem ausreichenden magnetischen Moment gebildet werden kann.

Entsprechende Untersuchungen über die Bildung von Zinkferriten waren bereits Thema eigener Vorarbeiten [49,50]. Dort hatte sich gezeigt, daß Zinkionen zwar in geringem Umfang in Magnetit unter Ausbildung eines Zinkferrits eingebaut werden, daß diese aber die Bildungsreaktion zu Magnetit bzw. Ferrit in der Art stören, daß mit steigender Zinkionen-Konzentration vermehrt amorphes Eisen(III)-oxid-Hydrat neben Zinkhydroxid gebildet wird.

3.4.1. Einfluß von Kupferionen

Mit Cu^{2+} -Ionen kann es prinzipiell zur Ausbildung des Kupferferrits CuFe_2O_4 kommen. Dieser bildet mit Magnetit eine Mischkristallreihe mit großem Homogenitätsbereich und zeigt im Magnetfeld ferromagnetisches Verhalten [70]. Für eine magnetische Separation wäre damit die Bildung von Kupferferrit nicht von Nachteil.

3.4.1.1. Farbe der Reaktionsprodukte und naßchemische Parameter

Unabhängig von den Versuchsbedingungen zeigten alle Reaktionsprodukte eine schwarze Färbung. Berücksichtigen muß man hierbei aber, daß das Kupferoxid Tenorit (CuO) ebenso wie Magnetit diese Farbe besitzt [70]. Demgegenüber wiesen die pH-Werte nach einer Reaktionszeit von 120 Minuten eine Abhängigkeit von der Kupfer-Startkonzentration auf. Wenn auch die Standardabweichungen größer als erwünscht ausfielen, so ist doch ein deutlicher Trend erkennbar: Die pH_{End} -Werte steigen mit zunehmendem Cu/Fe -Molverhältnis zuerst rasch, oberhalb von $\text{Cu/Fe} = 1$ dagegen nur noch langsam an (Abbildung 3.4.1). Die unterschiedlichen Reaktionstemperaturen 20 und 30 °C hatten dabei keinen erkennbaren Einfluß.

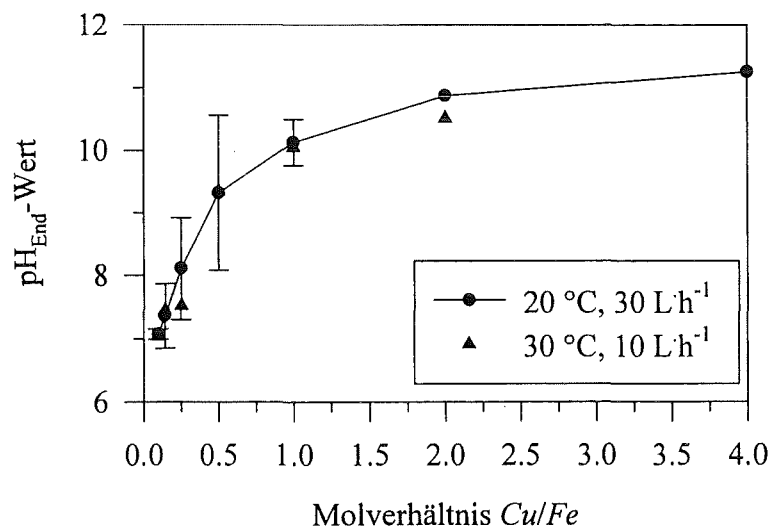


Abbildung 3.4.1: pH-Werte am Ende der Reaktion ($t = 120 \text{ min}$) in Abhängigkeit vom Start-Molverhältnis Cu/Fe bei Versuchen aus kupferhaltiger Lösung. Reaktionstemperatur: 20 °C, Luftvolumenstrom: 30 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$.

Die Konzentrationen des gelösten Kupfers im Filtrat fallen mit steigendem Molverhältnis Cu/Fe und damit steigendem pH_{End} -Wert ab (siehe Tabelle C.3.4.1 in Anhang C). Sie sind bis $Cu/Fe = 0,5$ höher als die Zahlenwerte, die sich aus dem Löslichkeitsprodukt von $Cu(OH)_2$ berechnen lassen [71]. Die Ursache ist darin zu sehen, daß sich das entsprechende Gleichgewicht nach 120 min noch nicht eingestellt hat. Mit der maximalen, im Filtrat gemessenen Konzentration von $3,08 \text{ mgL}^{-1}$ und der bei diesem Versuch verwendeten Startkonzentration von $45,39 \text{ mgL}^{-1}$ folgt, daß in allen Versuchen mindestens 93 % des Kupfers im Reaktionsprodukt vorliegen. Bei Molverhältnissen von $Cu/Fe \geq 0,5$ sind die Kupferionen quantitativ im Präparat enthalten, und das Molverhältnis Cu/Fe darin entspricht demjenigen beim Reaktionsstart.

Der zeitliche Verlauf der naßchemischen Parameter unterscheidet sich in zwei Punkten deutlich von den Versuchen ohne Anwesenheit von Kupferionen. Die im folgenden dargestellten Effekte sind eine Besonderheit von Kupferionen, da sie z.B. bei Zink- oder Cadmiumionen nicht beobachtet werden konnten.

a) Verlauf der Sauerstoffkonzentration

Bei Molverhältnissen $Cu/Fe \geq 1$ beginnt der Anstieg der Sauerstoffkonzentration sofort mit der Luftzufuhr (in Abbildung 3.4.2 durch eine senkrechte Linie gekennzeichnet). Dies bedeutet, daß Kupfer in die Oxidationsreaktion von Eisen(II) zu Eisen(III) eingreift. Kupfer(II)-hydroxid $Cu(OH)_2$ zeigt in vielen Reaktionen, wie z.B. der Zersetzung von Methanol oder Wasserstoffperoxid, katalytische Eigenschaften [70]. Intermediär tritt bei solchen Reaktionen das Kupfer in der Oxidationsstufe eins, z.B. als Cu_2O , auf. Denkbar ist deshalb, daß hier Eisen(II) mit Kupfer(II) zu Eisen(III) und Kupfer(I) reagiert. Eine solche Reaktion ist — unter Berücksichtigung der pH-Wert-Abhängigkeit der Redoxpotentiale der beteiligten Redoxsysteme — thermodynamisch möglich. Die Kupfer(I)-Verbindung reagiert dann scheinbar langsamer mit dem Luftsauerstoff, als dieser in den Reaktor eingebracht wird.

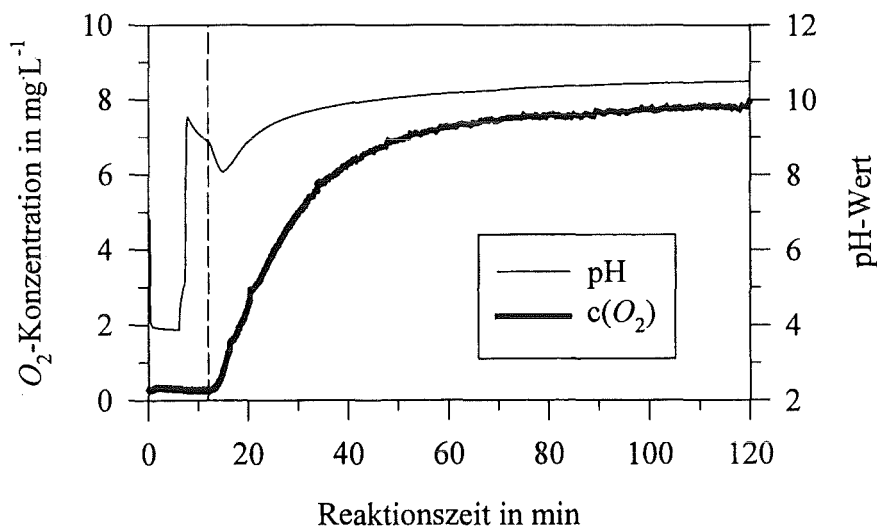


Abbildung 3.4.2: Zeitlicher Verlauf von pH-Wert und Sauerstoffkonzentration. Molverhältnis $Cu/Fe = 1$, Reaktionstemperatur: $20 \text{ }^\circ\text{C}$, Luftvolumenstrom: $30 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$.

b) Verlauf des pH-Werts

Nach einem Absinken des pH-Werts, der das Ende der Eisen-Oxidationsreaktion anzeigt, kommt es im weiteren Verlauf zu einem erneuten Anstieg (Abbildungen 3.4.2. und 3.4.3.). Diese Beobachtung konnte weder bei Experimenten aus reinen Eisen(II)-Lösungen noch bei denen mit Zink- oder Cadmiumionen gemacht werden [50].

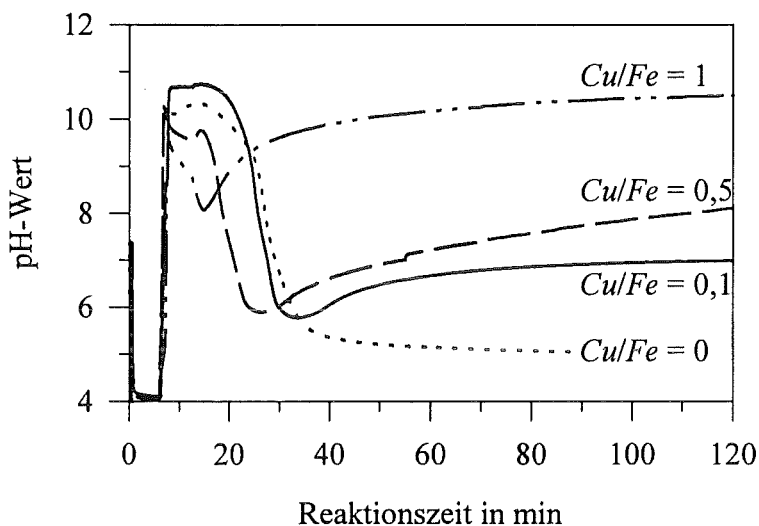


Abbildung 3.4.3: Verlauf der pH-Werte während der Reaktion für unterschiedliche Start-Molverhältnisse Cu/Fe . Reaktionstemperatur: 20 °C, Luftvolumenstrom: 30 L·h⁻¹.

Der Effekt muß daher von einer Reaktion hervorgerufen werden, an der Kupferverbindungen beteiligt sind. Ursache könnten eine langsame Bildung von kristallinem Kupferoxid — aus primär gebildeten basischen Kupfersulfaten oder der vermuteten Kupfer(I)-Verbindung — und damit gekoppelte Sorptionseffekte sein.

Zu Prüfen war, ob diese „Nachreaktion“ einen merklichen Einfluß auf die Zusammensetzung des Reaktionsprodukts hat. Ein Vergleichsversuch, der im pH-Wert-Minimum abgebrochen wurde, zeigte keine Unterschiede in den festkörperanalytischen Untersuchungen. Auch die Sättigungsmagnetisierung dieses Reaktionsprodukts war mit $M_{m,s} = 38,34 \text{ A m}^2 \text{ kg}^{-1}$ fast identisch mit derjenigen, die das entsprechende Produkt bei einer Reaktionszeit von 120 min zeigte ($M_{m,s} = 36,77 \text{ A m}^2 \text{ kg}^{-1}$). Ein deutlicher Einfluß der beschriebenen nachgeschalteten Reaktion auf die Produktzusammensetzung kann damit nicht festgestellt werden.

3.4.1.2. Identifikation der Reaktionsprodukte mit festkörperanalytischen Methoden

Die Magnetitbande in den IR-Spektren ($566 - 594 \text{ cm}^{-1}$) verliert mit zunehmendem Molverhältnis Cu/Fe an Intensität; sie ist bis $Cu/Fe = 0,5$ zu erkennen. Die Tatsache, daß trotzdem immer ein schwarzes Reaktionsprodukt gebildet wurde, deutet auf das Vorliegen von schwarzem Tenorit im Reaktionsprodukt hin. Dessen Auftreten kann mit zwei Banden bei 599 cm^{-1} und 483 cm^{-1} in Verbindung gebracht werden (Literaturwerte: 610 cm^{-1} , 500 cm^{-1} ,

410 cm^{-1} [59]), die bei Molverhältnissen $\text{Cu/Fe} \geq 1$ im IR-Spektrum erscheinen (siehe Abbildung C.3.4.1 im Anhang C).

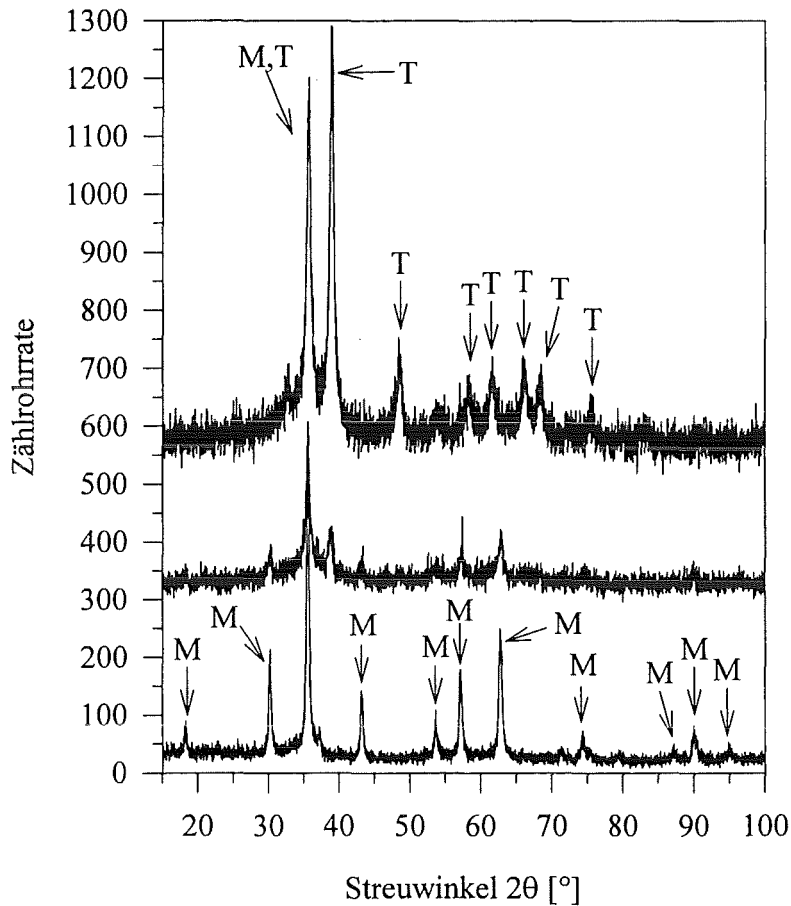


Abbildung 3.4.4: Röntgendiffraktogramme dreier Reaktionsprodukte aus kupferhaltiger Lösung. Oben: $\text{Cu/Fe} = 4$ (Zählrohrrate + 300), Mitte: $\text{Cu/Fe} = 0,5$ (Zählrohrrate + 250), unten: $\text{Cu/Fe} = 0,1$, Reaktionstemperatur: 20 °C, Luftvolumenstrom: 30 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$, „M“ kennzeichnet die Reflexe des Magnetit / Ferrit-Gitters, „T“ kennzeichnet die Reflexe des Tenorit-Gitters.

In den Röntgendiffraktogrammen erscheinen bei allen angewandten Reaktionsbedingungen oberhalb einem Molverhältnis $\text{Cu/Fe} = 1$ keine Magnetitreflexe mehr. Zusätzlich tauchen für $\text{Cu/Fe} \geq 0,5$ weitere Reflexe auf, die dem Kupferoxid Tenorit (CuO) zugeordnet werden können (Abbildung 3.4.4 und Tabelle C.3.4.2 in Anhang C). Die Berechnung der Gitterkonstanten mit *Powd Mult* [61] für die monokline Tenorit-Symmetrie ($C2/c(15)$) war mit der richtigen hkl-Indizierung möglich und führte zu folgenden Werten: $a = 4,714 \text{ \AA}$, $b = 3,404 \text{ \AA}$, $c = 5,132 \text{ \AA}$, $\beta = 99,76^\circ$ (Literaturwerte [ASTM-Karte 45-939]: $a = 4,685 \text{ \AA}$, $b = 3,426 \text{ \AA}$, $c = 5,130 \text{ \AA}$, $\beta = 99,55^\circ$). Damit wird das Vorliegen von röntgenkristallinem Tenorit im Reaktionsprodukt bestätigt, der sich vor allem bei hohen Kupferkonzentrationen und höherer Reaktionstemperatur bildet.

Die aus der Reflexlage mit *Powd Mult* berechneten Gitterkonstanten für das kubische Magnetitgitter zeigen keine Abhängigkeit von dem Molverhältnis Cu/Fe (vergleiche Tabelle C.3.4.3 in Anhang C) und liegen im Bereich der Gitterkonstanten der Reaktionsprodukte aus

Lösungen, die keine Kupferionen enthalten. Es lassen sich daher mit der Röntgendiffraktometrie keine Aussagen tätigen, ob Kupferionen zumindest teilweise in das Magnetitgitter unter Ausbildung eines Magnetit-Kupferferrit-Mischkristalls eingebaut wurden. Zur Klärung dieser Frage wurde die Mößbauer-Spektroskopie angewendet. Die Reaktionsprodukte mit $Cu/Fe = 0,1$ und $0,25$ zeigten Mößbauer-Spektren mit einer Komponente ohne magnetische Hyperfeinaufspaltung und drei Komponenten mit dieser. Die Ergebnisse der Ausgleichsrechnung erlauben folgende Zuordnung: Magnetit = Komponenten 1 und 2, Goethit = Komponente 3 und Ferrihydrit = Komponente 4 (Abbildung 3.4.5 und Tabelle 3.4.1).

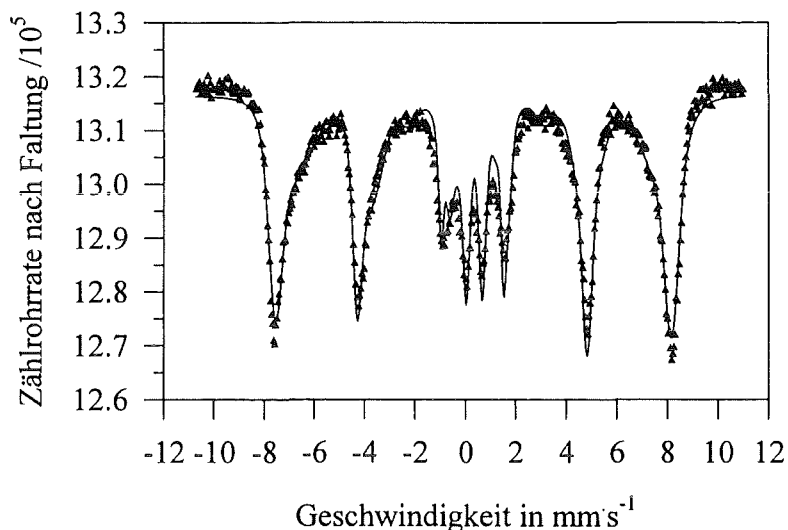


Abbildung 3.4.5: Mößbauer-Spektrum eines Reaktionsprodukts aus kupferionenhaltiger Lösung mit Kurve der Ausgleichsrechnung. Molverhältnis $Cu/Fe = 0,25$, Reaktionstemperatur: 40 °C , Luftvolumenstrom: 30 L·h^{-1} .

Das Reaktionsprodukt mit $Cu/Fe = 0,1$ zeigt fast identische Mößbauer-Parameter wie das Präparat aus dem Vergleichsversuch ohne Kupferionen (Tabelle 3.4.1). Dagegen zeigt das Produkt mit $Cu/Fe = 0,25$ sowohl für das Fe^{3+} - als auch für das $Fe^{2,5+}$ -Untergitter eine deutliche Reduktion der magnetischen Hyperfeinaufspaltung. Dies ist als Hinweis dafür zu werten, daß Cu^{2+} -Ionen teilweise Fe^{2+} -Ionen im Gitter ersetzt haben und die magnetische Ordnung stören.

Tabelle 3.4.1: Ergebnisse der Ausgleichsrechnung zu den Mößbauer-Spektren bei 295 K von Reaktionsprodukten aus kupferionenhaltigen Lösungen. Reaktionstemperatur: 40 °C, Luftvolumenstrom: 30 L·h⁻¹, Literaturwerte für Magnetit, Goethit und Ferrihydrit [4].

Molverhältnis <i>Cu/Fe</i>	Komponente	Isomerieverschiebung in mm·s ⁻¹	Quadrupol- Aufspaltung g In mm·s ⁻¹	Feldstärke der Hyperfeinauf- spaltung in T	Eisen- Anteil in %
0	1	0,29	-0,007	49,4	43,5
	2	0,62	0,014	46,5	37,6
	3	0,41	-0,076	35,5	14,7
	4	0,35	0,68	—	4,2
0,1	1	0,29	0,007	49,2	44,6
	2	0,54	-0,021	46,4	41,4
	3	0,44	-0,005	35,7	10,2
	4	0,31	0,62	—	3,8
0,25	1	0,29	0,017	48,8	38,1
	2	0,51	-0,033	45,1	40,9
	3	0,57	0,120	29,0	8,6
	4	0,36	0,64	—	1,2
2		0,34	0,75	—	
Literatur- werte	Magnetit Fe ³⁺	0,26	-0,02	49	33,3
	Magnetit Fe ^{2,5+}	0,67	0	46	66,7
	Goethit	0,37	-0,26	38,2	
	Ferrihydrit	0,35	0,71	—	

Ein Maß für den Massenanteil von kristallinem Magnetit im Reaktionsprodukt stellt die Intensität der Röntgenreflexe dar. In Abbildung 3.4.6 ist der intensitätsstärkste Reflex als Funktion des *Cu/Fe*-Molverhältnisses aufgetragen. Sie verdeutlicht, daß mit zunehmender Kupfer-Startkonzentration eine merkliche Abschwächung der vom Ferritgitter herrührenden Röntgenreflexe und damit ein Rückgang des Massenanteils und/oder der Kristallinität des Magnetits zu verzeichnen ist. Die größte Änderung findet dabei im Bereich um *Cu/Fe* = 0,5 statt; also in dem Bereich, in dem die Stöchiometrie von Kupferferrit überschritten wird. Gleichzeitig ist zu erkennen, daß der Streuuntergrund deutlich ansteigt, was ein weiteres Indiz für die zunehmende Bildung amorpher Phasen ist. Die Tatsache, daß der Reflex bei Molverhältnissen *Cu/Fe* ≥ 2 scheinbar wieder ansteigt, ist dadurch begründet, daß Tenorit im betrachteten Winkelbereich ebenfalls einen starken Reflex erzeugt, dessen Lage sich wegen der recht großen Halbwertsbreite kaum vom Reflex des Magnetitgitters unterscheiden läßt (vergleiche Abbildung 3.4.4).

Kupferionen zeigen demzufolge ebenso wie Zinkionen einen direkten Einfluß auf die Magnetitbildungsreaktion: Mit zunehmender Kupferkonzentration wird nicht mehr das Ferritgitter sondern amorphe Eisen(III)-oxid-Hydratphasen sowie Kupferoxid und -hydroxid gebildet. Dabei spielt im betrachteten Konzentrationsbereich einzig das *Cu/Fe*-Verhältnis eine Rolle, da eine Versuchsreihe mit einer konstanten Kupfer-Startkonzentration von $c(\text{Cu}^{2+}) = 2 \text{ mmol L}^{-1}$ und Variation der Eisen(II)-Startkonzentration identische Ergebnisse lieferte.

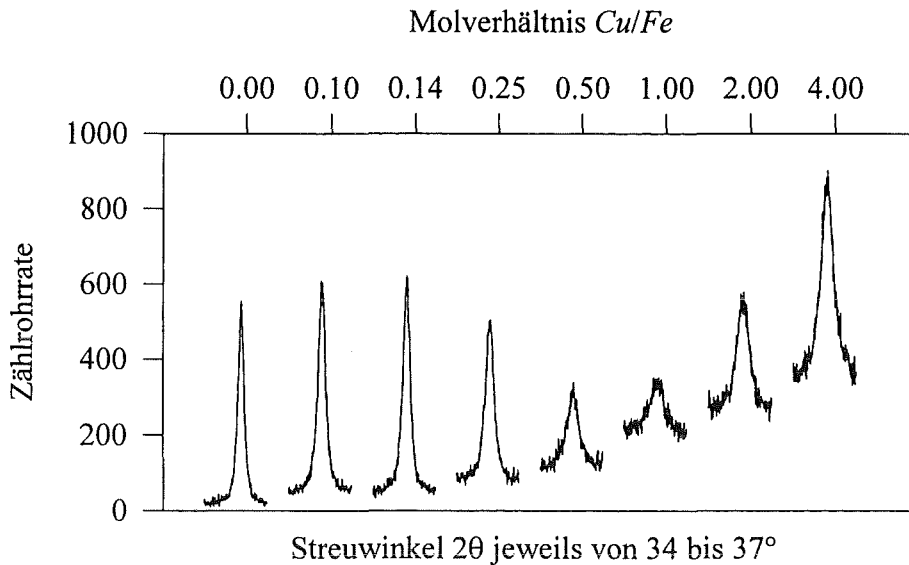


Abbildung 3.4.6: Darstellung der Winkelbereiche, in denen der Reflex der Magnetitstruktur mit der relativen Intensität 100 erscheint, in Abhängigkeit vom Molverhältnis Cu/Fe . Reaktionstemperatur: 20 °C, Luftvolumenstrom: 30 L·h⁻¹.

3.4.1.3. Sättigungsmagnetisierungen

Die Produktzusammensetzung hat auch direkte Folgen auf die magnetischen Eigenschaften. So zeigt amorphes Eisen(III)-oxid-Hydrat wie auch Kupferhydroxid und -oxid nur paramagnetisches Verhalten. Dementsprechend nehmen die Sättigungsmagnetisierungen der Präparate mit zunehmendem Molverhältnis Cu/Fe ab (Abbildung 3.4.7).

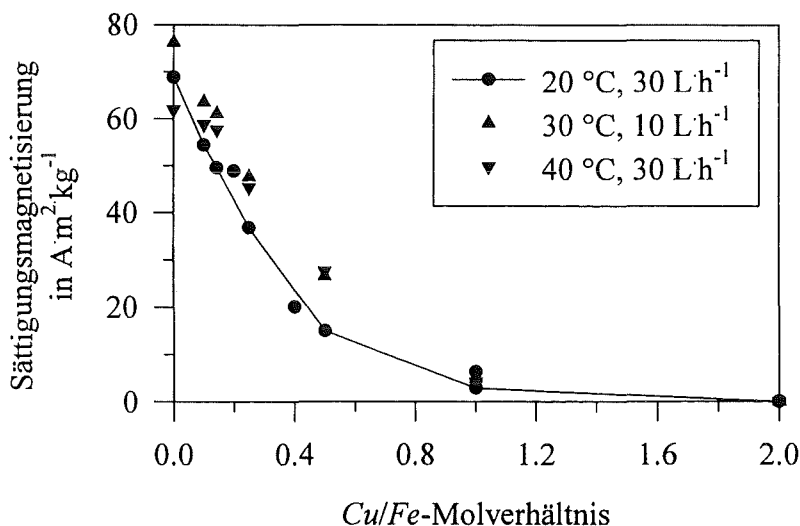


Abbildung 3.4.7: Sättigungsmagnetisierungen der Reaktionsprodukte in Abhängigkeit des Cu/Fe -Molverhältnisses für unterschiedliche Reaktionstemperaturen und Luftvolumenströme.

Wie bei den Störungen durch Phosphat- und (Hydrogen-)Carbonationen haben auch der Volumenstrom der zugeführten synth. Luft und die Reaktionstemperatur Auswirkungen, wenn diese auch gering ausfallen. Als Resultat dieser Versuchsreihen kann festgehalten werden, daß bei Molverhältnissen $Cu/Fe > 0,5$ nur noch ein weitgehend paramagnetischer Feststoff entsteht. Er zeigt darüberhinaus für $Cu/Fe \geq 2$ keine Hysterese mehr in der Magnetisierungskurve (Abbildung 3.4.8). Das Eisen(III)-hydroxidoxid $\delta\text{-FeOOH}$ kann demnach hier kaum gebildet worden sein. Die Suszeptibilitäten der Reaktionsprodukte, die den Steigungen der Magnetisierungskurven entsprechen, zeigt Tabelle 3.4.2. Die Zunahme des Tenorit-Anteils im Reaktionsprodukt zeigt sich in der Abnahme der Suszeptibilitäten mit zunehmendem Molverhältnis Cu/Fe , da Tenorit eine sehr viel kleinere Suszeptibilität besitzt als das amorphe Eisen(III)-oxid-Hydrat, dessen Suszeptibilität im Bereich anderer Eisenverbindungen liegen sollte.

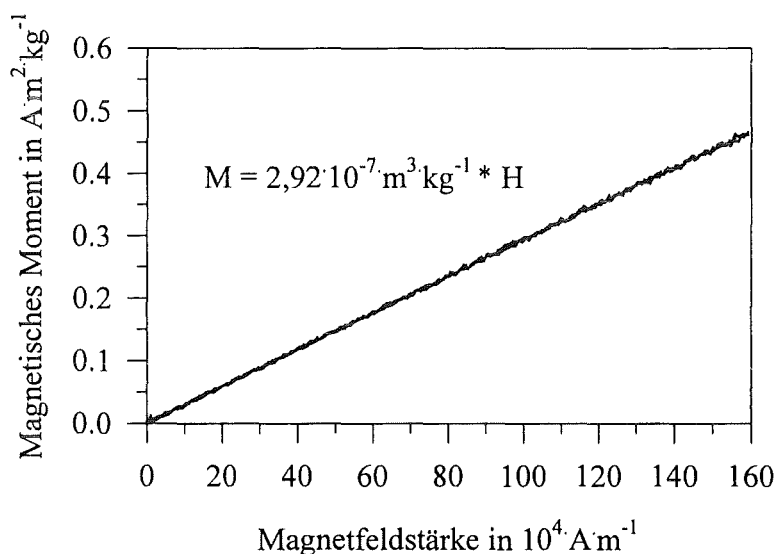


Abbildung 3.4.8: Magnetisierungskurve für ein Reaktionsprodukt aus kupferhaltiger Lösung. Molverhältnis $Cu/Fe = 2$, Reaktionstemperatur: 40 °C, Luftvolumenstrom: 30 L h⁻¹.

Tabelle 3.4.2: Suszeptibilitäten der rein paramagnetischen Reaktionsprodukte und Literaturwerte für Tenorit [70] und verschiedene Eisenverbindungen [72] ($\chi_{SI} = \chi_{cgs} \cdot 4\pi/1000$).

Molverhältnis Cu/Fe	Reakt.- temp. in °C	Luftvol.- strom in L·h ⁻¹	Suszeptibilität in 10 ⁻⁷ m ³ ·kg ⁻¹
10	20	30	1,08
4	20	30	1,45
2	20	30	2,31
2	20	30	2,74
2	30	10	2,42
2	40	30	2,92
CuO (Tenorit)			0,36 - 0,43
FeCl ₃ ·6H ₂ O			7,09
Fe(NO) ₃ ·9H ₂ O			4,73
FePO ₄			9,58

3.4.2. Einfluß von Cadmiumionen

Mit Cd^{2+} -Ionen kann es prinzipiell zur Ausbildung des Cadmiumferrits $CdFe_2O_4$ kommen. Dieser bildet mit Magnetit ebenso wie der Kupferferrit eine Mischkristallreihe mit großem Homogenitätsbereich. In der Regel werden durch die homogene Präzipitation solche Mischkristalle erhalten; diese zeigen im Magnetfeld ferromagnetisches Verhalten [73]. *Terashima et al.* [74] berichten über die Anwendung des Ferritverfahrens zur Abtrennung von Cadmiumionen aus wäßrigen Lösungen mit einer Reaktionstemperatur von 70 °C und einem Molverhältnis von $Cd/Fe \leq 0,1$. Im folgenden sind die Ergebnisse der festkörperanalytischen und magnetischen Untersuchungen bei tieferen Reaktionstemperaturen und kleineren Eisen(II)-Konzentrationen dargestellt.

3.4.2.1. Farbe der Reaktionsprodukte und naßchemische Parameter

Die kontinuierlich aufgezeichneten naßchemischen Meßwerte unterschieden sich in ihrem zeitlichen Verlauf nicht von dem der Experimente mit cadmiumfreien Lösungen. Die pH_{End} -Werte lagen zwischen 7,7 und 9,7 und legten damit eine Störung der Magnetitbildung in der bekannten Art, wie z.B. bei Anwesenheit von Zink- oder Phosphationen, nahe.

Einzig der Versuch mit einer Reaktionstemperatur von 40 °C und $Cd/Fe = 0,05$ läßt mit $pH_{\text{End}} = 6,8$ und der schwarzen Farbe des Reaktionsprodukts eine Bildung von Magnetit in größerem Umfang vermuten. Alle anderen Reaktionsprodukte besitzen eine hellbraune Farbe. Daran ist ersichtlich, daß Cadmiumionen die Magnetitbildung in noch größerem Umfang unterbinden als Kupfer- oder Zinkionen. Für die Cadmiumionen-Konzentration im Filtrat wurden Werte zwischen 2,00 und 18,84 mgL^{-1} gemessen, ohne daß ein eindeutiger Trend erkennbar wäre. Im Reaktionsprodukt befinden sich nach der Reaktion zwischen 50,5 und 98,3 % des Cadmiums.

3.4.2.2. Identifizierung der Reaktionsprodukte mit festkörperanalytischen Methoden

In den IR-Spektren war außer bei dem Präparat aus dem Experiment mit $Cd/Fe = 0,05$ und einer Reaktionstemperatur von 40 °C keine Magnetitbande zu sehen. Entsprechend zeigten die Röntgendiffraktogramme ebenfalls nur für diesen Versuch die Reflexe des Magnetit-Gitters. Bei den anderen Reaktionsprodukten erschienen nur intensitätsschwache Reflexe (Abbildung 3.4.9). Eine eindeutige Zuordnung zu einer Eisen- oder Cadmiumverbindung gelang nicht. Eine Suchroutine mit der Diffraktometer-Software ergab die höchste Wahrscheinlichkeit für das Vorliegen von Cadmiumhydroxid $Cd(OH)_2$ (vergleiche Tabelle C.3.4.4 in Anhang C). Die Berechnung der Gitterkonstanten mit *Powd Mult* [61] für die hexagonale Symmetrie (P-3m1(164)) war mit der richtigen hkl-Indizierung möglich und führte zu folgenden Werten: $a = 3,458 \text{ \AA}$, $c = 4,744 \text{ \AA}$ (Literaturwerte [ASTM-Karte 13-226]: $a = 3,496 \text{ \AA}$, $c = 4,702 \text{ \AA}$). Die Elementarzelle ist zwar stark deformiert, aber Cadmiumhydroxid dürfte trotzdem sehr wahrscheinlich im Reaktionsprodukt vorhanden sein.

Allerdings können nicht alle erkennbaren Reflexe dieser Verbindung zugeordnet werden. Denkbar ist das Vorhandensein von Cadmiumsulfathydroxid ($Cd_2SO_4(OH)_2$ [ASTM-Karte 25-105]) oder einer ähnlichen Verbindung. Eine Identifikation dieser Substanz gelang allerdings mit den erhaltenen Meßdaten nicht.

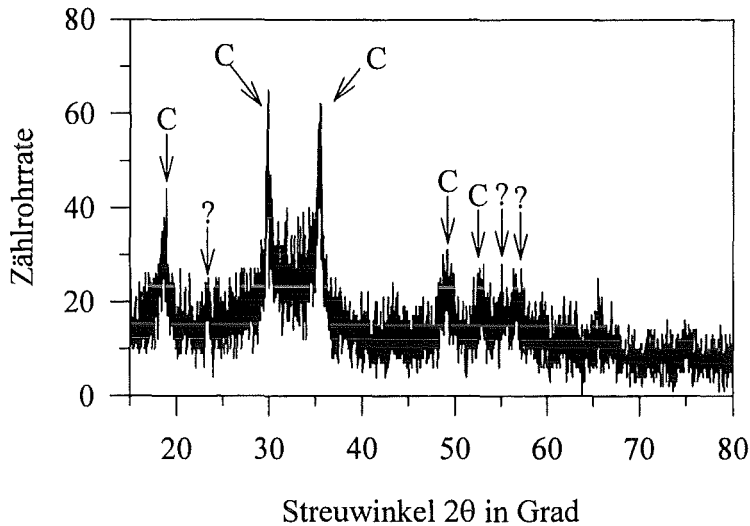


Abbildung 3.4.9: Röntgendiffraktogramm eines Reaktionsprodukts aus cadmiumhaltiger Lösung. Molverhältnis $Cd/Fe = 1$, Reaktionstemperatur: $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, Luftvolumenstrom: $30\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$, „C“ kennzeichnet die Reflexe des Cadmiumhydroxids.

Hohe Cadmiumionen-Konzentrationen führen ebenso wie Kupfer- oder Zinkionen zu amorphen Eisen(III)-oxid-Hydratphasen anstelle von Magnetit und dem entsprechenden Schwermetallhydroxid bzw. -oxid. Dies deckt sich mit den Arbeiten von *Kaneko et al.* [73], der bei einer Reaktionstemperatur von $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einer Eisen(II)-Konzentration von $0,2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ähnliche Ergebnisse erhält. Er berichtet über die Bildung von kristallinem Cadmiumhydroxid bei Molverhältnissen von $Cd/Fe \geq 0,40$.

3.4.2.3. Sättigungsmagnetisierungen

Die Sättigungsmagnetisierungen sind in Folge der starken Störung der Magnetitbildung durch die Cadmiumionen auch für kleine Molverhältnisse Cd/Fe sehr klein (Abbildung 3.4.9). Allerdings kann bei $Cd/Fe = 0,05$ eine drastische Erhöhung der Sättigungsmagnetisierung erreicht werden, wenn die Reaktionstemperatur von 20 auf $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ gesteigert wird. Diese Beobachtung zeigt, daß die Magnetitbildung nicht grundsätzlich verhindert wird. Die Cadmiumionen zeigen einen kinetischen Effekt auf diese Reaktion.

Ein rein paramagnetisches Reaktionsprodukt wird nur für $Cd/Fe = 2$ bei einer Reaktionstemperatur von $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einer Suszeptibilität von $\chi = 5,0 \cdot 10^{-7}\text{ m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$ erhalten. Bei allen anderen kann noch eine geringe Hysterese erkannt werden. Dies läßt den Schluß zu, daß in geringen Anteilen entweder Magnetit oder $\delta\text{-FeOOH}$ in den Reaktionsprodukten vorliegt.

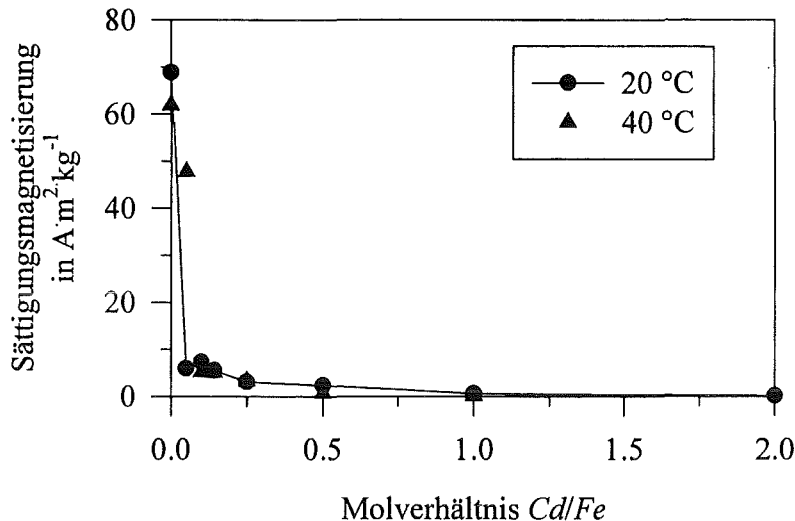


Abbildung 3.4.10: Sättigungsmagnetisierungen der Reaktionsprodukte in Abhängigkeit des Cd/Fe -Molverhältnisses für unterschiedliche Reaktionstemperaturen. Luftvolumenstrom: $30 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$.

3.4.3. Resumée

Es zeigte sich, daß auch die Ionen von Kupfer und Cadmium analog zu den Zinkionen einen störenden Einfluß auf die Bildungsreaktion des Magnetits besitzen. Mit zunehmendem Molverhältnis Schwermetall / Eisen kommt es in immer geringerem Umfang zur Magnetitbildung. Ein Einbau dieser Metallionen in das Spinellgitter, d.h. eine Ferritbildung, unterbleibt weitgehend bei den gewählten Bedingungen. In wesentlich größerem Umfang bedingen die genannten Schwermetalle, daß sich statt des Magnetits amorphe Eisen(III)-oxid-Hydratphasen und Schwermetallhydroxide und -oxide bilden. Der Einfluß der „Stör“-Ionen ist im wesentlichen kinetischer Natur. Das Molverhältnis Schwermetall / Eisen, ab dem Magnetit bzw. Ferrit gebildet wird, ist um so größer, je höher die Temperatur ist.

Die magnetischen Momente der Reaktionsprodukte nehmen mit zunehmender Schwermetall-Konzentration ab. Für Kupfer ist bei Molverhältnissen $Cu/Fe \geq 0,5$ mit nicht mehr ausreichenden Sättigungsmagnetisierungen für die geplante Anwendung zu rechnen. Im Falle des Cadmiums ist der Effekt noch größer: Selbst bei Molverhältnissen um $Cd/Fe = 0,05$ sind ohne eine Erwärmung der Reaktionssuspension keine ausreichenden magnetischen Momente zu erwarten.

Für den geplanten Prozeß bedeutet dies, daß die Magnetit / Ferrit-Bildung im Abwasser selbst bei Schwermetall-Überschuß praktisch nicht durchgeführt werden kann. Der Magnetit muß deshalb in einer separaten Verfahrensstufe hergestellt werden, bei dem das weitgehend schwermetallfreie Filtrat aus der Magnetseparation als Lösungsmittel dienen kann. Dies gilt allerdings nur für die gewählte Geschwindigkeit des Sauerstoffeintrags. Größere Schwermetall / Eisen-Verhältnisse und tiefere Temperaturen sind bei geringerer Oxidationsgeschwindigkeit möglich.

4. Magnetitsynthese durch Reaktion von Eisen(II)- und Eisen(III)-hydroxid („Mischungsmethode“)

Die Bildung von Magnetit in wäßrigen Lösungen kann auch durch eine simultane Fällung von Eisen(II)- und Eisen(III)-hydroxid in entsprechendem molaren Verhältnis erfolgen (vgl. Kapitel 2). Wird eine Oxidation des Eisen(II)-hydroxids verhindert, so könnte auch dies eine Methode sein, eine Magnetitsuspension für die Magnetseparation herzustellen. Im folgenden werden entsprechende Experimente und die daraus resultierenden Ergebnisse vorgestellt. Dabei ist die Magnetitbildung unter den Einflußfaktoren Temperatur, („Stör-“)Anionen und Schwermetallkationen untersucht worden. Damit ein Vergleich mit der „Oxidationsmethode“ direkt möglich ist, wurde die Eisen-Gesamtkonzentration auf $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ festgelegt. Mit dem Molverhältnis von $Fe^{3+}/Fe^{2+} = 2$ führt dies zu folgenden Konzentrationen: $c(Fe^{3+}) = 3,33 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c(Fe^{2+}) = 1,67 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

4.1. Reaktionsapparatur und Reaktionsdurchführung

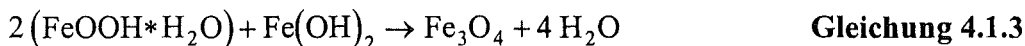
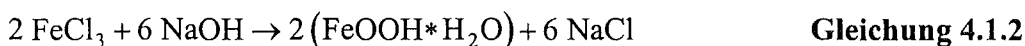
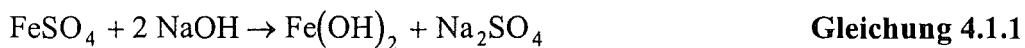
4.1.1. Apparaturen

Als Reaktionsapparatur diente der in Abschnitt 3.1.1 beschriebene Rührkesselreaktor. Auch die Meßdatenerfassung und die Filtrationseinheit entsprachen den in Abschnitt 3.1.1 beschriebenen. Die Temperierung des Reaktors erfolgte analog auf 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 und $40 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.1.2. Wahl der Reaktionsbedingungen

4.1.2.1. pH-Bedingungen

Die folgenden Gleichungen zeigen die Magnetitbildung aus einer Mischfällung von Eisen(II)- und Eisen(III)-hydroxid vereinfacht:



Die Reaktionsgleichung macht deutlich, daß sich hier die notwendige Menge an Natronlauge wie folgt berechnet:

$$n(\text{OH}^-) = 3 \cdot n(\text{Fe}^{3+}) + 2 \cdot n(\text{Fe}^{2+}) \quad \text{Gleichung 4.1.4}$$

Bei Zusatz eines Schwermetalls (M^{2+}) wurde eine entsprechende Menge Eisen(II)-sulfat weniger eingewogen, so daß folgendes Molverhältnis vorlag:

$$\frac{n(\text{Fe}^{3+})}{n(\text{Fe}^{2+}) + n(\text{M}^{2+})} = 2 \quad \text{Gleichung 4.1.5}$$

Damit führte die Anwesenheit weiterer Kationen nicht zu einer zusätzlichen Menge an Natronlauge; für eine stöchiometrische Fällung kann die Molzahl an Natronlauge unter Berücksichtigung von Gleichung 4.1.5 wie folgt berechnet werden:

$$n(\text{OH}^-) = 3 \cdot n(\text{Fe}^{3+}) + 2 \cdot (n(\text{Fe}^{2+}) + n(\text{M}^{2+})) = 4 \cdot n(\text{Fe}^{3+}) \quad \text{Gleichung 4.1.6}$$

Zur Ausfällung der Hydroxide wurde analog zur Vorgehensweise in Abschnitt 3.1.4 diese Menge Natronlauge zügig zugegeben.

Für zusätzliche Experimente wurde Kalkmilch, d.h. eine Calciumhydroxid-Suspension, als Fällungsmittel eingesetzt. Diese ist gegenüber Natronlauge das preiswertere Fällungsmittel. Die Kalkmilch wurde kurz vor der Reaktionsdurchführung durch Suspendierung von 1,235 g Calciumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) z.A. (*Merck*) in 50 mL destilliertem Wasser hergestellt und dann bei $t = 6$ min zügig in den Reaktor eingebracht. Die Menge war analog der Natronlauge menge stöchiometrisch zur Fällung von Eisen(II)- und Eisen(III)-hydroxid berechnet.

4.1.2.2. Sauerstoffkonzentration

Die Entfernung des gelösten Sauerstoffs erfolgte auch hier durch ein „Strippen“, d.h. durch Zufuhr eines Stickstoffstroms über die Gaseinleitungsfrötte, vor der Zugabe der Salze. Da bei diesen Versuchen keine Oxidation des Eisen(II) während der Reaktion stattfinden sollte — um die Stöchiometrie $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 2$ aufrecht zu erhalten — blieb die Stickstoffeinleitung während der gesamten Reaktionszeit bestehen. Damit konnte der absatzweise betriebene Rührkesselreaktor weitgehend sauerstofffrei gehalten werden.

4.1.3. Wahl der eingesetzten Eisensalze

Wie in Abschnitt 3.1.5 beschrieben, fiel die Wahl für das Eisen(II)-Salz auf Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat. Als Eisen(III)-Verbindung wurde Eisen(III)-chlorid-Hexahydrat ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) gewählt, da dieses in der Wasseraufbereitung und Abwasserbehandlung technisch in großem Umfang eingesetzt wird [54,75]. Es wird durch Oxidation von Schrott oder Eisen(II)-Lösungen mit Chlor gewonnen. Auch dieses Salz mußte ohne Vorbehandlung (Ofentrocknung) eingesetzt werden, da sein Schmelzpunkt bei 35°C liegt [54].

4.1.4. Reaktionsdurchführung

Der Ablauf der Experimente zur Magnetit- bzw. Ferritbildung im absatzweise betriebenen Rührkesselreaktor ist im folgenden tabellarisch aufgeführt:

- Einfüllen von 2,5 L destilliertem Wasser in die Reaktionsapparatur und Einschalten des Blattrührers (Rührgeschwindigkeit: 100 Umin^{-1}).
- Temperieren auf die gewünschte Temperatur (zwischen 5 und $40 \text{ }^\circ\text{C}$).
- Austreiben des gelösten Sauerstoffs mit einem Stickstoffstrom (*Messer Griesheim*; Reinheit 4.6; 30 Lh^{-1}) bis eine Sauerstoffkonzentration von $0,0 \text{ mgL}^{-1}$ erreicht wird.
- Abnehmen von ca. 50 mL des thermostatisierten, weitgehend sauerstofffreien Wassers.
- Starten der Meßdatenerfassung ($t = 0 \text{ min}$).
- Einfüllen von 2,250 g Eisen(III)-chlorid-Hexahydrat ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) und 1,161 g Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) z.A. (*Merck*) durch den Gasauslaß des Rührkesselreaktors; die Eisen(III)-Konzentration im Reaktionsgefäß beträgt dann $3,33 \text{ mmolL}^{-1}$, die des Eisen(II) $1,67 \text{ mmolL}^{-1}$.
- Einfüllen von unterschiedlichen Mengen an Metallionen oder Anionen mit geeigneten Salzen (siehe Anmerkung).
- Spülen der Wägegefäße mit dem zuvor aus dem Reaktor entnommenen Wasser.
- Zugabe der zur Bildung der Hydroxide erforderlichen Menge an Natronlauge ($33,3 \text{ mL}$, $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ molL}^{-1}$, Titer = 1,000, *Merck*) mit einer Bürette durch den Gasauslaß oder von Kalkmilch ($1,235 \text{ g}$ Calciumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) in 50 mL destilliertem Wasser) nach $t = 6 \text{ min}$.
- Nach Reaktionsabschluß ($t = 120 \text{ min}$) wird die entstandene Suspension über die Druckfiltration abfiltriert.
- Trocknung des gewonnenen Feststoffs im Vakuum über Phosphorpentoxid in einem Exsikkator.

Anmerkungen:

- 1.) Die durch das Volumen der Natronlauge verursachte Verdünnung der Lösung wurde ebenso vernachlässigt wie der Verlust an destilliertem Wasser bei der Spülung der Wägegefäße.
- 2.) Auf ein Waschen des Filterkuchens wurde verzichtet, um die Gefahr einer weiteren Oxidation während der Filtration nicht zu erhöhen.
- 3.) Eine Trocknung des Feststoffs bei erhöhten Temperaturen in einem Ofen wurde nicht angewandt, da hierbei eine Weiteroxidation bzw. Umwandlung des primär gebildeten Feststoffs sehr wahrscheinlich ist.
- 4.) Die Anwesenheit von Metallionen (M^{2+}) wird bei der Menge an Eisen(II)-sulfat berücksichtigt, d.h. dort abgezogen.
- 5.) Folgende Salze der Metallionen bzw. Anionen wurden eingesetzt: Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), Cadmiumsulfat-Hydrat ($3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), Natriumhydrogencarbonat (NaHCO_3), Natriumdihydrogenphosphat-Monohydrat ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Alle Chemikalien stammten von der Firma *Merck* und hatten die Reinheit „z.A.“.

4.2. Ergebnisse der Mischung von reinen Eisen(II)/(III)-hydroxid-Suspensionen

4.2.1. Farbe der Reaktionsprodukte und naßchemische Meßgrößen

Mit Beginn der Natronlaugezugabe bildet sich an der Eintropfstelle ein dunkelgrüner Niederschlag aus, der durch die Rührturbulenzen im Reaktor verteilt wird. Schon während der weiteren Zufuhr von Natronlauge wird die ganze im Reaktor befindliche Suspension schwarz und ändert ihre Farbe im weiteren Verlauf nicht mehr. Die Magnetitbildung verläuft also sehr rasch. Eine Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur war nicht festzustellen. Dies zeigt schon rein visuell an, daß mit der „Mischungsmethode“ die Herstellung von Magnetit bei Temperaturen bis hinunter zu 5 °C in sehr kurzen Reaktionszeiten möglich ist. Der Reaktionsablauf bei Fällung mit Kalkmilch ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Suspension) unterscheidet sich nicht von dem obigen.

Da während der Reaktion eine Oxidation des vorhandenen Eisen(II)-hydroxids weitgehend ausgeschlossen werden sollte, wurde (wie bereits erwähnt) im gesamten Reaktionsverlauf ein Stickstoffstrom durch den Reaktor geleitet. Die sich daraus ergebende konstant sehr niedrige Sauerstoffkonzentration zeigt Abbildung 4.2.1. Man kann der Abbildung zudem entnehmen, daß sich der pH-Wert in seinem zeitlichen Verlauf drastisch von den S-förmigen Verläufen bei der „Oxidationsmethode“ unterscheidet: Der pH-Wert ändert seinen Wert kaum noch, nachdem das Fällungsmittel zugesetzt wurde. Dadurch läßt sich das Reaktionsende bei dieser Verfahrensweise nicht erkennen. Um einen direkten Vergleich zur „Oxidationsmethode“ zuzulassen, wurde auch hier die Reaktionssuspension nach 120 min abfiltriert.

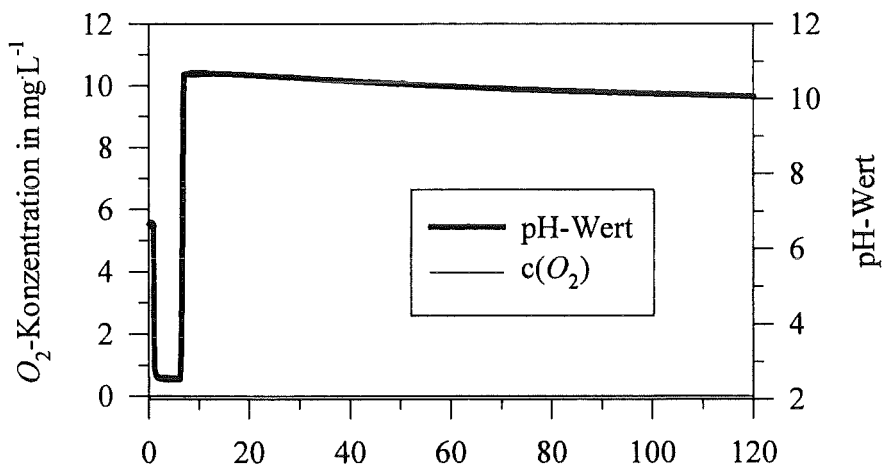


Abbildung 4.2.1: Zeitlicher Verlauf von pH-Wert und Sauerstoff-Konzentration während der Reaktion. Reaktionstemperatur: 15 °C.

Die pH_{End} -Werte bewegen sich bei der Fällung mit Natronlauge im Bereich von 9 bis 11 und scheinen mit steigender Temperatur zu sinken (Tabelle 4.2.1). Die vom Trend abweichenden Werte haben ihre Ursache wohl in der fehlerbehafteten Zudosierung der Chemikalien, da auch hier die Eisensalze und die Fällmittelmenge so bemessen waren, daß theoretisch der Äquivalenzpunkt erreicht werden würde.

Tabelle 4.2.1: pH-Werte nach 120 min in den Reaktionssuspensionen bei verschiedenen Reaktionstemperaturen.

Reaktions- temperatur in °C	pH _{End} -Wert	
	Fällung mit <i>NaOH</i>	Fällung mit <i>Ca(OH)₂</i>
5	10,8	9,0
10	10,1	8,4
15	10,4	8,2
20	9,3	8,0
25	8,9	7,7
30	9,9	-
35	9,9	-
40	9,7	-

Bei einer Fällung mit Kalkmilch zeigen die pH-Werte mit Werten zwischen 7,7 und 9,0 den gleichen Trend. Eine Erklärung für die bei Fällung mit Kalkmilch gemessenen niedrigeren pH-Werte liegt sehr wahrscheinlich darin begründet, daß das Fällungsmittel bei Zugabe nicht völlig in gelöster Form vorliegt. Es geht erst langsam während der Reaktion in Lösung. Hohe Hydroxidionen-Konzentrationen, z.B. an der Eintropfstelle, treten dabei nicht auf. Die Wahrscheinlichkeit für die Konkurrenzreaktion zu den basischen Eisen(III)-sulfaten ist damit etwas geringer.

Aufgrund der hohen pH_{End}-Werte konnten in beiden Fällen keine gelöst vorliegenden Eisenionen nachgewiesen werden. Das eingesetzte Eisen liegt demnach quantitativ im Reaktionsprodukt vor.

Der hohe pH-Wert kann analog zu den Überlegungen bei der „Oxidationsmethode“ durch die Ausfällung von basischen Eisen(III)-sulfaten erklärt werden. Da bei der „Mischungsmethode“ schon zu Beginn größere Mengen Eisen(III)-Ionen vorhanden sind, ist es nicht verwunderlich, daß auch dann hohe pH-Werte gemessen werden können, wenn vornehmlich Magnetit gebildet wird. Die Abnahme dieser Werte mit der Reaktionstemperatur zeigt an, daß die Reaktion zu Magnetit bei höheren Temperaturen begünstigt ist.

Da die pH-Werte auch über längere Reaktionszeiten in etwa konstant bleiben, ist anzunehmen, daß aus den anfangs gebildeten basischen Eisen(III)-sulfaten im weiteren Verlauf kein Magnetit mehr gebildet wird. Dadurch sollte die gebildete Magnetitmenge gegenüber der „Oxidationsmethode“ geringer sein. Desweiteren ist eine Abhängigkeit von der Startkonzentration zu vermuten, da die Ausfällung der basischen Eisen(III)-sulfate mit zunehmender Konzentration an Eisen(III)- und Sulfationen wahrscheinlicher wird. Dieser Punkt spielt später in Kapitel 5 bei der Interpretation der durchgeführten kontinuierlichen Magnetit-erzeugung noch eine Rolle.

Anzumerken ist, daß sich bei den Reaktionstemperaturen über 30 °C bereits vor der Zugabe der Natronlauge eine geringe Trübung in der Reaktionslösung einstellte. Die festkörperanalytische Untersuchung dieses Fällungsprodukts ergab keinen Hinweis um, welche Substanz es sich handeln könnte. Es wurden daher zwei Experimente ausgeführt, bei denen

zum einen eine Lösung von Eisen(II)-sulfat und Eisen(III)-chlorid und zum anderen eine Lösung von Eisen(II)- und Eisen(III)-chlorid hergestellt wurde. Im Falle einer Mischung von Eisen(II)-sulfat und Eisen(III)-chlorid kann bei Raumtemperatur über Nacht eine Trübung beobachtet werden; im anderen Fall nicht. Bei dem Fällungsprodukt scheint es sich damit tatsächlich um ein basisches Eisen(III)-sulfat zu handeln. Dessen Bildung wird durch höhere Reaktionstemperaturen auch bei niedrigen pH-Werten ermöglicht.

4.2.2. Identifikation der Reaktionsprodukte mit festkörperanalytischen Verfahren

4.2.2.1. IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren der Präparate zeigen deutlich die Magnetitbande bei Werten zwischen 568 und 572 cm^{-1} (Literaturwert: 570 cm^{-1} [59]). Die Bandenausprägung variiert kaum mit der Reaktionstemperatur; für Temperaturen oberhalb 20 $^{\circ}\text{C}$ ist sie etwas besser ausgeprägt. Damit wird die These bestätigt, daß mit der „Mischungsmethode“ Magnetit auch bei Temperaturen bis hinab zu 5 $^{\circ}\text{C}$ gebildet werden kann (Abbildung 4.2.2). Bei der Kalkmilch-Fällung sind zudem die Goethitbanden bei 889 und 794 cm^{-1} zu erkennen (vergleiche Abbildung C.4.2.1 in Anhang C).

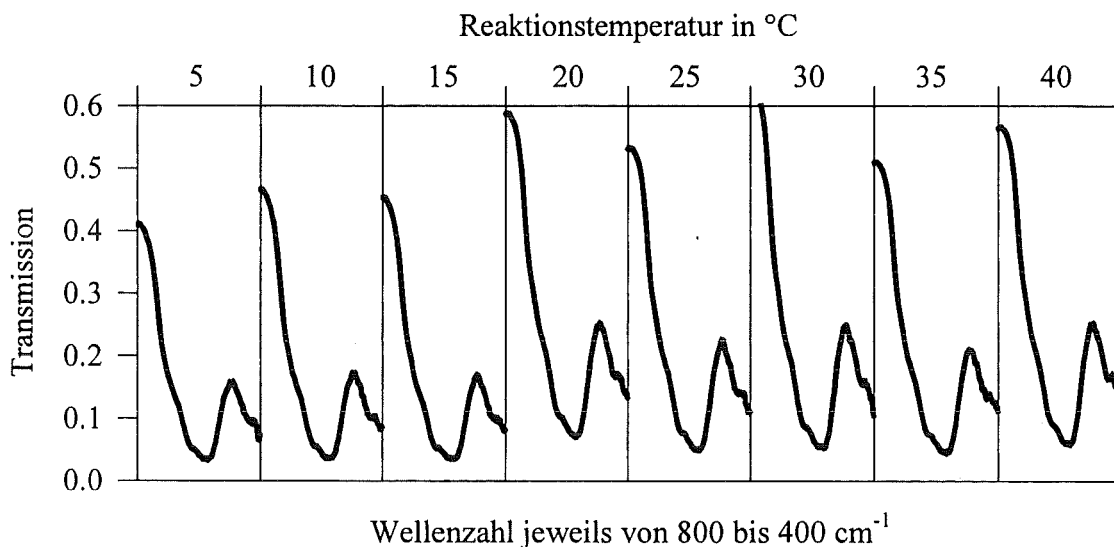


Abbildung 4.2.2: Darstellung der Wellenzahlbereiche, in denen die Magnetitbande in den IR-Transmissions-Spektren erscheint, in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur. Fällungsmittel: *NaOH*.

Die in Abschnitt 3.2.3.3. dargestellte halbquantitative Methode zur Bestimmung der Sättigungsmagnetisierungen aus den IR-Spektren kann unverändert übernommen werden. (Die dort dargestellte Regression berücksichtigt überdies die hier vorgestellten Ergebnisse.)

4.2.2.2. Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktogramme zeigen schon bei einer Reaktionstemperatur von 5 °C nur die Beugungsreflexe des Magnetitgitters (vergleiche Abbildung C.4.2.2 in Anhang C). Dabei wiesen die verschiedenen Präparate fast identische Reflexlagen und Halbwertsbreiten auf. Die mit *Powd Mult* [61] iterativ berechneten Gitterkonstanten und die mit der *Scherrer*-Formel unter Berücksichtigung der *Warren*-Korrektur (vergleiche Anhang A) berechneten mittleren Partikelgrößen sind Tabelle 4.2.2 zu entnehmen. Die Streuung der Werte deutet an, daß tatsächlich keine signifikante Temperaturabhängigkeit bei der „Mischungsmethode“ besteht. Die beobachteten Schwankungen sind wohl eher Ursache von Fehlern bei der Chemikalien-dosierung und/oder unterschiedlichen Bedingungen bei der Trocknung. Bemerkenswert ist, daß trotz des stöchiometrischen Einsatzes von Eisen(II)- und Eisen(III)-Ionen nicht die Gitterkonstante von reinem Magnetit erreicht wird. Dies legt die Vermutung nahe, daß auch hier ein Magnetit / Maghemit-Mischkristall entstanden ist. (Eine elektronenmikroskopische Aufnahme der gebildeten Partikel zeigt Abbildung C.4.2.3 in Anhang C.)

Tabelle 4.2.2: Mittlere Partikelgrößen und Gitterkonstanten der Reaktionsprodukte für unterschiedliche Reaktionstemperaturen. Gitterkonstante für Magnetit: $a = 8,396 \text{ \AA}$ [ASTM-Karte 19-629].

Reaktions- Temperatur in °C	Mittlere Partikelgröße in nm		Gitterkonstante a in \AA	
	Fällung mit <i>NaOH</i>	Fällung mit <i>Ca(OH)₂</i>	Fällung mit <i>NaOH</i>	Fällung mit <i>Ca(OH)₂</i>
5	18,8	22,3	8,369	8,364
10	20,0	17,7	8,380	8,367
15	22,7	17,1	8,384	8,368
20	16,2	19,1	8,369	8,363
25	25,5	16,8	8,373	8,368
30	19,8	-	8,382	-
35	15,8	-	8,379	-
40	20,1	-	8,383	-

4.2.2.3. Thermogravimetrie und Differentialthermoanalyse

Wie aus den vorangegangenen Analysen zu erwarten war, unterschieden sich sowohl die TG- als auch die DTA-Kurven der Reaktionsprodukte kaum voneinander und zeigen keine funktionale Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur. Die aus den Kurven erhaltenen Massenprozent des Hydratwassers und die bestimmten exothermen Wärmemengen sind in Tabelle C.4.2.1 in Anhang C verzeichnet. Das Auftreten der exothermen Umwandlung von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ zeigt, daß die Reaktionsprodukte tatsächlich Maghemit enthalten.

4.2.2.4. Mößbauer-Spektroskopie

Von zwei Reaktionsprodukten konnten Mößbauer-Spektren bei Raumtemperatur aufgenommen werden. Eine Ausgleichsrechnung mit *Mosmod 10* [67] führte nur dann zu akzeptablen Ergebnissen, wenn neben Magnetit eine weitere Komponente mit magnetischer Hyperfeinaufspaltung beim Start der Iterationsrechnung vorgegeben wurde. Dies legt nahe, daß zusätzlich Goethit im Reaktionsprodukt vorhanden ist. Die Ergebnisse sind in Tabelle C.4.2.2 in Anhang C dargestellt.

4.2.2.5. Eisen(II)-Anteil

Der naßchemisch bestimmte Eisen(II)-Anteil in den Reaktionsprodukten liegt mit Werten zwischen 5 und 9 % sehr viel niedriger, als aus dem theoretischen Reaktionsablauf zu erwarten wäre (Tabelle 4.2.3). Die Werte bewegen sich im Bereich derjenigen aus der „Oxidationsmethode“. In Zusammenhang mit den errechneten kleinen Gitterkonstanten und der exothermen Umwandlung in der Thermoanalyse (vergleiche vorangegangene Abschnitte) ist auch bei der „Mischungsmethode“ eine „feste Lösung“ aus Maghemit und Magnetit entstanden.

Tabelle 4.2.3: Anteil der Eisen(II)-Ionen am Gesamteisen.

Reaktionstemperatur in °C	Eisen(II)-Anteil in %	
	Fällung mit <i>NaOH</i>	Fällung mit <i>Ca(OH)₂</i>
5	6,8	6,7
10	7,1	5,8
15	5,6	6,1
20	6,3	6,3
25	7,3	7,4
30	7,5	-
35	8,0	-
40	8,6	-

Da der Reaktor während der Reaktion weitgehend sauerstofffrei gehalten und die Druckfiltration unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt wurde, ist wahrscheinlich die Oxidation während des Trocknungsprozesses erfolgt. Dies ist auch verständlich, wenn man bedenkt, daß der Filterkuchen bei den Umfüllvorgängen mit Luft in Berührung gekommen ist. Die kleinen Partikelgrößen, die mit der „Mischungsmethode“ erhalten werden, begünstigen mit ihrem großen Oberfläche / Volumen-Verhältnis diese Oxidation.

4.2.3. Magnetische Eigenschaften der Reaktionsprodukte

Wie aus den festkörperanalytischen Untersuchungen zu erwarten war, zeigt die Sättigungsmagnetisierung der Reaktionsprodukte keine signifikante Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur (Abbildung 4.2.3). Mit Werten zwischen 60 und 70 $\text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ entstehen bei der Natronlauge-Fällung Reaktionsprodukte mit ähnlichen magnetischen Momenten wie in der „Oxidationsmethode“. Die etwas darunter liegenden Werte bei der Kalkmilch-Fällung sind mit der deutlich erhöhten Goethitbildung (vergleiche IR-Spektren) bei dieser Reaktionsvariante verbunden.

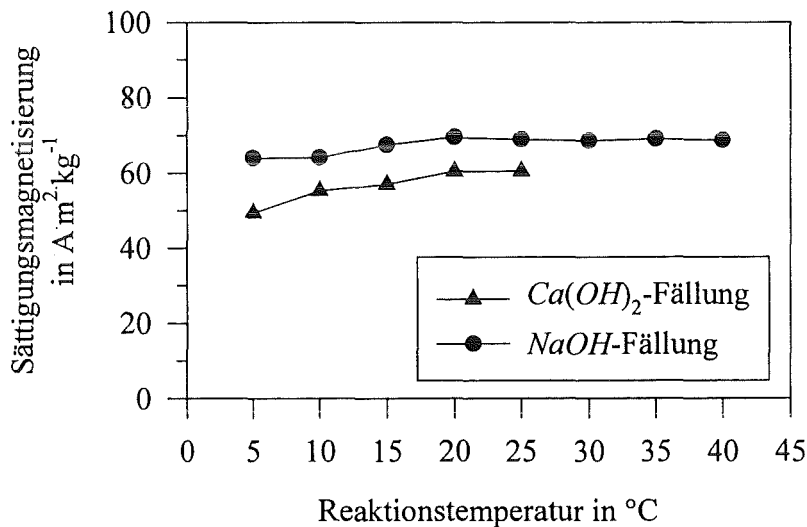


Abbildung 4.2.3: Sättigungsmagnetisierungen der Reaktionsprodukte mit Natronlauge- oder Kalkmilch-Fällung für verschiedene Reaktionstemperaturen.

4.2.3.1. Sättigungsmagnetisierungen bei kleineren Reaktionszeiten

Das Reaktionsende ist nach Abschnitt 4.2.1 nicht am zeitlichen Verlauf der naßchemischen Meßgrößen zu erkennen. Damit stellt sich die Frage, wie groß die Sättigungsmagnetisierung bei kleineren Reaktionszeiten ist. Die Ergebnisse entsprechender Versuche zeigt Abbildung 4.2.4. Man erkennt deutlich, daß eine Reduzierung der Reaktionszeit auf 10 Minuten nicht zu einer Verminderung des magnetischen Moments der Reaktionsprodukte führt. Dies zeigt, daß die Magnetitbildung selbst eine schnelle Reaktion ist, die auch bei geringer Temperatur abläuft, wenn sie nicht von einem Oxidationsprozeß gestört wird.

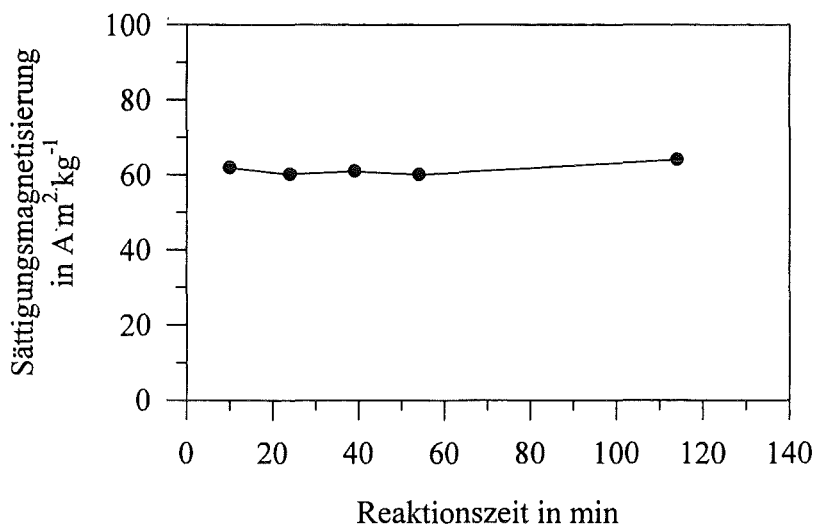


Abbildung 4.2.4: Sättigungsmagnetisierungen von Reaktionsprodukten mit unterschiedlichen Reaktionszeiten. Reaktionstemperatur: 5 °C.

4.2.3.2. Resumée

Mit der „Mischungsmethode“ läßt sich Magnetit bei den gewählten Reaktionsbedingungen herstellen. Dabei bietet sie verschiedene Vorteile: Die Produktbildung erfolgt in sehr viel kürzeren Reaktionszeiten und auch bei Reaktionstemperaturen unterhalb von 10 °C. Allerdings liegen die Sättigungsmagnetisierungen bei der gewählten Konzentration etwas unterhalb der Maximalwerte der „Oxidationsmethode“. Jedoch werden diese Werte auch bei kleineren Reaktionstemperaturen erreicht.

Die Partikelgrößen in der „Mischungsmethode“ entsprechen denen mit Reaktionstemperaturen um 15 °C bei der „Oxidationsmethode“. Der Eisen(II)-Anteil der gebildeten Reaktionsprodukte ist (nach Kontakt mit Luft) ebenfalls vergleichbar. Das Produktspektrum unterscheidet sich nur in soweit, als daß bei der „Mischungsmethode“ kein δ -FeOOH nachzuweisen ist.

4.3. Einfluß der Anionen der Kohlensäure und der Phosphorsäure

Nachdem sich gezeigt hatte, daß sowohl die Anionen der Kohlensäure als auch die der Phosphorsäure die Magnetitbildungsreaktion nach der „Oxidationsmethode“ nachhaltig schon bei geringen Konzentrationen stören, sollte geprüft werden, ob diese Störung auch bei der Mischungsmethode auftritt, und wenn ja, in welchem Umfang.

Die zeitlichen Verläufe der pH-Werte sowie die pH_{End} -Werte sind zu einer Erkennung einer Reaktionsstörung bei der „Mischungsmethode“ ungeeignet, da auch ohne Reaktionsstörung

hohe pH-Werte ($\text{pH} \geq 9$) während der gesamten Reaktion vorliegen. Dies gilt analog auch für das Redoxpotential in der Suspension.

4.3.1. Einfluß der Anionen der Phosphorsäure

4.3.1.1. Farbe der Reaktionsprodukte

Unabhängig von den gewählten Dihydrogenphosphat-Startkonzentrationen im Bereich von $c_0(\text{tPO}_4) = 1,0$ bis $6,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (P) wiesen alle Reaktionsprodukte eine schwarze Farbe auf. Eine Störung der Magnetitbildungsreaktion nach der „Mischungsmethode“ ist damit im betrachteten Konzentrationsbereich bei einer Reaktionstemperatur von 20°C im Gegensatz zur „Oxidationsmethode“ visuell nicht festzustellen.

4.3.1.2. Identifikation der Reaktionsprodukte mit festkörperanalytischen Methoden

Die Röntgendiffraktogramme enthalten die Reflexe des Magnetitgitters bei allen Phosphat-Startkonzentrationen. Die Intensität der Röntgenreflexe nimmt aber mit steigender Konzentration gleichmäßig ab und die Halbwertsbreite zu (Abbildung 4.3.1).

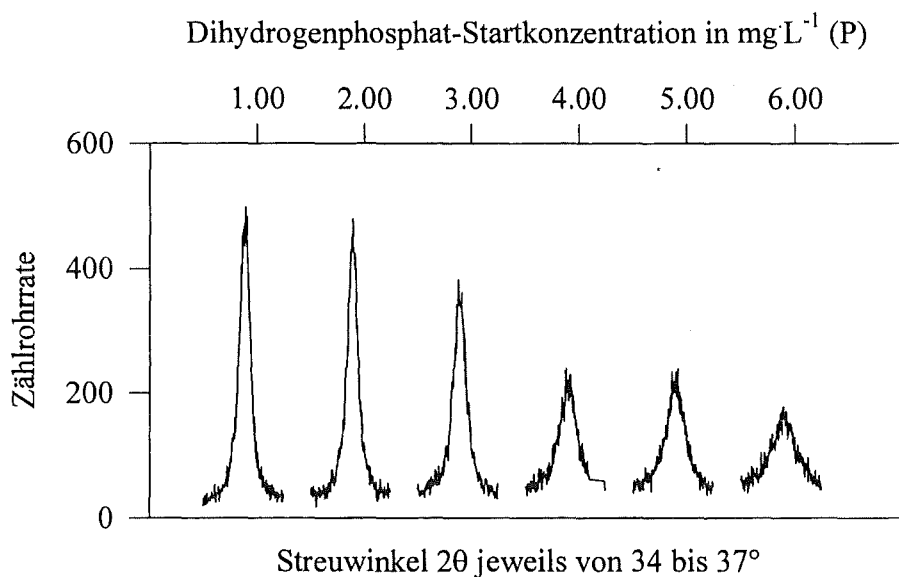


Abbildung 4.3.1: Darstellung der Winkelbereiche, in denen der Reflex der Magnetitstruktur mit der relativen Intensität 100 erscheint, in Abhängigkeit von der Phosphat-Startkonzentration. Reaktionstemperatur: 20°C .

Dies deutet darauf hin, daß die Kristallinität und/oder die Menge des gebildeten Magnetits von den Anionen der Phosphorsäure beeinflusst wird. Die Tatsache, daß es hier nur zu einer schwachen Störung der Magnetitbildung kommt, kann darin begründet sein, daß bei der „Mischungsmethode“ statt des Eisen(II)-hydroxids sofort ein Eisen(II)-Eisen(III)-Misch-

hydroxids gebildet wird. Dessen Umkristallisation zum Magnetit wird durch die Anionen der Phosphorsäure nicht so stark beeinträchtigt, wie der Kristallisationsprozeß, der bei der Oxidation von Eisen(II)-hydroxid abläuft. Die Auswertung der IR-Spektren ergab den gleichen Befund und wird an dieser Stelle nicht weiter ausgeführt (Abbildung C.4.3.2 in Anhang C).

4.3.1.3. Sättigungsmagnetisierungen der Reaktionsprodukte

Die Sättigungsmagnetisierungen der Reaktionsprodukte zeigt Abbildung 4.3.2 im Vergleich zu den mit der „Oxidationsmethode“ erhaltenen. Man erkennt auch in der „Mischungsmethode“ einen Rückgang der Sättigungsmagnetisierung mit zunehmender Phosphat-Startkonzentration.

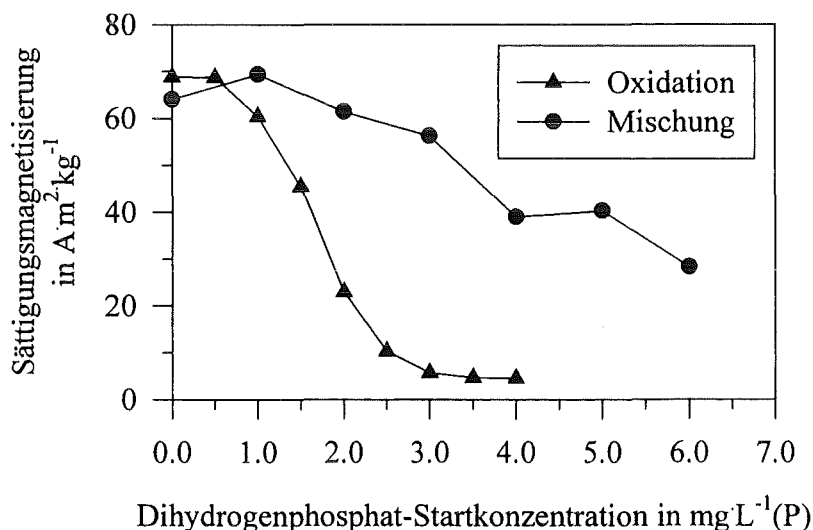


Abbildung 4.3.2: Sättigungsmagnetisierungen der Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von der Phosphat-Startkonzentration und Vergleichswerte der „Oxidationsmethode“ mit Luftvolumenstrom: $30\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$. Reaktionstemperatur: $20\text{ }^\circ\text{C}$.

Allerdings ist dieser deutlich geringer ausgeprägt als in der „Oxidationsmethode“ und erreicht bei $c_0(\text{tPO}_4) = 6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}(\text{P})$ immer noch einen Wert von 50 % des Werts ohne Anwesenheit von Phosphat. Die „Mischungsmethode“ ist damit bei phosphathaltigen Lösungen „Methode der Wahl“. Bei höheren Phosphatkonzentrationen muß aber auch bei ihr mit Störungen gerechnet werden.

4.3.2. Einfluß der Anionen der Kohlensäure

4.3.2.1. Farbe der Reaktionsprodukte

Ebenso wie im Falle des Phosphats konnte anhand der Färbung der Reaktionsprodukte auch bei Anwesenheit von Anionen der Kohlensäure visuell keine Störung der Magnetitbildung beobachtet werden; alle Reaktionsprodukte hatten eine schwarze Farbe.

4.3.2.2. Identifikation der Reaktionsprodukte mit festkörperanalytischen Methoden

Alle IR-Spektren zeigen einzig die Magnetitbande bei 577 cm^{-1} (vergleiche Abbildung C.4.3.3 in Anhang C). Auch die Röntgendiffraktogramme enthielten außer den deutlichen Reflexen des Magnetitgitters keine weiteren Reflexe. Ihre Intensität ist ebenso wie die Bandenausprägung in den IR-Spektren unabhängig von der Hydrogencarbonat-Startkonzentration. Da keine Abhängigkeiten festzustellen sind, wird auf eine Darstellung an dieser Stelle verzichtet.

4.3.2.3. Sättigungsmagnetisierungen der Reaktionsprodukte

Die Sättigungsmagnetisierungen der Reaktionsprodukte zeigen bei der „Mischungsmethode“ — ganz im Gegensatz zur „Oxidationsmethode“ und in Übereinstimmung mit den festkörperanalytischen Untersuchungen — überhaupt keine Beeinflussung durch die Anionen der Kohlensäure (Abbildung 4.3.3).

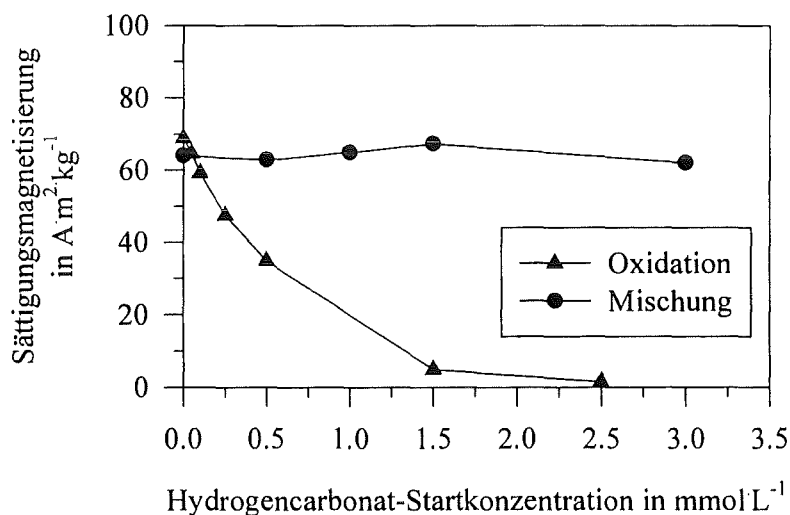


Abbildung 4.3.3: Sättigungsmagnetisierungen der Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von der Hydrogencarbonat-Startkonzentration und Vergleichswerte der „Oxidationsmethode“ mit Luftvolumenstrom: $30\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$. Reaktionstemperatur: $20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Eine Störung durch die Anionen der Kohlensäure findet nicht statt. Eine Erklärung für diesen Umstand kann analog zum vorangegangenen Abschnitt formuliert werden. Damit stellt die

„Mischungsmethode“ auch für carbonathaltige Wässer eine interessante Variante der Magnetitherstellung dar.

4.4. Einfluß von Schwermetallionen

Die Schwermetallionen von Kupfer, Cadmium und Zink [50] stören bei der „Oxidationsreaktion“ ab einem gewissen Molanteil die Magnetitbildungsreaktion ebenso nachhaltig wie die Anionen der Phosphor- und Kohlensäure. Da die Magnetitbildung nach der „Mischungsmethode“ Vorteile in Bezug auf die erforderliche Reaktionstemperatur hat, sollte geprüft werden, ob diese Störungen bei der „Mischungsmethode“ geringer ausfallen. Dabei wurden Lösungen hergestellt, die eine zur Bildung des Ferrits stöchiometrische Menge an Schwermetallionen in der Oxidationsstufe II und Eisen(III)-Ionen ($M^{2+}/Fe^{3+} = 0,5$) enthielten. Bei Reaktionstemperaturen zwischen 5 und 40 °C wurde überprüft, ob sich zumindest zum Teil der Ferrit bildet. Darüberhinaus wurde bei einer Reaktionstemperatur von 5 °C, also dem zur Magnetitbildung ungünstigsten Fall, die Schwermetallkonzentration verkleinert. Zusätzlich wurde dann Eisen(II)-Salz zugesetzt, so daß das Molverhältnis $(M^{2+}+Fe^{2+})/Fe^{3+} = 0,5$ eingehalten werden konnte.

Auch hier können die zeitlichen Verläufe der naßchemischen Meßwerte während der Reaktion, sowie die pH_{End} -Werte nicht zu einer Beurteilung der Reaktion herangezogen werden: Sie unterscheiden sich nicht von den Versuchen mit reinen Eisen(II)-Lösungen.

4.4.1. Einfluß von Kupferionen

4.4.1.1. Farbe der Reaktionsprodukte

Unabhängig von der gewählten Reaktionstemperatur und dem Kupferanteil sind alle Reaktionsprodukte schwarz. Da aber wie im Falle der „Oxidationsmethode“ mit dem Auftreten von Tenorit zu rechnen ist, können hieraus keine Rückschlüsse auf die Magnetitbildung gezogen werden. Gelöstes Kupfer konnte in keinem Experiment im Filtrat gemessen werden. Das Kupfer befindet sich vollständig im Reaktionsprodukt.

4.4.1.2. Identifikation der Reaktionsprodukte mit festkörperanalytischen Verfahren

In den IR-Spektren der Reaktionsprodukte mit einem Molverhältnis von $Cu/Fe = 0,5$ ist bei keiner Reaktionstemperatur eine Magnetit- bzw. Ferritbande erkennbar. Sie erscheint bei Molverhältnissen $Cu/Fe \leq 0,09$ (Reaktionstemperatur: 5 °C).

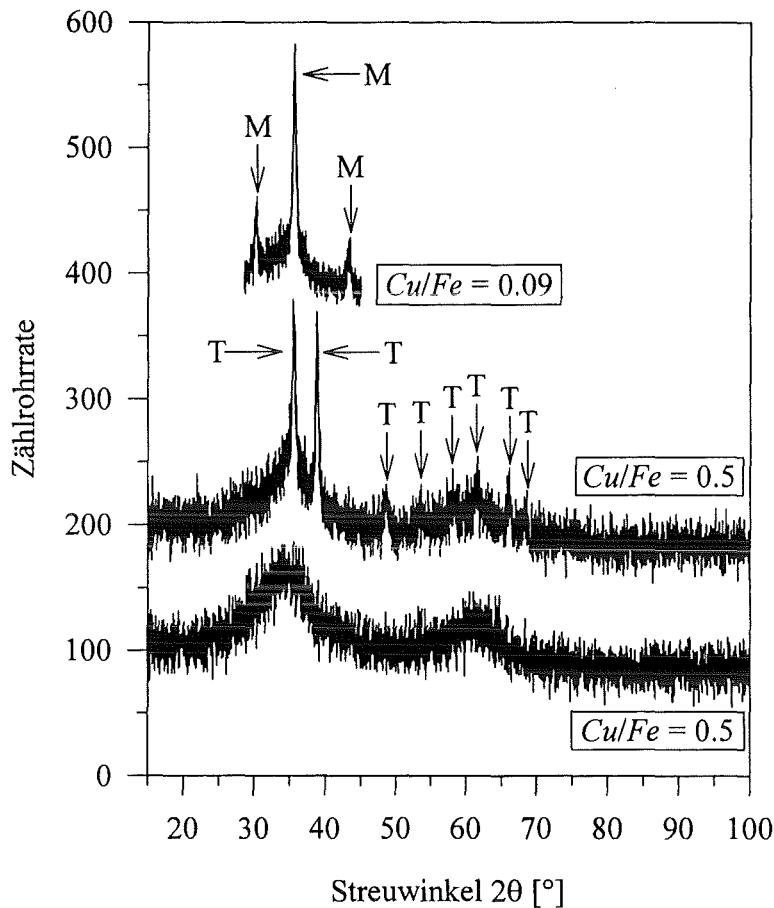


Abbildung 4.4.1: Röntgendiffraktogramme dreier Reaktionsprodukte aus kupferhaltiger Lösung. Reaktionstemperatur: 5 °C oben (Zählrohrate + 350) und unten; 40 °C Mitte (Zählrohrate + 100); „T“ kennzeichnet die Tenorit-Reflexe, „M“ die Ferrit-Reflexe.

Analog erscheinen in den Röntgendiffraktogrammen mit $Cu/Fe = 0,5$ keine Reflexe der Ferritsymmetrie. Es konnten bis zu einer Reaktionstemperatur von 20 °C nur zwei sehr breite Reflexe erkannt werden, die nicht zugeordnet werden konnten. Oberhalb 25 °C konnten alle festgestellten Reflexe dem Tenorit zugeschrieben werden (Abbildung 4.4.1). Die Berechnung der Gitterkonstanten mit *Powd Mult* [61] für die monokline Tenorit-Symmetrie (C2/c(15)) war mit der richtigen hkl-Indizierung möglich und führte zu folgenden Werten: $a = 4,687 \text{ \AA}$, $b = 3,414 \text{ \AA}$, $c = 5,125 \text{ \AA}$, $\beta = 99,35^\circ$ (Literaturwerte [ASTM-Karte 45-939]: $a = 4,685 \text{ \AA}$, $b = 3,426 \text{ \AA}$, $c = 5,130 \text{ \AA}$, $\beta = 99,55^\circ$).

Die Frage, ob das Kupfer im Reaktionsprodukt zumindest zum Teil im Ferritgitter eingebaut ist — in den Fällen wo dieser gebildet wurde — kann durch eine Berechnung der Gitterkonstanten aus den Röntgendiffraktogrammen, wie bereits in Abschnitt 3.5 beschrieben, nicht beantwortet werden. Um eine entsprechende Antwort zu erhalten, konnte die Mößbauer-Spektroskopie angewandt werden. Die Mößbauer-Spektren zeigen für $Cu/Fe \leq 0,09$ zwar ein Sextett einer magnetischen Hyperfeinaufspaltung, dieses wird aber durch sehr breite schwache Absorptionsbanden gebildet (Abbildung 4.4.2). Das zentrale Duplett ist sehr viel stärker ausgeprägt. Daran zeigt sich, daß kein gutkristalliner Magnetit bzw. Kupferferrit gebildet wird. Solche Spektren können durch zahlreiche Gitterfehler oder sehr kleine Partikelgrößen

verursacht sein. Für das Molverhältnis $Cu/Fe = 0,2$ ist im Spektrum nur noch das zentrale Duplett enthalten.

Die der Kurve der Ausgleichsrechnung zugrunde liegenden Mößbauer-Parameter sind in Tabelle C.4.4.1 in Anhang C aufgeführt. Im Vergleich mit dem Experiment ohne Kupferionen zeigen die Reaktionsprodukte mit $Cu/Fe = 0,09$ und $0,04$ für das $Fe^{2,5+}$ -Untergitter eine deutliche Reduktion der magnetischen Hyperfeinaufspaltung. Im Gegensatz dazu führt eine Verringerung des Eisen(II)-Anteils, d.h. die Oxidation von Magnetit zu Maghemit, zu einer Vergrößerung der Hyperfeinaufspaltung, was in Abschnitt 3.2 bereits dargelegt wurde. Die kleinen Werte des internen Magnetfelds in dem hier vorliegenden Fall sind daher als Hinweis zu werten, daß Cu^{2+} -Ionen teilweise Fe^{2+} -Ionen im Gitter ersetzt haben.

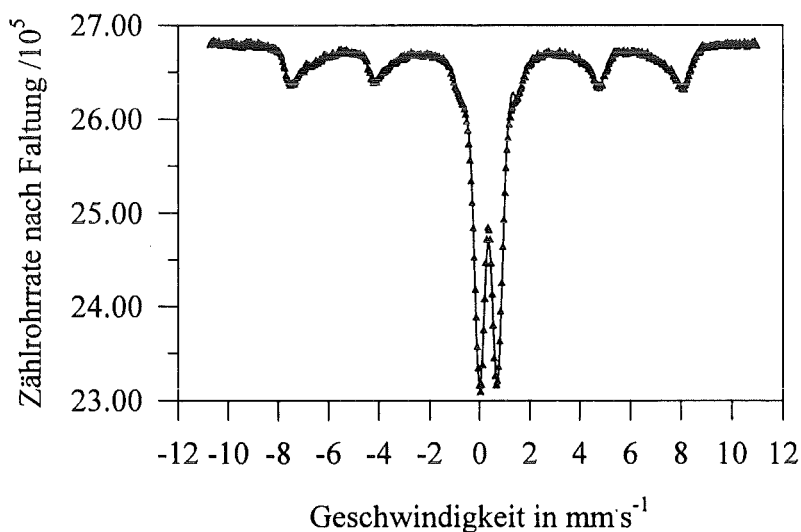


Abbildung 4.4.2: Mößbauerspektrum eines Reaktionsprodukts aus kupferhaltiger Lösung und Kurve der Ausgleichsrechnung. Molverhältnis $Cu/Fe = 0,09$, Reaktionstemperatur: $5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Eine Störung der Magnetitbildungsreaktion ist also auch bei der „Mischungsmethode“ deutlich festzustellen. Kupferferrit bildet sich, wenn überhaupt, nur in geringeren Mengen; das Kupfer liegt im Reaktionsprodukt in Form von Tenorit vor.

4.4.1.3. Sättigungsmagnetisierungen der Reaktionsprodukte

Die Störung der Magnetitbildung durch Kupferionen und das sich daraus ergebende Festkörpergemisch haben auf die Größe der Sättigungsmagnetisierung die bekannten Auswirkungen: Mit zunehmendem Start-Molverhältnis Cu/Fe ist ein Rückgang der Sättigungsmagnetisierung zu verzeichnen (Abbildung 4.4.3). Bei einem Molverhältnis von $Cu/Fe = 0,5$ entstehen unabhängig von der Reaktionstemperatur nur noch rein paramagnetische Festkörper. In der Magnetisierungskurve steigt das magnetische Moment der Probe linear mit der Feldstärke des von außen angelegten Magnetfelds. Die daraus bestimmten Suszeptibilitäten sind in Tabelle 4.4.1 aufgeführt.

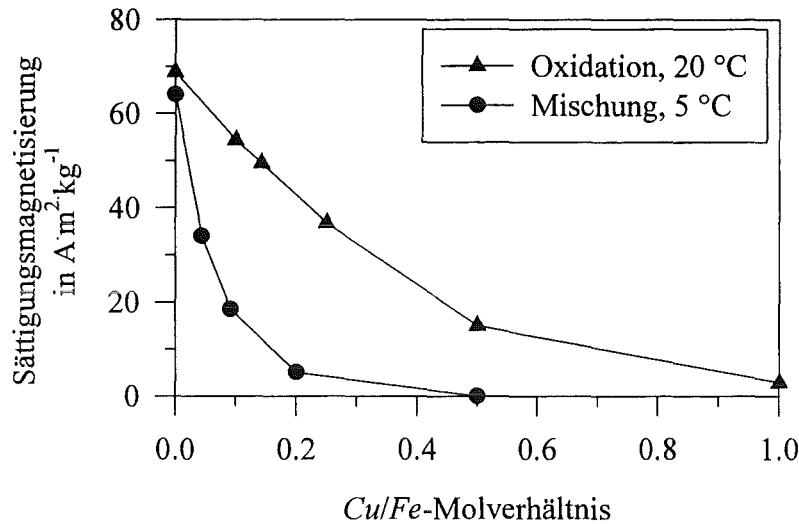


Abbildung 4.4.3: Sättigungsmagnetisierungen der Reaktionsprodukte aus kupferhaltiger Lösung nach der „Mischungsmethode“ im Vergleich zu den bei der „Oxidationsmethode“ erzielten Werten (Luftvolumenstrom dort: $30 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$).

Bemerkenswert ist, daß die Sättigungsmagnetisierungen der Reaktionsprodukte aus der „Mischungsmethode“ in allen Fällen unter denen der „Oxidationsmethode“ liegen. Allerdings ist zu berücksichtigen, daß die „Mischungsmethode“ bei einer tieferen Reaktionstemperatur durchgeführt wurde. Anhand der erhaltenen Meßdaten kann man annehmen, daß die „Oxidationsmethode“ bei Temperaturen oberhalb ca. 20 °C die besseren Ergebnisse liefert. Dabei sollte das Start-Molverhältnis $\text{Cu/Fe} \leq 0,25$ betragen. Ist es erforderlich, die Reaktion bei tieferen Temperaturen auszuführen, so muß die „Mischungsmethode“ mit einem Start-Molverhältnis $\text{Cu/Fe} \leq 0,05$ angewandt werden.

Tabelle 4.4.1: Suszeptibilitäten der Reaktionsprodukte mit $\text{Cu/Fe} = 0,5$. Literaturwert für Tenorit [70] und verschiedene Eisenverbindungen [72] ($\chi_{\text{SI}} = \chi_{\text{cgs}} \cdot 4\pi/1000$).

Reaktions- temperatur in °C	Suszeptibilität in $10^{-7} \text{ m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$
5	5,10
10	4,86
15	5,23
20	4,93
25	4,77
30	4,69
35	4,69
40	4,40
<i>CuO</i> (Tenorit)	0,36 - 0,43
<i>FeCl</i> ₃ ·6 <i>H</i> ₂ <i>O</i>	7,09
<i>Fe(NO)</i> ₃ ·9 <i>H</i> ₂ <i>O</i>	4,73
<i>FePO</i> ₄	9,58

4.4.2. Einfluß von Cadmiumionen

4.4.2.1. Farbe der Reaktionsprodukte

Alle Reaktionsprodukte mit $Cd/Fe \geq 0,09$ haben eine orangebraune Farbe; nur darunter sind sie schwarz. Die Cadmiumkonzentrationen im Filtrat schwanken zwischen $0,24$ und $0,67 \text{ mg L}^{-1}$. In jedem Fall lagen über 99 % des Cadmiums im Reaktionsprodukt vor. Die helle Färbung wird damit wahrscheinlich durch Cadmiumhydroxid hervorgerufen.

4.4.2.2. Identifikation der Reaktionsprodukte mit festkörperanalytischen Verfahren

In den IR-Spektren traten bei den Experimenten mit $Cd/Fe = 0,5$ keine Magnetitbanden auf. Neben zwei deutlichen Sulfatbanden bei 1106 cm^{-1} und 616 cm^{-1} [68] sind zwei weitere Banden bei 1456 und 1367 cm^{-1} sowie eine Schulter bei 1190 cm^{-1} zu erkennen (vergleiche Abbildung C.4.4.1 in Anhang C). Diese entsprechen denjenigen, die schon bei der „Oxidationsmethode“ beobachtet werden konnten. Sie stammen wahrscheinlich von basischen Cadmiumsulfaten. Für Molverhältnisse von $Cd/Fe \leq 0,2$ verschwinden diese Banden aus dem Spektrum, und die Magnetitbande bei 577 cm^{-1} ist vorhanden. Entsprechendes kann bei den Röntgendiffraktogrammen beobachtet werden: Die Reflexe des Magnetitgitters sind erkennbar für $Cd/Fe \leq 0,09$. Bei $Cd/Fe \geq 0,2$ sind keine scharfen Reflexe zu erkennen; es sind nur röntgenamorphe Produkte gebildet worden (vergleiche Abbildung C.4.4.2 in Anhang C).

4.4.2.3. Sättigungsmagnetisierungen der Reaktionsprodukte

Mit steigendem Start-Molverhältnis Cd/Fe sinken die Sättigungsmagnetisierungen wie im Fall kupferhaltiger Lösungen ab (Abbildung 4.4.4).

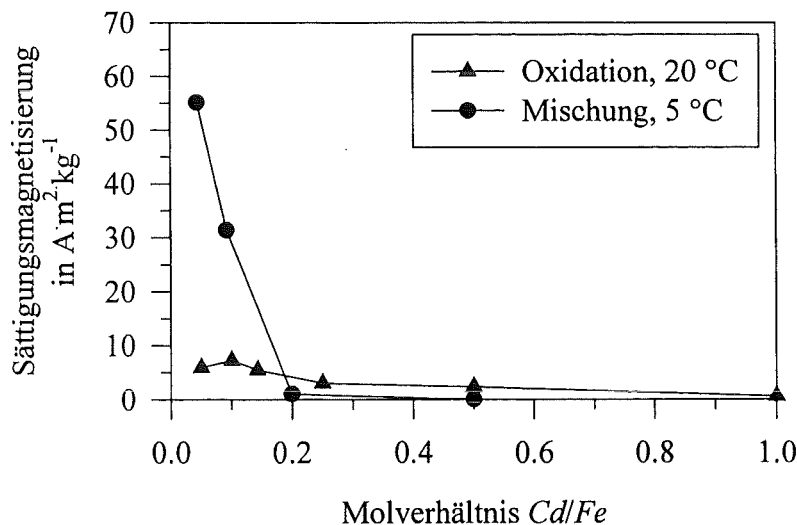


Abbildung 4.4.4: Sättigungsmagnetisierungen der Reaktionsprodukte aus cadmiumhaltiger Lösung nach der „Mischungsmethode“ im Vergleich zu den bei der „Oxidationsmethode“ erzielten (Luftvolumenstrom dort: 30 L h^{-1}).

Dabei zeigt sich, daß die „Mischungsmethode“ bei Anwesenheit von Cadmiumionen — im Gegensatz zur Störung der Magnetitbildung durch Kupferionen — einen klaren Vorteil gegenüber der „Oxidationsmethode“ besitzt. Die erreichten Sättigungsmagnetisierungen fallen für $Cd/Fe \leq 0,2$ sehr viel größer aus.

Tabelle 4.4.2: Suszeptibilitäten der Reaktionsprodukte mit $Cd/Fe = 0,5$. Literaturwert für Cadmiumhydroxid und verschiedene Eisenverbindungen [72] ($\chi_{SI} = \chi_{cgs} \cdot 4\pi/1000$).

Reaktions- temperatur in °C	Suszeptibilität in $10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$
5	4,74
10	4,96
15	4,13
20	4,33
25	4,65
30	4,78
35	3,37
40	3,19
<i>Cd(OH)₂</i>	- 0,035
<i>FeCl₃·6H₂O</i>	7,09
<i>Fe(NO)₃·9H₂O</i>	4,73
<i>FePO₄</i>	9,58

Die orangebraunen, röntgenamorphen Reaktionsprodukte mit $Cd/Fe = 0,5$ zeigten unabhängig von der Temperatur paramagnetisches Verhalten im Magnetfeld. Die möglichen Reaktionsprodukte des Cadmiums (z.B. Cadmiumhydroxid) sind alle diamagnetisch. Die paramagnetischen Suszeptibilitäten der Reaktionsprodukte werden damit durch die gebildeten amorphen Eisen(III)-oxid-Hydratphasen bestimmt; sie liegen im Bereich verschiedener anderer paramagnetischer Eisen(III)-Verbindungen (Tabelle 4.4.2) und sind vergleichbar mit denjenigen, die die Reaktionsprodukte aus kupferhaltigen Lösungen zeigen.

Cadmiumionen stören die Magnetitbildungsreaktion bei der „Mischungsmethode“ damit nicht so stark wie bei der „Oxidationsmethode“. Ebenso wie im Fall der Störung durch die Anionen der Phosphor- oder Kohlensäure stellt die „Mischungsmethode“ damit hier die bessere Alternative dar.

5. Kontinuierliche Schwermetallentfernung aus Abwässern

5.1. Einbindung einer kontinuierlichen Magnetit-erzeugung in ein Verfahren zur Schwermetallentfernung aus Abwässern mit Magnetseparatoren

Für die Aufgabe einer Schwermetall-Entfernung aus Abwässern bietet die Magnetseparation besonders dann eine Alternative zu bekannten Trennverfahren, wenn kompakte, kontinuierlich arbeitende Magnetseparatoren benutzt werden können (vergleiche Kapitel 1). In Zusammenhang mit der dabei gewünschten, stationären Prozeßführung ist eine ebenfalls kontinuierliche Magnetit-erzeugung anzustreben. Dies ist vor allem vor dem Hintergrund von Alterungsprozessen der synthetischen Magnetitsuspension zu sehen, die eine Bevorratung über längere Zeiten ungeeignet erscheinen läßt.

Nach den Ergebnissen, die in den Kapiteln 3 und 4 dargestellt wurden, scheidet eine Magnetitbildung im Abwasser nach dem Ferrit-Prozeß aus. Sowohl bei der „Oxidationsmethode“ als auch bei der „Mischungsmethode“ ist mit einer Reaktionsstörung durch Schwermetallionen bei den gewünschten, möglichst kleinen Molverhältnissen Schwermetall / Eisen zu rechnen. Darüberhinaus ist die Magnetitbildung nach der „Oxidationsmethode“ bei tieferen Temperaturen oder in phosphat- oder carbonathaltigen Wässern unter Umständen überhaupt nicht möglich.

Eine Alternative zum Ferrit-Prozeß besteht darin, den Magnetit in einer separaten Verfahrensstufe herzustellen. Ein unter diesem Gesichtspunkt für die Schwermetallentfernung aus Abwässern in der Arbeitsgruppe von *Franzreb* [76,77,78] am Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Technische Chemie (ITC-WGT) entwickeltes Verfahren läßt sich wie folgt skizzieren (Abbildung 5.1.1): Die Hauptmenge des schwermetallhaltigen Abwassers wird einer gewöhnlichen Hydroxidfällung / Flockung zugeführt. Ein kleiner Teilstrom des Abwassers gelangt in einen kontinuierlich arbeitenden Reaktor, in dem Magnetit erzeugt wird. Bei hohen Schwermetall-Konzentrationen kann in ihm auch das weitgehend schwermetallfreie Filtrat aus dem Ablauf des Magnetseparators verwendet werden. Die Magnetitsuspension wird dann zusammen mit dem Fällungsmittel in der Prozeßstufe der Hydroxidfällung / Flockung dem Abwasser zugesetzt. Die Magnetitpartikel werden dabei in die Hydroxidflocken eingebunden, wodurch das volumenbezogene magnetische Moment dieser Flocken stark zunimmt. Der Magnetitgehalt bestimmt mit seiner großen Sättigungsmagnetisierung die magnetischen Eigenschaften der Mischflocken [78].

Die Sättigungsmagnetisierungen der mit dieser Verfahrensvariante gebildeten Feststoffe sind nach *Franz* [79] gerade bei großen Schwermetall / Eisen-Molverhältnissen deutlich höher als die der entsprechend Kapitel 3 und 4 dargestellten Produkte einer direkten Mischfällung. Die Verfahrensvariante der separaten Magnetit-herstellung und der Einsatz dieser Magnetitsuspension im Flockungsprozeß führt darüberhinaus zu mechanisch stabilen Mischflocken, die mit Magnetseparatoren von der flüssigen Phase abgetrennt werden können, was im folgenden noch näher ausgeführt wird.

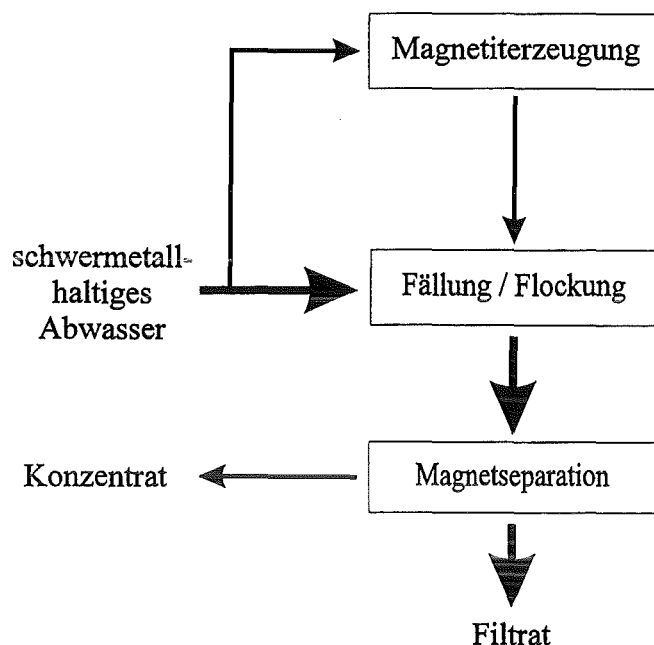


Abbildung 5.1.1: Verfahrensschema für die Schwermetallelimination aus (Ab-)Wässern mit Magnetseparatoren.

Es stellt sich somit die Frage nach geeigneten Reaktoren und Verfahren, mit denen der Magnetit kontinuierlich erzeugt werden kann. Im folgenden werden die dazu konstruierten Reaktoren vorgestellt und anhand ihres Verweilzeitverhaltens sowie der magnetischen Güte des gebildeten Reaktionsprodukts charakterisiert.

5.2. Kontinuierliche Reaktoren

Die kontinuierliche Herstellung chemischer Produkte erfolgt oftmals in Rohrreaktoren. Für die Magnetiterzeugung nach der „Oxidationsmethode“ — bei der neben der flüssigen und der festen Phase auch die Gasphase im Reaktor vorhanden ist — sind Blasensäulen-Reaktoren geeignet; für die „Mischungsmethode“ können einfache Rohrreaktoren verwendet werden. Ein anderer möglicher Reaktortyp ist der kontinuierlich durchströmte Rührkessel, in dem eine Gleichverteilung der Suspension mit einem Rührwerk sichergestellt wird.

Ein Rohrreaktor ohne Einbauten mit kleiner Strömungsgeschwindigkeit ist sowohl in vertikaler als auch in horizontaler Anordnung für die Magnetiterzeugung nach beiden Methoden ungeeignet, da der gebildete Feststoff aufgrund seiner hohen Dichte im Reaktor sedimentieren würde. Bei horizontaler Anordnung führte dies zu einer Ungleichverteilung über den Rohrquerschnitt, im Falle der vertikalen Anordnung zu kürzeren Verweilzeiten des Feststoffs gegenüber der wässrigen Phase.

Dieses Problem könnte zwar mit einer hohen Strömungsgeschwindigkeit der flüssigen Phase vermieden werden; hierfür wären jedoch sehr lange Reaktoren nötig, um die gewünschten Aufenthaltszeiten zu erreichen. Eine Sedimentation der Magnetitpartikel kann demgegenüber auch durch die Verwendung von Füllkörpern (z.B. Raschigringe, Pallringe) wirksam verhindert werden. Dabei unterstützen diese die radiale Vermischung der Suspension über den Reaktorquerschnitt und bedingen zudem einen besseren Stoffübergang an der Phasengrenzfläche [56]. Eine weitere Möglichkeit — zumindest bei der „Oxidationsmethode“ — wäre eine hohe Gasgeschwindigkeit in einer Suspensions-Blasensäule ohne Füllkörper, bei der die Sedimentation durch die Schleppwirkung der Gasblasen verhindert werden kann. Der dazu nötige große Luftvolumenstrom würde aber zu einer beschleunigten Oxidation des Eisen(II)-hydroxids führen, wodurch die Bildung von Magnetit zurückgedrängt würde.

5.2.1. Blasensäulen

Aufgrund der oben genannten Überlegungen fiel die Wahl auf eine gepackte Blasensäule mit Raschigringen als Füllkörper. Diese wurde als Gegenstrom-Blasensäule betrieben. Nach *Deckwer* [56] treten in Blasensäulen zirkulierende Schleppströme auf. Diese führen zu einer hohen radialen Vermischung, wodurch in dieser Richtung kaum Konzentrationsgradienten auftreten. Es wurden zwei verschiedene Bauformen getestet, die im folgenden als Blasensäule 1 bzw. 2 bezeichnet werden. Das Hohlraumvolumen wurde zu etwa 1 Liter gewählt. Da in der Labortechnik das Längen / Breiten-Verhältnis oftmals $L/d \approx 10$ beträgt [56], wurden die Reaktoren mit $L/d = 12$ realisiert. Die Reaktion im absatzweise betriebenen Rührkessel war in der Regel nach ca. 30 Minuten abgeschlossen. Die Volumenströme in den Blasensäulen wurden daher so gewählt, daß die mittlere Aufenthaltszeit größer als ca. 45 Minuten war.

5.2.1.1. Blasensäule 1

Die Apparatur ist schematisch in Abbildung 5.2.1 gezeigt. Die zur Magnetitsynthese notwendigen Flüssigkeitsmengen an Natronlauge und Eisen(II)-sulfatlösung werden mit Schlauchpumpen einer Vormischkammer (50 mL Rundkolben) zugeführt. In dieser wird mit einem Magnetrührwerk eine homogene Eisen(II)-hydroxid-Suspension erzeugt, die am Kopf des Reaktors aufgegeben wird und diesen dann von oben nach unten durchströmt. Am unteren Auslaß war ein Schwebekörper-Durchflußmesser angeschlossen, der eine Kontrolle bzw. Regulierung des Volumenstroms durch die Kolonne zuließ. Zusätzlich ist eine Gaseinleitungs-fritte am Fuß des Reaktors — durch die über ein Reduzierventil und einen Schwebekörper-Durchflußmesser definierte Luftvolumenströme eingeleitet werden konnten — und ein Gasauslaß am Kopf des Reaktors vorhanden. Dort ist deshalb eine sauerstoffreiche Luftatmosphäre vorhanden. Kommen Tropfen der Eisen(II)-hydroxid-Suspension mit dieser in Kontakt, so ist eine zu schnelle Oxidation zu befürchten. Um dies zu verhindern, war die Suspensions-Zuleitung in der Kolonne unter den Flüssigkeitsstand abgesenkt.

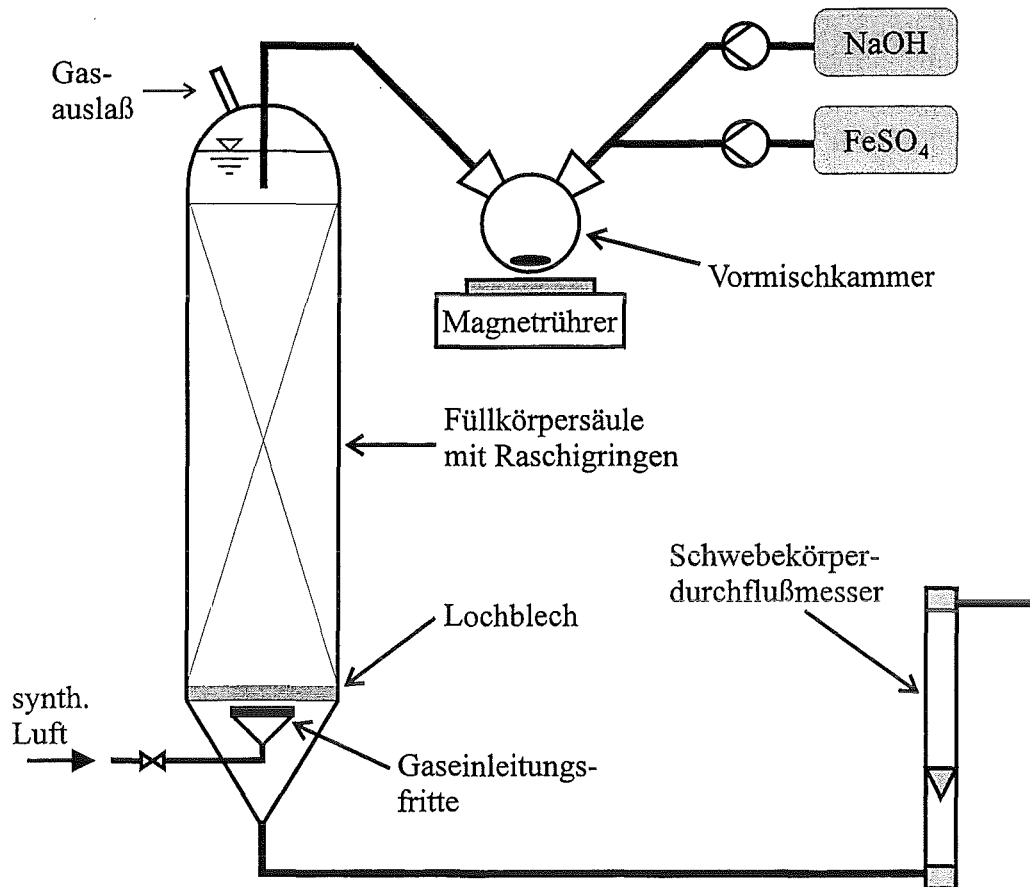


Abbildung 5.2.1: Schematische Darstellung der Blasensäule 1 zur kontinuierlichen Erzeugung von Magnetit mit der „Oxidationsmethode“.

Mit Hilfe der in Abschnitt 3.2.1.2 dargestellten Ergebnisse für den Sauerstoffeintrag in den absatzweise betriebenen Rührkesselreaktor konnte der für die Reaktion optimale Luftvolumenstrom abgeschätzt werden. Die Füllhöhe im Rührkesselreaktor betrug 14 cm, d.h. die Luftblasen legen in der Flüssigkeit eine Strecke von ca. 14 cm zurück. In der Blasensäule 1 legen die Blasen eine Strecke von ca. 60 cm zurück, was bei gleicher Geschwindigkeit der Gasblasen zu einer längeren Aufenthaltszeit im Reaktor führt. (Die Geschwindigkeit der flüssigen Phase, die im Gegenstrom geführt wird, kann vernachlässigt werden.) Auch unter dieser Bedingung kann man annehmen, daß der Sauerstoffpartialdruck in den Gasblasen annähernd konstant bleibt. Dann vergrößert sich der Sauerstoffeintrag in der Blasensäule proportional der längeren Aufenthaltszeit und damit proportional dem Füllhöhen-Verhältnis. Zu berücksichtigen ist allerdings, daß die Gasblasen in der Blasensäule durch die Raschig-Ringe abgebremst werden. Zudem wird ihr Weg durch mehrfache Umlenkung an den Füllkörpern im Reaktor vergrößert. Da zur Auslegung nur eine erste Näherung nötig war, wurden diese Effekte durch einen „Sicherheitsfaktor 2“ berücksichtigt:

$$\dot{m}(\text{O}_2)_{\text{Blasensäule 1}} \propto \dot{m}(\text{O}_2)_{\text{Rührkessel}} \cdot \frac{60 \text{ cm} \cdot 2}{14 \text{ cm}} \quad \text{Gleichung 5.2.1}$$

Neben der unterschiedlichen Füllhöhe besitzen die Reaktoren aber auch ein unterschiedliches Füllungsvolumen. Bei gleicher Blasengröße ist die Phasengrenzfläche A bezogen auf das Flüssigkeitsvolumen in der Blasensäule größer. Der Sauerstoffeintrag ist damit in erster Näherung proportional dem Volumenverhältnis vergrößert:

$$\dot{m}(\text{O}_2)_{\text{Blasensäule 1}} \propto \dot{m}(\text{O}_2)_{\text{Rührkessel}} \cdot \frac{2,5 \text{ L}}{0,9 \text{ L}} \quad \text{Gleichung 5.2.2}$$

In der Blasensäule wurde mit einer Eisen(II)-Konzentration von 15 mmol L^{-1} gearbeitet. Diese ist um den Faktor 3 größer als die im Rührkesselreaktor. Daher sollte eine Erhöhung des Sauerstoffeintrags um den selben Faktor durch die Reaktion „verkräftet“ werden. Mit den Gleichungen 5.2.1 und 5.2.2 kann nun der für die Blasensäule 1 günstige Luftvolumenstrom abgeschätzt werden:

$$V_{\text{L, Blasensäule 1}} \approx V_{\text{L, Rührkessel}} \cdot \frac{14}{60 \cdot 2} \cdot \frac{0,9}{2,5} \cdot 3 \quad \text{Gleichung 5.2.3}$$

In den diskontinuierlichen Experimenten im Rührkesselreaktor hatte sich ein Luftvolumenstrom von 10 L h^{-1} als günstig herausgestellt, da mit ihm eine relativ kurze Reaktionszeit und eine gute Magnetitbildung erreicht werden konnte. Eine weitere Erhöhung des Luftvolumenstroms führt nicht zu einer deutlichen Verkürzung der Reaktionszeit. Aus Gleichung 5.2.3 folgt, daß der Luftvolumenstrom in der Blasensäule 1 etwa $1,3 \text{ L h}^{-1}$ betragen sollte. Der zur Verfügung stehende Schwebekörper-Durchflußmesser war in diesem Bereich jedoch nur eingeschränkt verwendbar. Durch manuelle Kontrolle mit einem Blasenähler wurde er in etwa auf den gewünschten Wert eingestellt. Tabelle 5.2.1 faßt die Betriebsparameter der Blasensäule 1 zusammen.

Aus ihnen resultiert ein Gesamtvolumenstrom der wäßrigen Phase von $\dot{V}_{\text{aus}} = 20 \text{ mL min}^{-1}$ und eine darin enthaltene Gesamteisen-Konzentration von $c(\text{Fe}_{\text{ges}}) = 15 \text{ mmol L}^{-1}$. Mit dem Hohlraumvolumen von 900 mL ergibt sich eine theoretische, mittlere Verweilzeit von $\tau = 45 \text{ min}$.

Tabelle 5.2.1: Versuchsparameter zur kontinuierlichen Magnetitferzeugung mit der Blasensäule 1.

Abmessungen	50 mm Innendurchmesser 60 cm Höhe 5 mm Raschigringe 900 mL Hohlraumvolumen
Lösung 1	$c(\text{NaOH}) = 60 \text{ mmol L}^{-1}$ $\dot{V}(\text{NaOH}) = 10 \text{ mL min}^{-1}$
Lösung 2	$c(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 30 \text{ mmol L}^{-1}$ $\dot{V}(\text{Eisen(II)-Lösung}) = 10 \text{ mL min}^{-1}$
V_{L} (synth. Luft)	$\approx 1,2 \text{ L h}^{-1}$

5.2.1.2. Blasensäule 2

Die Blasensäule 2 (Abbildung 5.2.2) stellt eine Kombination aus der Blasensäule 1 und der „Mischungssäule“ dar, die in Abschnitt 5.2.2 vorgestellt wird. Die Gaseinleitungs-fritte ist in der Mitte der Kolonne eingebaut. Darüber liegt ein mit Raschigringen gefüllter Bereich, der in seiner Funktion der Blasensäule 1 entspricht; in ihm wird das Eisen(II) teilweise zu Eisen(III) oxidiert. Unter der Fritte ist eine weitere Schüttung aus Raschigringen vorhanden. Dort kann nun analog zur „Mischungsmethode“ die Bildung von Magnetit aus dem Eisen(II) / Eisen(III)-hydroxid-Gemisch ohne Oxidation erfolgen. Beide Füllungen nehmen etwa die Hälfte der Reaktorhöhe ein. Der Luftvolumenstrom zur Oxidation mußte hier etwas höher eingestellt werden, da die Aufenthaltszeit der Gasblasen im Vergleich zur Blasensäule 1 um die Hälfte verringert war und die gesamte Oxidation im oberen Teil der Kolonne stattfinden mußte. Aus pragmatischen Gründen (vorhandene Markierung am Schwebekörper-Durchflußmesser) wurde ein Luftvolumenstrom von $3,6 \text{ L h}^{-1}$ gewählt. Die Abmessungen und Betriebsparameter sind in Tabelle 5.2.2 aufgelistet.

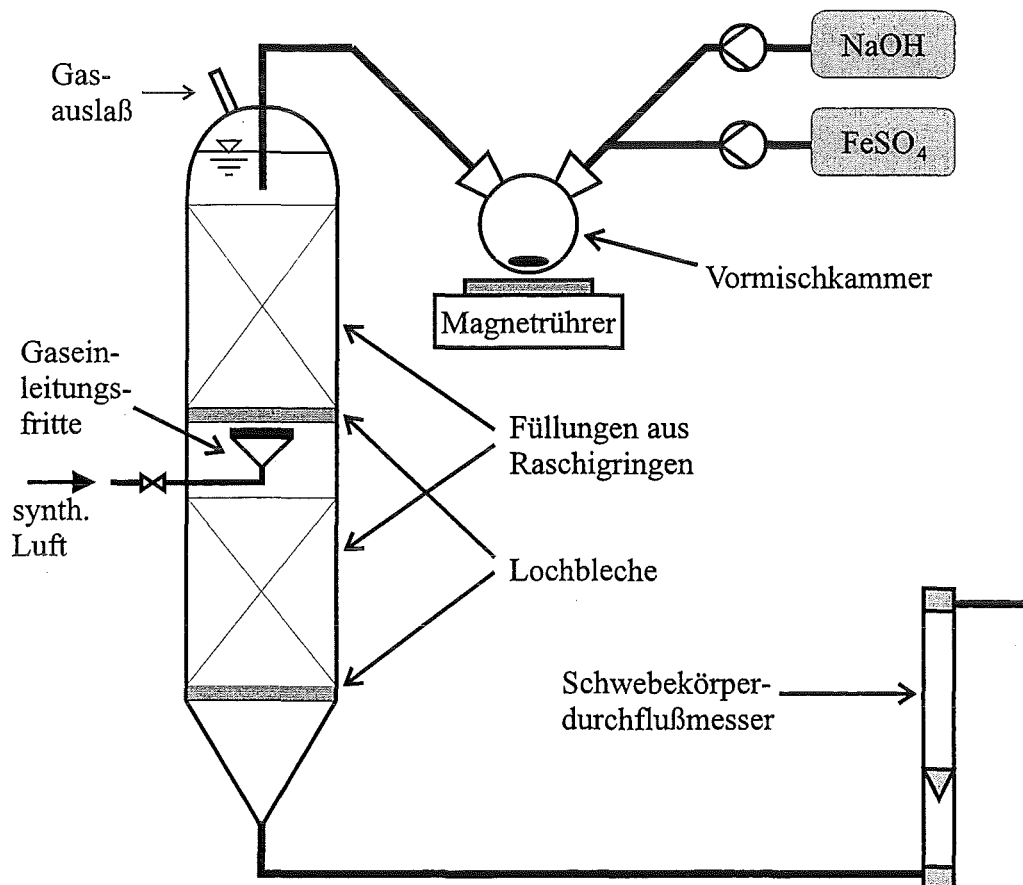


Abbildung 5.2.2: Schematische Darstellung der Blasensäule 2 zur kontinuierlichen Erzeugung von Magnetit mit der „Oxidationsmethode“.

Die Zahlenwerte für den Gesamtvolumenstrom der wässrigen Phase von $\dot{V}_{\text{aus}} = 20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ und die Gesamteisen-Konzentration von $c(\text{Fe}_{\text{ges}}) = 15 \text{ mmol L}^{-1}$ entsprechen denen der anderen Kolonnen. Mit dem Hohlraumvolumen von 1000 mL ergibt sich eine theoretische, mittlere Verweilzeit von $\tau = 50 \text{ min}$.

Tabelle 5.2.2: Versuchsparameter zur kontinuierlichen Magnetiterzeugung mit der Blasen-säule 2.

Abmessungen	50 mm Innendurchmesser 60 cm Höhe 5 mm Raschigringe 1000 mL Hohlraumvolumen
Lösung 1	$c(\text{NaOH}) = 60 \text{ mmol L}^{-1}$ $\dot{V}(\text{NaOH}) = 10 \text{ mL min}^{-1}$
Lösung 2	$c(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 30 \text{ mmol L}^{-1}$ $\dot{V}(\text{Eisen(II)-Lösung}) = 10 \text{ mL min}^{-1}$
$V_L(\text{synth. Luft}) = 3,6 \text{ L h}^{-1}$	

5.2.2. Füllkörperkolonne

Für die Magnetitsynthese nach der „Mischungsmethode“ kann ebenfalls eine Füllkörperkolonne verwendet werden, die im folgenden als „Mischungssäule“ bezeichnet wird (Abbildung 5.2.3). Hier entfällt jedoch die Luftzuführung. Aufgrund der geschlossenen Bauform braucht auch keine Zuleitung für Stickstoffgas — wie im Fall des „offenen“ Rührkessels — vorgesehen zu werden. Um eine direkte Vergleichbarkeit zu den Blasensäulen zu gewährleisten, wurden die Abmessungen von dort übernommen.

In diesem Fall wird zum einen Natronlauge und zum anderen eine Mischung aus Lösungen von Eisen(II)-sulfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) und Eisen(III)-chlorid ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) mit Schlauchpumpen der Vormischkammer zugeführt. Dabei waren die Konzentrationen und Volumenströme so berechnet, daß eine stöchiometrische Fällung von Eisen(II)- und Eisen(III)-hydroxid möglich war. Die dadurch entstehende Eisen(II) / Eisen(III)-hydroxid-Suspension fließt danach von oben nach unten durch den Reaktor, der keine Verbindung zur Umgebungsatmosphäre hat. Durch diese „geschlossene“ Bauform wird die Oxidation des Eisen(II)-Anteils verhindert. Am unteren Auslaß passiert die Reaktionssuspension einen Schwebekörper-Durchflußmesser. Die Abmessungen und Betriebsparameter sind in Tabelle 5.2.3 aufgelistet.

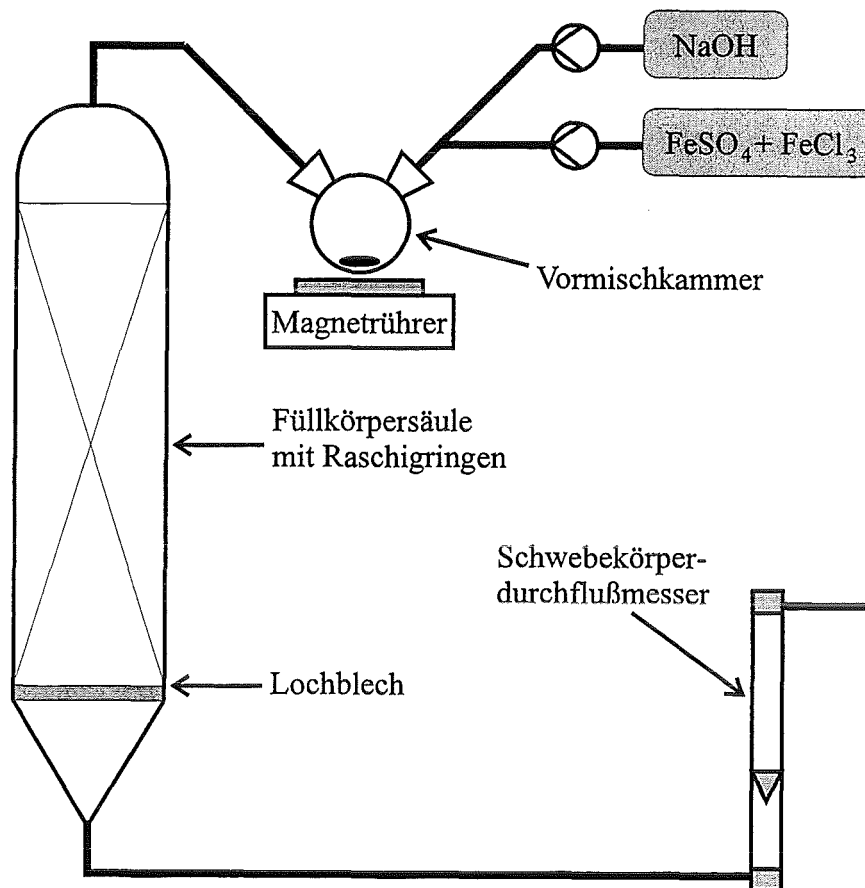


Abbildung 5.2.3: Schematische Darstellung der „Mischungssäule“ zur kontinuierlichen Erzeugung von Magnetit mit der „Mischungsmethode“.

Aus ihnen resultiert ein Gesamtvolumenstrom der wäßrigen Phase von $\dot{V}_{\text{aus}} = 20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ und eine darin enthaltene Gesamteisen-Konzentration von $c(\text{Fe}_{\text{ges}}) = 15 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Mit dem Hohlraumvolumen von 860 mL ergibt sich eine theoretische, mittlere Verweilzeit von $\tau = 43 \text{ min}$.

Tabelle 5.2.3: Versuchsparameter zur kontinuierlichen Magnetiterzeugung mit der „Mischungssäule“.

Abmessungen	50 mm Innendurchmesser 60 cm Höhe 5 mm Raschigringe 860 mL Hohlraumvolumen
Lösung 1	$c(\text{NaOH}) = 80 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\dot{V}(\text{NaOH}) = 10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$
Lösung 2	$c(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ $c(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\dot{V}(\text{Eisen(II)-/Eisen(III)-Mischung}) = 10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$

5.2.3. Kontinuierlich durchströmter Rührkessel

Zur kontinuierlichen Herstellung von Magnetit nach der Mischungsmethode eignet sich auch ein kontinuierlich durchströmter Rührkessel. Der absatzweise betriebene Rührkesselreaktor, der in Abschnitt 3.1.1 beschrieben ist, konnte als solcher benutzt werden, da er am Boden einen Auslaß besaß, mit dem die Ausschleusung der Suspension durch die Doppelwandung nach außen möglich war. Auch hier erlaubte ein mit dem Auslaß verbundener Schwebekörper-Durchflußmesser die Kontrolle bzw. Regulierung des Volumenstroms aus dem Reaktor. Das Füllungsvolumen wurde — im Gegensatz zu den absatzweise betriebenen Reaktionen, wie sie in den Kapiteln 3 und 4 beschrieben sind — auf 2 L reduziert. Die Oxidation des Eisen(II)-hydroxids konnte durch die Zuführung eines Stickstoffstroms analog zu der Vorgehensweise aus Kapitel 4 weitgehend vermieden werden. Mit einer Schlauchpumpe wurde zum einen Natronlauge und zum anderen eine Lösung von Eisen(II)-sulfat und Eisen(III)-chlorid kontinuierlich über den Gasauslaß des Reaktors zugeführt. Die Betriebsparameter zeigt Tabelle 5.2.4.

Tabelle 5.2.4: Versuchparameter zur kontinuierlichen Magnetiterzeugung im kontinuierlich durchströmten Rührkessel.

Lösung 1	$c(\text{NaOH}) = 80 \text{ mmol L}^{-1}$ $\dot{V}(\text{NaOH}) = 20 \text{ mL min}^{-1}$
Lösung 2	$c(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 10 \text{ mmol L}^{-1}$ $c(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 20 \text{ mmol L}^{-1}$ $\dot{V}(\text{Eisen(II)-/Eisen(III)-Mischung}) = 20 \text{ mL min}^{-1}$

Aus diesen Zahlenwerten resultiert ein Gesamtvolumenstrom von $\dot{V}_{\text{aus}} = 40 \text{ mL min}^{-1}$ und eine darin enthaltene Gesamteisen-Konzentration von $c(\text{Fe}_{\text{ges}}) = 15 \text{ mmol L}^{-1}$. Mit dem Füllungsvolumen von 2 L ergibt sich eine theoretische, mittlere Verweilzeit von $\tau = 50 \text{ min}$.

5.3. Verweilzeitverhalten der Reaktoren

Reale Reaktoren weichen von den idealen Modellvorstellungen mehr oder weniger ab. Zur Beurteilung eines Reaktors ist es daher notwendig, sein Verweilzeitverhalten experimentell zu bestimmen. Hierzu wird ein Parameter des den Reaktor durchströmenden Mediums unmittelbar vor dem Eintritt in den Reaktor als Funktion der Zeit verändert und die daraus resultierende Signalantwort am Reaktorausgang in Abhängigkeit der Zeit verfolgt. Dabei läuft keine chemische Reaktion im Reaktor ab. Die Änderung des Eingangssignals in Form einer Sprungfunktion von $c = 0$ auf $c = c_{\text{ein}}$ liefert am Reaktorausgang als Antwort die Verweilzeitsummenkurve $c_{\text{aus}}/c_{\text{ein}}$ [80].

Reale Rohrreaktoren liegen in ihrem Verweilzeitverhalten in der Regel zwischen dem eines idealen Rohres (Pfropfströmung) und dem eines idealen, kontinuierlich durchströmten Rührkessels (vollständige Rückvermischung). Man kann sie durch das Kaskadenmodell, d.h. die Annahme einer Kaskade aus N idealen, kontinuierlich durchströmten Rührkesseln, beschreiben. Dabei hat jeder Kessel ein Volumen von $V_N = V_{ges}/N$. Die Verweilzeitsummenkurve nimmt bei diesem Modell folgende Form an [80]:

$$\frac{c_{aus}}{c_{ein}} = 1 - e^{-N \cdot t / \tau} \cdot \left[1 + \frac{N \cdot t}{\tau} + \frac{1}{2!} \cdot \left(\frac{N \cdot t}{\tau} \right)^2 + \dots + \frac{1}{(N-1)!} \cdot \left(\frac{N \cdot t}{\tau} \right)^{N-1} \right] \quad \text{Gleichung 5.3.1}$$

(Darin bedeuten: c_{aus} = Konzentration am Reaktorausgang, c_{ein} = konstante Zulaufkonzentration, N = Kesselanzahl, t = Zeit, τ = mittlere Verweilzeit.)

Als Meßgröße wurde im vorliegenden Fall die Leitfähigkeit herangezogen, deren sprunghafte Änderung man dadurch erzielte, daß zum Zeitpunkt $t=0$ min von dem anfänglich zugeführten, destillierten Wasser auf eine Kaliumchloridlösung mit der Konzentration $c(KCl) = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ umgestellt wurde. Die Leitfähigkeit der aus dem Reaktor austretenden Lösung konnte dann mit der in Abschnitt 3.1.1 beschriebenen Meßdatenerfassung als Funktion der Zeit aufgezeichnet werden. Die erhaltenen Ergebnisse werden im folgenden für die einzelnen Reaktoren vorgestellt. Als Ordinate ist die relative Ablaufkonzentration $c_{aus}(KCl) / c_{ein}(KCl)$ aufgetragen, wobei diese für das gewählte System H_2O_{dest} / KCl in guter Näherung der relativen Ablauf-Leitfähigkeit $\sigma_{aus} / \sigma_{ein}$ entspricht. Vor Versuchsbeginn mußte dazu die Leitfähigkeit σ_{ein} der hergestellten Kaliumchloridlösung gemessen werden.

5.3.1. Blasensäule 1

Für die Blasensäule 1 beträgt die mittlere, theoretische Verweilzeit bei einem Volumenstrom von 20 mL min^{-1} (vgl. Abschnitt 5.2.1.1) $\tau = 45$ min. Das ideale Strömungsrohr würde die aufgegebene Sprungfunktion um 45 min verschoben als Antwort liefern. Abbildung 5.3.1 zeigt die experimentell bestimmte Verweilzeitsummenkurve und die theoretischen Kurvenverläufe für ein ideales Rohr und eine Rührkesselkaskade mit der Kesselzahl $N = 6$. Mit dem Kaskadenmodell ist eine Beschreibung des Reaktors gut möglich, da die berechnete und die gemessene Verweilzeitsummenkurve recht gut übereinstimmen. Für eine vergleichbare Blasensäule mit dem System Luft / Wasser (48,5 cm Länge, 14 cm Durchmesser, 4 mm Blasendurchmesser) erhielten *Blaß* und *Cornelius* [81] ebenfalls eine Kesselzahl von $N = 6$, jedoch bei relativ freier Querschnittsfläche.

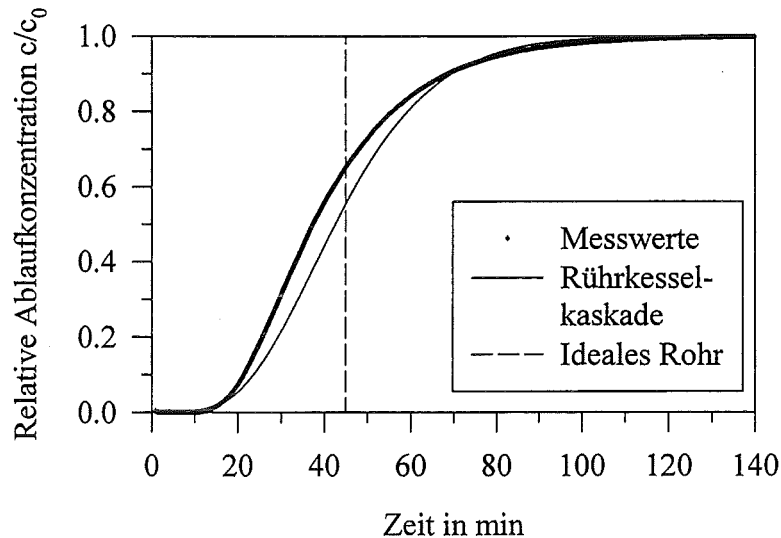


Abbildung 5.3.1: Verweilzeitsummenkurve der Blasensäule 1 im Vergleich zum theoretischen Verlauf bei einem idealen Rohr und einer Rührkesselkaskade mit einer Kesselzahl von $N = 6$. (Anmerkung: Die dick ausgezeichnet erscheinende Linie wird durch diskrete Meßpunkte gebildet.)

Die Flüssigkeits-Volumenanteile, die den Reaktor am schnellsten durchströmen, verlassen den Reaktor nach ca. 12 Minuten. Die Reaktionszeit im absatzweise betriebenen Rührkessel beträgt zwischen 14 und 38 Minuten (vergleiche Abschnitt 3.2.1.2). Daher ist trotz der gewählten langsamen Strömungsgeschwindigkeit damit zu rechnen, daß eine Suspension den Reaktor verläßt, in der das Edukt Eisen(II)-hydroxid noch nicht vollständig umgesetzt ist.

5.3.2. Blasensäule 2

Die Blasensäule 2 besitzt nach Abschnitt 5.2.1.2 eine mittlere, theoretische Verweilzeit von $\tau = 50 \text{ min}$ bei einem Volumenstrom von 20 mL min^{-1} . Die experimentell bestimmte Verweilzeitsummenkurve und die theoretischen Kurvenverläufe für ein ideales Rohr und eine Rührkesselkaskade mit einer Kesselzahl $N = 8$ sind in Abbildung 5.3.2 gezeigt.

Die Blasensäule 2 läßt sich noch besser durch das Kaskadenmodell beschreiben als die Blasensäule 1. Dabei ergibt sich in diesem Fall für eine Kesselzahl von $N = 8$ die beste Übereinstimmung. Die Blasensäule 2 kommt damit in ihrem Verweilzeitverhalten dem idealen Rohr etwas näher. Ursache dafür kann die gute radiale Durchmischung durch den höheren Luftvolumenstrom [56] im oberen Teil des Reaktors in Kombination mit der anschließenden Beruhigung im unteren Teil sein. Der größere Luftvolumenstrom bedingt im oberen Reaktorteil eine stärkere axiale Vermischung durch die auftretenden Schleppeströme. Hier sollte das Kaskadenmodell deshalb eine kleinere Kesselzahl ergeben. Der Effekt wird aber anscheinend durch den unteren Reaktorteil — in dem keine Schleppeströme auftreten und eine axiale Dispersion nur durch die Füllkörper erfolgt — mehr als ausgeglichen.

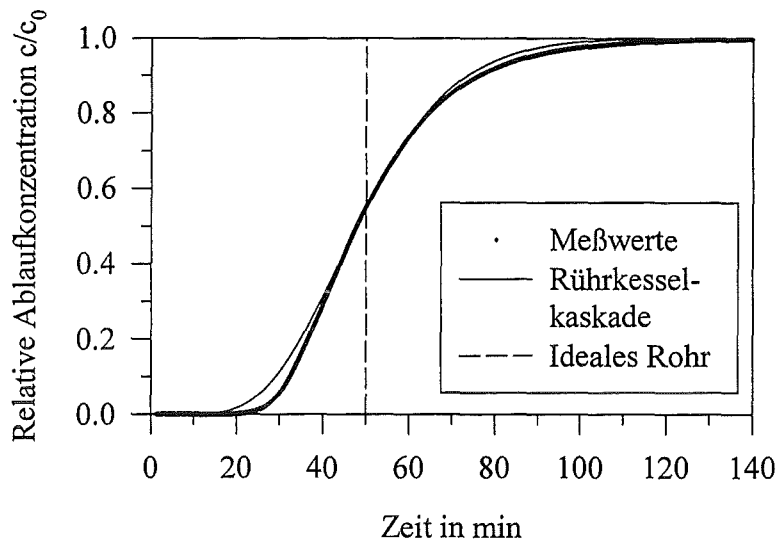


Abbildung 5.3.2: Verweilzeitsummenkurve der Blasensäule 2 im Vergleich zum theoretischen Verlauf bei einem idealen Rohr und einer Rührkesselkaskade mit einer Kesselzahl von $N = 8$.

Die schnellsten Flüssigkeits-Volumenanteile verbleiben in diesem Reaktor 25 Minuten. Daher sollte gegenüber der Blasensäule 2 ein höherer Umsatz, d.h. mehr Magnetit im Reaktionsprodukt, festzustellen sein. Die Blasensäule 2 ist daher theoretisch der geeignetere Reaktor für die Magnetiterzeugung nach der „Oxidationsmethode“.

5.3.3. „Mischungssäule“

Für die „Mischungssäule“ beträgt bei einem Volumenstrom von 20 mL min^{-1} die mittlere, theoretische Verweilzeit $\tau = 43 \text{ min}$ (vgl. Abschnitt 5.2.2). In Abbildung 5.3.3 sind die experimentell bestimmte Verweilzeitsummenkurve ebenso wie die theoretischen Kurvenverläufe bei einem idealen Strömungsrohr und einer Rührkesselkaskade mit der Kesselzahl $N = 5$ dargestellt. Man erkennt, daß sich dieser Reaktor nur sehr schlecht durch das Kaskadenmodell beschreiben läßt; dabei ist er durch eine Kesselkaskade aus 5 Kesseln am besten angenähert.

Der recht steile Kurvenverlauf zu Beginn erinnert an die Verweilzeitsummenkurve eines laminar durchströmten Rohres; allerdings wäre bei diesem der Konzentrationsanstieg zu Beginn noch um einiges rascher. Wegen der langsamen Strömung der flüssigen Phase durch den Reaktor ist ein Einfluß einer laminaren Umströmung der Füllkörper auf dessen Verweilzeitverhalten sicherlich gegeben. Im Gegensatz zu den Blasensäulen kommt es darüber hinaus nicht zu einer guten radialen Vermischung durch die dort auftretenden Schlepplströmungen. Dadurch muß auch mit der Ausbildung von Totzonen gerechnet werden. Ein weiterer Einflußfaktor ist die nicht gegebene zeitliche Konstanz des Volumenstroms aufgrund von Schwankungen bei den Zuführungspumpen.

Alle Flüssigkeits-Volumenanteile halten sich länger als ca. 12 Minuten im Reaktor auf. Da die Magnetitbildung nach der „Mischungsmethode“ bereits bei Reaktionszeiten von 6 Minuten abgeschlossen ist (vergleiche Kapitel 4), ist die Produktbildung am Reaktorausgang vollständig beendet.

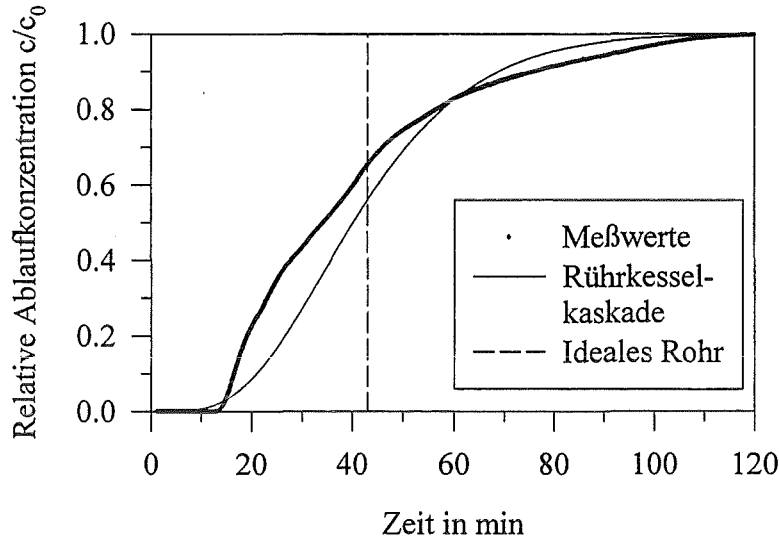


Abbildung 5.3.3: Verweilzeitsummenkurve der „Mischungssäule“ im Vergleich zum theoretischen Verlauf bei einem idealen Rohr und einer Rührkesselkaskade (Kesselzahl $N = 5$).

5.3.4. Kontinuierlich durchströmter Rührkessel

Der kontinuierlich durchströmte Rührkessel wurde mit einem Füllungsvolumen von 2 L und einem Volumenstrom von $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ betrieben, woraus sich eine mittlere, theoretische Verweilzeit von 50 min ergibt. Abbildung 5.3.4 zeigt die experimentell bestimmte Verweilzeitsummenkurve und zum Vergleich diejenige, die für einen idealen, kontinuierlich durchströmten Rührkessel aus Gleichung 5.3.1 berechnet werden kann. Die Abweichungen sind erstaunlich gering, d.h. der verwendete Rührkessel hat damit annäherungsweise ideales Verhalten. Bei der betrachteten Reaktion verlassen den Reaktor verglichen mit den Rohrreaktoren vermehrt Suspensions-Volumenanteile, bei denen die Reaktion zu Magnetit nicht abgeschlossen ist.

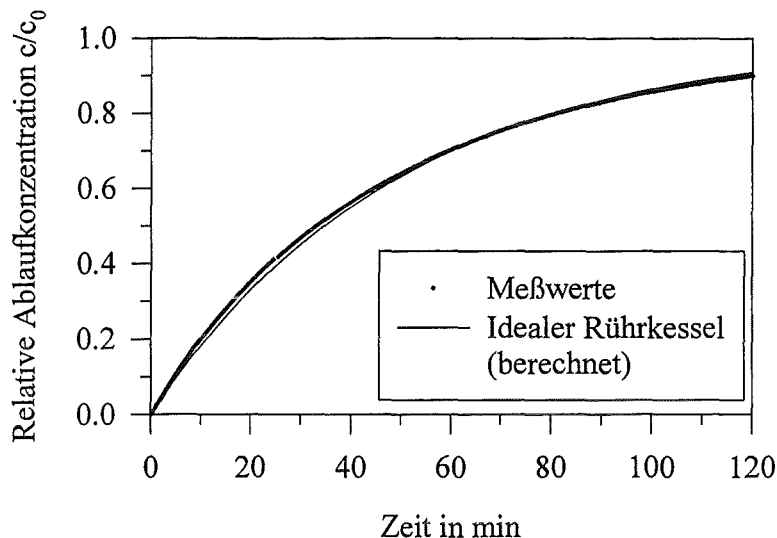


Abbildung 5.3.4: Verweilzeitsummenkurve des kontinuierlichen Kessels im Vergleich zum theoretischen Verlauf bei einem idealen, kontinuierlich durchströmten Rührkessel.

5.4. Charakterisierung der Reaktionsprodukte

Die aus den Reaktoren ablaufenden Suspensionen wurden in einer Vorlage aufgefangen und in einem Zeitintervall von 30 min (im Fall des kontinuierlichen Kessels 15 min) mit der in Abschnitt 3.1.1.2 beschriebenen Druckfiltration filtriert. Der dabei anfallende Feststoff stellte somit nach Trocknung im Exsikkator über Phosphorpentoxid und homogener Vermischung im Achatmörser ein Halbstundenmittel dar. Die IR-Spektren belegen, daß die Reaktionsprodukte weitgehend aus Magnetit bestehen (vergleiche Abbildung C.5.4.1 in Anhang C).

5.4.1. Blasensäule 1

Die bestimmten Sättigungsmagnetisierungen sind in Abbildung 5.4.1 dargestellt. Das magnetische Moment des Reaktionsprodukts besitzt ab einer Betriebszeit von 4 Stunden Werte zwischen 68 und 75 $\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$. Bei kürzeren Betriebszeiten ist ein Anstieg aufgrund von regelungstechnischen Schwierigkeiten festzustellen. Die Blasensäule 1 reagiert sehr empfindlich auf Schwankungen des Luftvolumenstroms, der zu Beginn zu hoch eingestellt war. Dies führte zu braunen Eisen(III)-oxid-Hydratphasen im Reaktionsprodukt und damit zu schlechteren magnetischen Eigenschaften. Der Luftvolumenstrom von $1,2 \text{ Lh}^{-1}$ mußte daher reduziert werden. Danach wurde die Suspension am Fuß des Reaktors infolge nicht umgesetzten Eisen(II)-hydroxids grün. Der Luftvolumenstrom war zu viel verringert worden. Eine leichte Erhöhung lieferte dann ein schwarzes Produkt. Die Feinregelung erfolgte auf rein visuellem Weg. Die steigenden magnetischen Momente bis zu einer Betriebszeit von 4 Stunden (Abbildung 5.4.1) spiegeln diesen Versuch wider, den geeignetsten Luftvolumenstrom zu finden.

Die Blasensäule 1 ist demnach zur kontinuierlichen Produktion von Magnetit nach der „Oxidationsmethode“ bei den gewählten Betriebsbedingungen geeignet. Zudem sorgen die durch die Luft verursachten Turbulenzen immer wieder dafür, daß sich abgelagerte Magnetitpartikel von den Raschigringen lösen und aus dem Reaktor ausgetragen werden. Dadurch ist die Gefahr einer Verstopfung dieser Säule nicht so hoch wie im Fall der Magnetitherstellung in der „Mischungssäule“ (siehe Abschnitt 5.4.3).

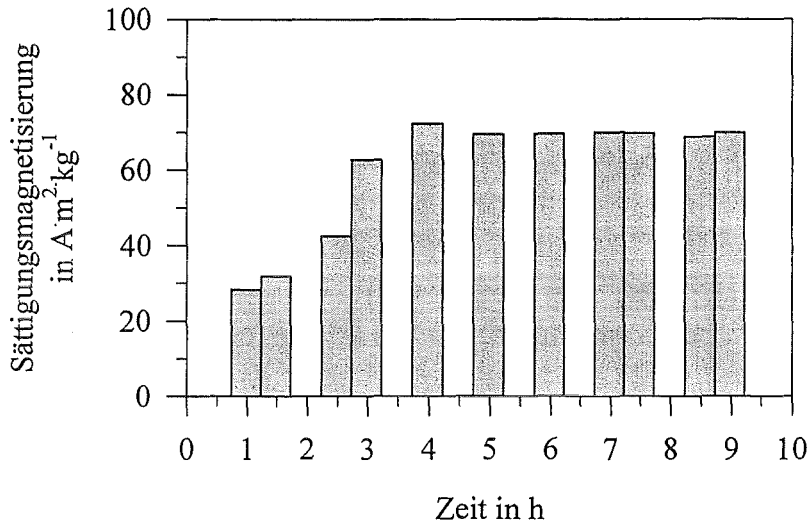


Abbildung 5.4.1: Zeitlicher Verlauf der Sättigungsmagnetisierung des Reaktionsprodukts aus der Blasensäule 1 (jeweils Halbstundenmittel).

5.4.2. Blasensäule 2

Auch im Falle der Blasensäule 2 nehmen die Sättigungsmagnetisierungen der erzeugten Reaktionsprodukte Werte zwischen 65 und $75 A m^2 kg^{-1}$ an (Abbildung 5.4.2). Die leicht fallende Tendenz wird hier wahrscheinlich durch Schwankungen bei den Pumpen verursacht.

Beide Blasensäulen liefern eine annähernd identische Produktzusammensetzung. Im Gegensatz zur Blasensäule 1 ist die Regulierung des Luftstroms hier aber sehr viel einfacher. Die Blasensäule 2 reagiert nicht so empfindlich auf Schwankungen des Luftvolumenstroms. Dies zeigt sich daran, daß keine Feinregulierung des gewählten Luftvolumenstroms von $3,6 L h^{-1}$ nötig war. Das Reaktionsprodukt zeigte von Beginn an hohe Sättigungsmagnetisierungen.

Die Blasensäule 2 ist folglich der am besten geeignete Reaktor für die kontinuierliche Magnetitherzeugung nach der „Oxidationsmethode“; allerdings mit der möglichen Gefahr einer Verstopfung im unteren Reaktorteil bei längeren Betriebszeiten. Nicht vergessen werden sollte auch, daß die Magnetitbildung bei den gewählten Randbedingungen nur bei Temperaturen ab ca. $15 ^\circ C$ mit der „Oxidationsmethode“ stattfindet.

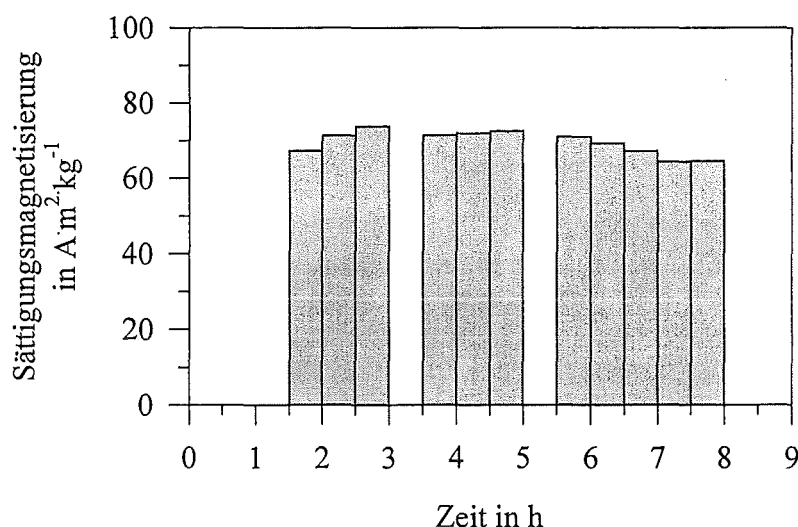


Abbildung 5.4.2: Zeitlicher Verlauf der Sättigungsmagnetisierung des Reaktionsprodukts aus der Blasensäule 2 (jeweils Halbstundenmittel).

5.4.3. „Mischungssäule“

Die Halbstundenmittelwerte der Sättigungsmagnetisierung des Reaktionsprodukts sind in Abbildung 5.4.3 gezeigt; sie sind mit Werten zwischen 37 und $40 A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$ nur etwa halb so groß wie die mit den Blasensäulen erreichten. Die „Oxidationsmethode“ liefert bei den gewählten Betriebsbedingungen somit die besseren Ergebnisse mit den kontinuierlichen Reaktoren. Allerdings muß man den Konzentrationseinfluß auf die Magnetitbildungsreaktion beachten. Bei der „Mischungsmethode“ ist eine Ausfällung von basischem Eisen(III)-sulfat am Kopf des Reaktors sehr viel wahrscheinlicher, da die Eisen(III)-Konzentration dort sehr viel größer ist als bei der „Oxidationsmethode“. Mit steigender Absolutkonzentration wird dieser Effekt noch verstärkt. Die Konzentrationserhöhung von $5 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$ im Fall der absatzweise durchgeführten Rührkesselversuche auf $15 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$ in diesem Fall kann dazu geführt haben, daß vermehrt basisches Eisen(III)-sulfat ausgefällt wird. Dieses steht für die Magnetitbildung dann nicht mehr zur Verfügung. Die entsprechenden Überlegungen sind bereits in Kapitel 4 angeschnitten worden und können mit den hier erhaltenen Ergebnissen bestätigt werden. Nach *Franzreb* [82] kann diese Beobachtung auch im absatzweise betriebenen Rührkesselreaktor gemacht werden.

Die leicht steigende Tendenz der Sättigungsmagnetisierung ist entweder durch die langsame Entfernung des Restgehalts an gelöstem Sauerstoff — der Teile des Eisen(II) oxidiert und der Reaktion damit entzieht — oder durch unterschiedliche Pumpen-Förderströme bedingt.

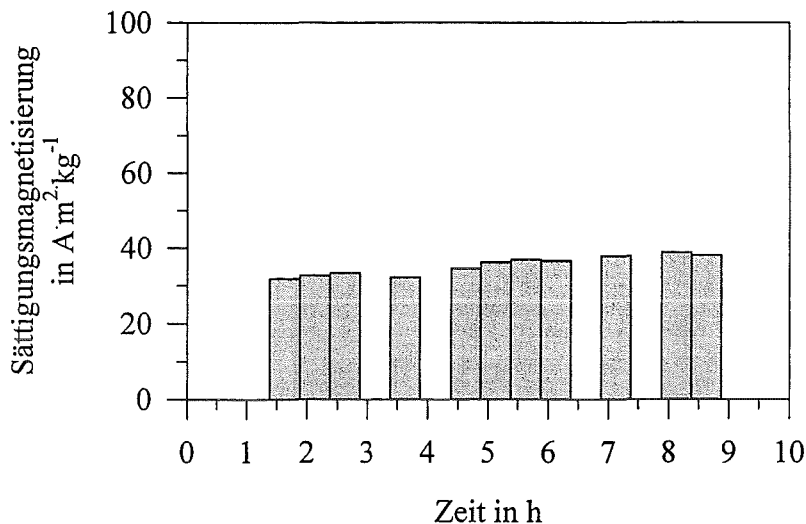


Abbildung 5.4.3: Zeitlicher Verlauf der Sättigungsmagnetisierung des Reaktionsprodukts aus der „Mischungssäule“ (jeweils Halbstundenmittel).

5.4.4. Kontinuierlich durchströmter Rührkessel

Eine für die Messung ausreichende Masse an Feststoff wurde erstmals nach 30 min erhalten; schon hier zeigte der Feststoff eine Sättigungsmagnetisierung von $38 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$, deren Wert im weiteren Verlauf des Experiments mit Werten zwischen 35 und $40 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ annähernd konstant blieb (Abbildung 5.4.4). Sie entsprechen in etwa denjenigen aus der „Mischungssäule“. Die etwas geringeren Werte zwischen 2 und 4 Stunden sind wohl auf Schwankungen bei den Zuführungspumpen zurückzuführen. Die im Vergleich zu den absatzweise durchgeführten Rührkesselversuchen (Kapitel 4) kleinere Sättigungsmagnetisierung dürfte wohl die Folge zweier Einflußfaktoren sein: Erstens fließen als Folge der Verweilzeitverteilung (siehe Abschnitt 5.3.4) auch Volumenanteile der Suspension mit nur sehr kurzer Verweilzeit aus dem Reaktor; es ist also mit nicht vollständig umgesetzten Eisenhydroxiden zu rechnen. Zweitens muß der Konzentrationseinfluß berücksichtigt werden, der im vorangegangenen Abschnitt bereits dargelegt wurde.

Trotzdem kann festgehalten werden, daß eine kontinuierliche Produktion von Magnetit mit dem kontinuierlichen Kessel möglich ist und der gebildete Feststoff ein für die Magnetseparation ausreichendes magnetisches Moment besitzt.

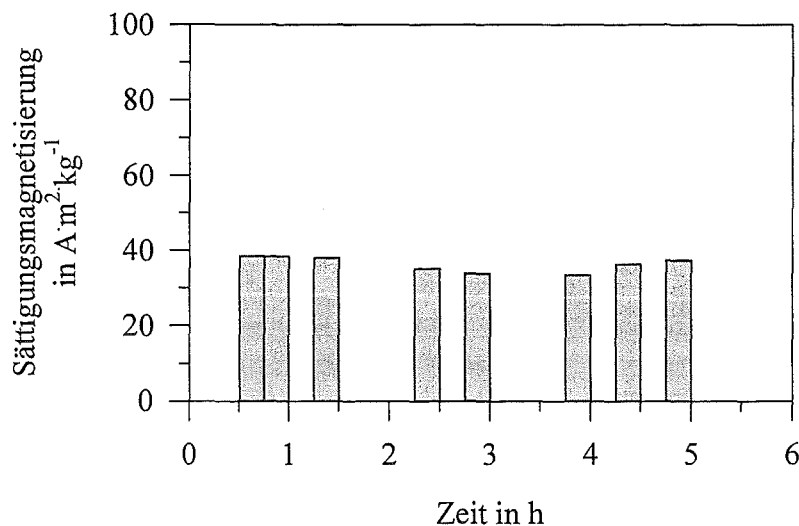


Abbildung 5.4.4: Zeitlicher Verlauf der Sättigungsmagnetisierung des Reaktionsprodukts aus dem kontinuierlichen Kessel (jeweils Viertelstundenmittel).

Angesichts des etwas höheren konstruktiven Aufwands für die Füllkörperkolonne und der Gefahr, daß die Kolonne durch Ablagerung von Magnetit auf den Raschigringen langsam verstopft, ist der kontinuierlich durchströmte Rührkessel die bessere Alternative zur Magnetitproduktion mit der „Mischungsmethode“.

5.5. Kontinuierliche Magnetseparation

Zum Abschluß der durchgeführten Untersuchungen sollte in Zusammenarbeit mit Müller [83] gezeigt werden, daß eine kontinuierliche Abtrennung von Schwermetallen durch die in Abschnitt 5.1 beschriebene Kombination einer Hydroxidfällung/Flockung mit dem Zusatzstoff Magnetitsuspension und einem kontinuierlichen Magnetseparator möglich ist. Da für den Einfluß von Kupferionen zahlreiche Versuchsergebnisse (auch von Franz [79]) zum Vergleich vorlagen, wurde dieses Metall als Beispiel gewählt. Als kontinuierlicher Magnetseparator konnte ein von Jörger [47] entwickeltes Modul verwendet werden, das nach dem Prinzip der magnetischen Barriere arbeitet (vergleiche Abschnitt 2.4.1).

5.5.1. Apparaturen und Anlagenschema

5.5.1.1. Reaktor zur kontinuierlichen Magnetiterzeugung

Zur kontinuierlichen Erzeugung der Magnetitsuspension wurde ein Reaktor verwendet, der der Blasensäule 1 entsprach (vergleiche Abschnitt 5.2.1.1). Der Reaktor war etwas länger und besaß mit gleichem Außendurchmesser und gleicher Füllung aus Raschigringen ein leicht

größeres Volumen von $V = 1080 \text{ mL}$. (Untersuchungen zur prinzipiell besser geeigneten Blasensäule 2 lagen zu diesem Zeitpunkt noch nicht vor.) Abweichend von dem Verfahrensschema in Abschnitt 5.1 wurde diese mit destilliertem, schwermetallfreiem Wasser betrieben. Ein störender Einfluß durch die Kupferionen konnte so gänzlich ausgeschlossen werden.

5.5.1.2. Hydroxidfällung / Flockung

Die Kupferionen konnten durch eine gewöhnliche Hydroxidfällung in eine unlösliche Form überführt werden. Bei diesem Fällungsprozeß sollten Magnetitpartikel in die Kupferhydroxid-Flocken eingeschlossen werden.

Zur innigen Vermischung der Kupfersulfatlösung mit dem Fällungsmittel Natronlauge und der Magnetitsuspension diente ein statischer Mischer. Über eine Schneckenpumpe (Fabrikat *Allweiler*) wurde aus dem 300 L fassenden Vorratsbehälter die Kupfersulfatlösung in die statische Mischstrecke gefördert. Gleichzeitig wurden die frisch hergestellte Magnetitsuspension und die Natronlauge jeweils mit einer Kolbenpumpe (Fabrikat *ProMinent*) dem Mischer ebenfalls zugeführt. Zur anschließenden Flockung gelangte die entstehende magnetithaltige Kupferhydroxid-Suspension in einen Flockungsbehälter (Volumen: 50 L), in dem ein *Ekato-Intermig*-Axialrührer mit drei Rührblättern bei einer Drehzahl von 38 Umin^{-1} für eine Durchmischung sorgte.

Die Hydroxidfällung / Flockung sollte bei einem konstanten pH-Wert ausgeführt werden. Dazu wurde die Dosierpumpe für die Natronlauge von einem pH-Regelgerät (Dulcometer der Firma *ProMinent*) gesteuert, das mit einer pH-Elektrode im Flockungsbehälter verbunden war. Die Kupferhydroxid-Suspension wurde dann aus dem Flockungsbehälter mit einer regelbaren Schneckenpumpe (Fabrikat *Allweiler*) in das Separatormodul gepumpt.

5.5.1.3. Separatormodul

Das Separatormodul war aus Plexiglas gefertigt. Seine Abmessungen gehen aus den Abbildungen 5.5.1 bis 5.5.3 hervor. Die Zelle hat ein Fassungsvermögen von 0,710 L und eine Filterfläche von 0,472 dm².

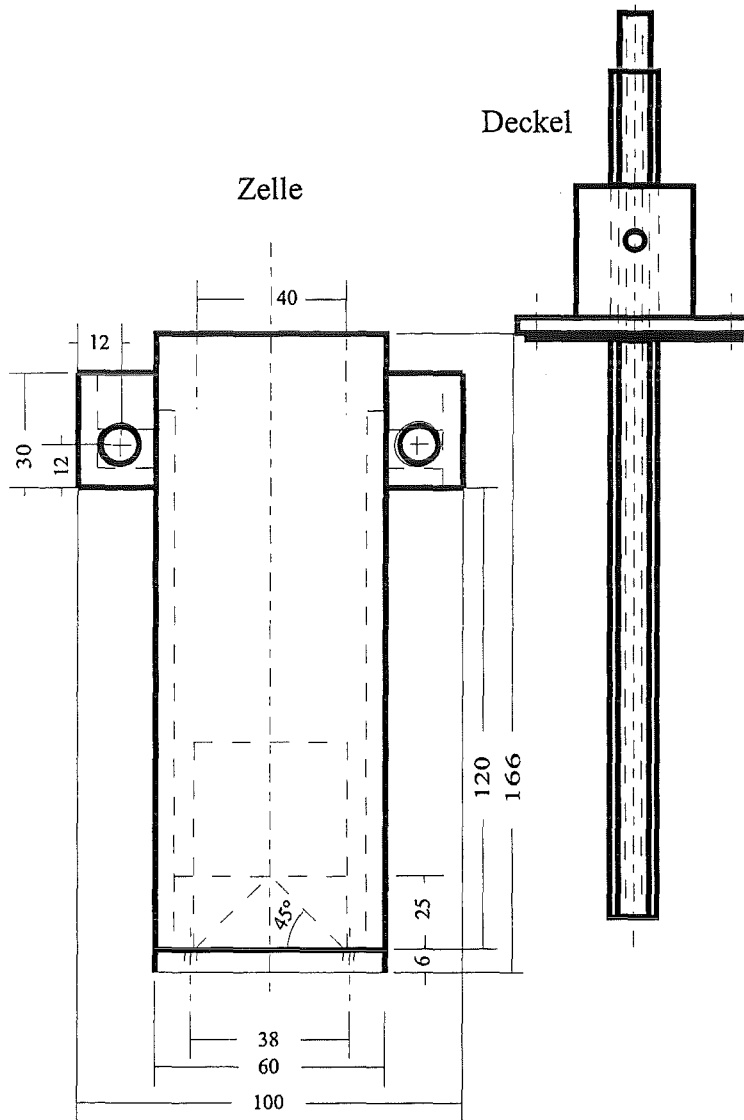


Abbildung 5.5.1: Frontansicht des Separatormoduls.

Der Zulauf der Versuchssuspension erfolgt von oben über zwei Kunststoffrohre, welche am abnehmbaren Deckel befestigt sind. Die Geometrie und Abmessungen der Rohrenden sind Abbildung C.5.5.1 in Anhang C zu entnehmen.

Das Klarwasser fließt über zwei Überlaufkanten an den Seitenwänden in die Ablaufkanäle. Das Gefälle von 9,4° soll einen gleichmäßigen Ablauf des Klarwassers gewährleisten. Die Oberkante der Kanalaußenwände liegt 10 mm über der Überlaufkante der Zelle.

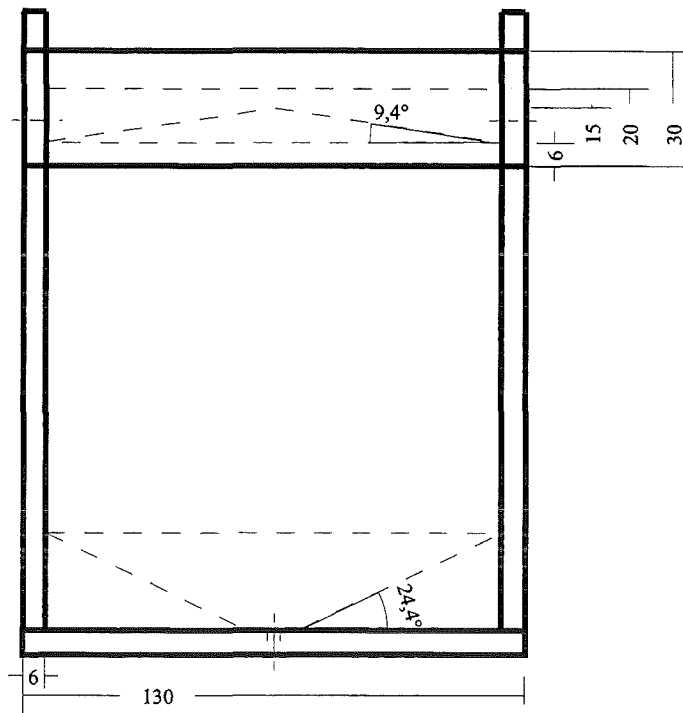


Abbildung 5.5.2: Seitenansicht des Separatormoduls.

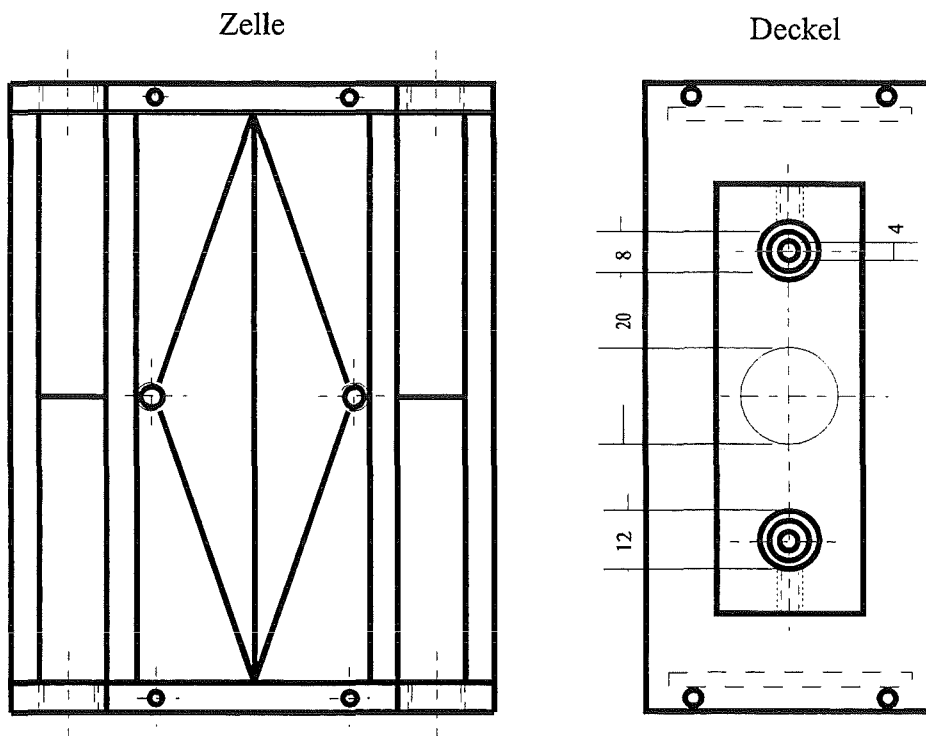


Abbildung 5.5.3: Aufsicht auf das Separatormodul.

Der Abzug des Konzentrats erfolgt mit einer Kolbenpumpe (Fabrikat *ProMinent*) durch zwei Bohrungen im Boden der Zelle. Die Bohrungen sind so nah wie möglich an den Seitenwänden angebracht, wo aufgrund der maximalen Feldstärke — die der Magnet in diesem Bereich erzeugt — eine maximale Aufkonzentrierung der Flocken zu erwarten ist. Der Boden der Zelle verläuft von allen Seiten mit Schrägen von $45,0^\circ$ bzw. $24,4^\circ$ auf die Abzugsbohrungen zu, die gegenüber den Zulaufrohren seitlich versetzt sind. Die Abzugsschläuche besitzen einen Innendurchmesser von nur 2 mm. Dadurch soll eine hohe Strömungsgeschwindigkeit im Schlammabzug erreicht werden, wodurch die ferromagnetischen Flocken gegen die zum Zentrum des Polschuhs gerichtete Kraft aus dem Separatormodul abgezogen werden können.

5.5.1.4. Elektromagnet

Das für die Versuche notwendige Magnetfeld erzeugte ein Elektromagnet der Firma *Boxmag*. Die Abmessungen der Magnetpolschuhe und die Positionierung des Separatormoduls sind in Abbildung 5.5.4 dargestellt. Die maximalen Flußdichtegradienten in Richtung des Zentrums der Polschuhe betragen 6 bis 8 Tm^{-1} .

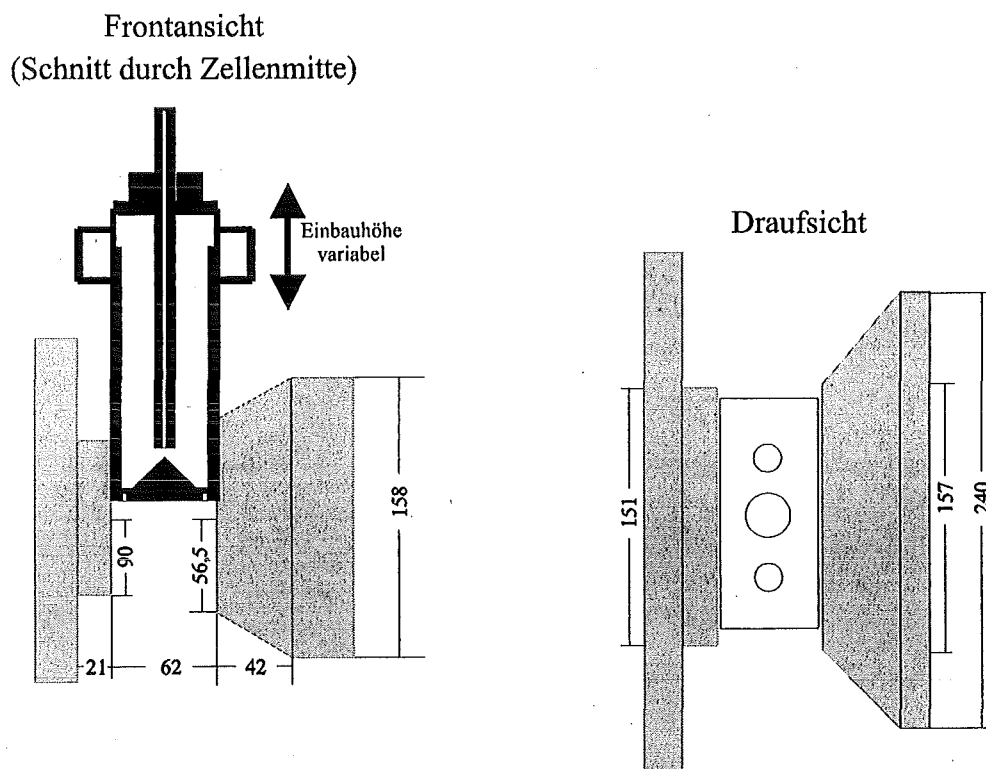


Abbildung 5.5.4: Abmessungen der Polschuhe des Magneten und Positionierung des Separatormoduls.

5.5.1.5. Anlagenschema

Das Schema der Anlage ist in Abbildung 5.5.5 dargestellt. Sie besteht aus einer Kombination der oben besprochenen Anlagenteile.

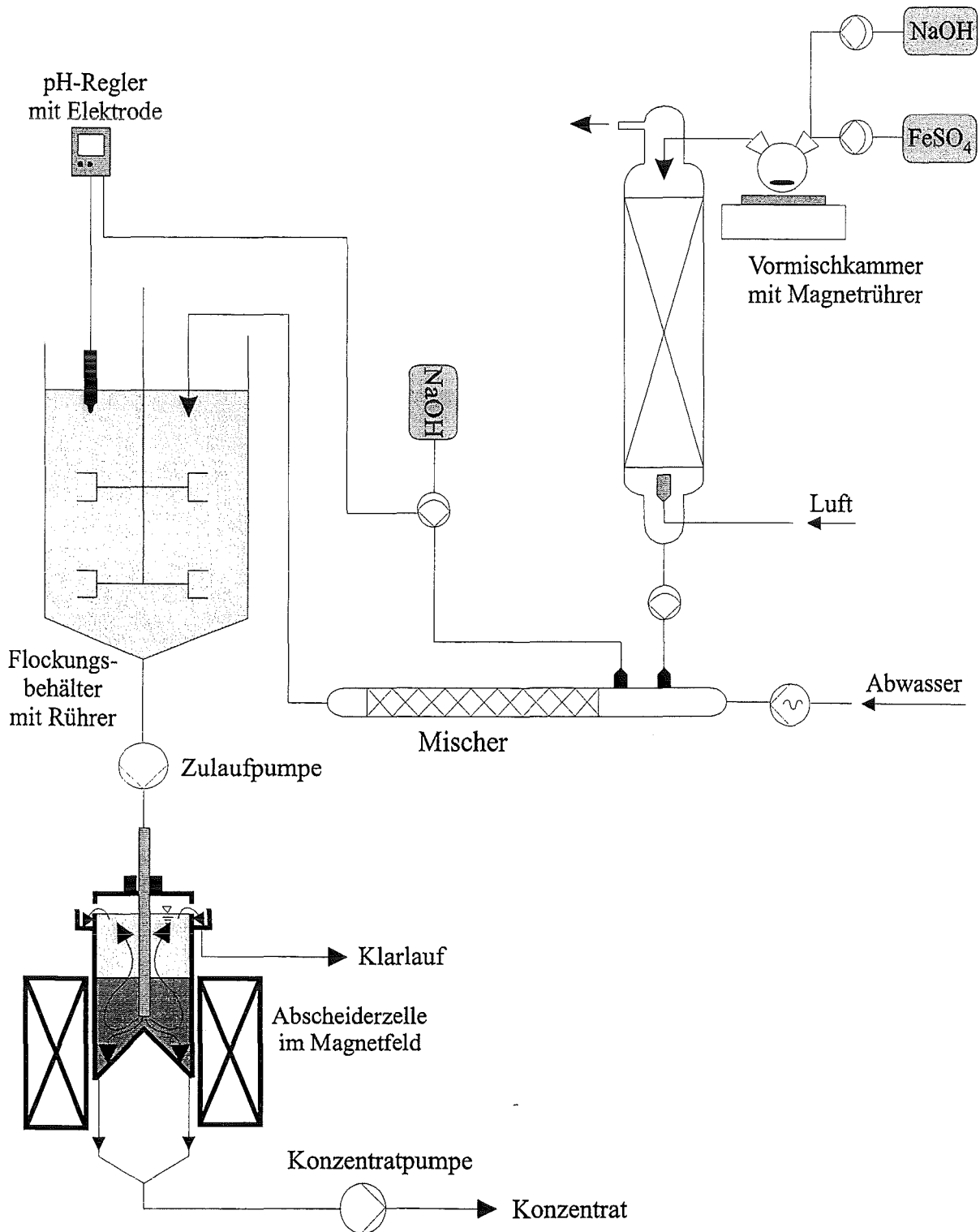


Abbildung 5.5.5: Schematische Darstellung einer Anlage zur kontinuierlichen Abtrennung von Schwermetall-Ionen aus Abwässern mittels Magnetseparator und Magnetitsuspension als Zusatzstoff.

5.5.2. Versuchsdurchführung

Das kupferhaltige Modell-Abwasser wurde aus einer verdünnten Salzsäurelösung ($\text{pH} = 4,5$) durch Lösen von Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat erhalten. Die Kupferkonzentration betrug $c(\text{Cu}^{2+}) = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Diese Lösung wurde mit einem Volumenstrom von $500 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ über die Schneckenpumpe in den statischen Mischer gefördert. Gleichzeitig wurde diesem über eine Dosierpumpe die Magnetitsuspension mit einem Volumenstrom von $18 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ zugeführt. Mit der gewählten Eisen(II)-sulfat-Konzentration von $40 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ergibt sich unter Berücksichtigung der Volumenströme ein Molverhältnis von $\text{Cu}/\text{Fe} = 2,2$ in der magnetithaltigen Kupferhydroxid-Suspension; ein Molverhältnis also, das weit über dem mit dem Ferrit-Prozeß erreichbaren Molverhältnis von ca. 0,1 liegt. In den Mischer gelangte auch das Fällungsmittel Natronlauge, dessen Volumenstrom durch das pH-Regelgerät eingestellt wurde. Es konnte dadurch ein konstanter Fällungs-pH-Wert von $\text{pH} = 8,9$ im Flockungsbehälter eingehalten werden.

Vom Flockungsbehälter wurde die magnetithaltige Kupferhydroxid-Suspension mittels einer weiteren Schneckenpumpe in das Separatormodul mit einem Volumenstrom von $250 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ gepumpt, da mit diesem Volumenstrom die besten Ergebnisse zu erwarten waren [83]. Mit der Filterfläche von $0,472 \text{ dm}^2$ ergibt sich eine Filtergeschwindigkeit von $3,18 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$. Die Differenz zu den ständig in den Flockungsbehälter gelangenden $500 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ wurde verworfen. Die Konzentratpumpe des Separatormoduls wurde erst in dem Moment eingeschaltet, in dem das Schlammbett die Höhe der Polschuhoberkante erreichte. Während des Versuchs wurden sowohl vom Filtrat als auch vom Konzentrat in regelmäßigen Abständen Proben (20 mL) entnommen. Der darin enthaltene Feststoff konnte mit konzentrierter Salzsäure (2 ml für das Filtrat, 4 mL für das Konzentrat) aufgelöst und die Kupferkonzentration nach Verdünnung ($1:10$ für das Filtrat, $1:100$ für das Konzentrat) bestimmt werden. Tabelle 5.5.1 zeigt alle gewählten Versuchsparameter noch einmal im Überblick.

Tabelle 5.5.1: Versuchsparameter.

Magnetiterzeugung	$c(\text{FeSO}_4)$	$40 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$
	$\dot{V}(\text{FeSO}_4)$	$9 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$
	$c(\text{NaOH})$	$80 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$
	$\dot{V}(\text{NaOH})$	$9 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$
	τ	60 min
	$V_L(\text{synth. Luft})$	$1 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$
Kupferhydroxid-fällung	$c(\text{CuSO}_4)$	$100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} (\text{Cu})$
	$\dot{V}(\text{CuSO}_4)$	$500 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$
	$c(\text{NaOH})$	$5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
	pH	$8,9$
	$\dot{V}(\text{Magnetitsuspension})$	$18 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$
Abscheidemodul	Zulauf	$250 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$
	Konzentratabzug	$30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$
	Feldstärke Elektromagnet	$0,57 \text{ T}$

5.5.3. Ergebnis des Abscheideversuchs

Wie anhand der in Abbildung 5.5.6 dargestellten Kupferkonzentrationen im Ablauf und im Konzentrat zu erkennen ist, konnte eine kontinuierliche Abtrennung der Kupferionen aus dem Modell-Abwasser erreicht werden. Der Abfall der Kupferkonzentration im Filtrat bis zu einer Zeit von ca. 30 min korreliert mit dem Aufbau des Schlammbetts im Separator. Das sich ausbildende Schlammbett erhöht die Flocculationswahrscheinlichkeit innerhalb des Separatormoduls und verbessert hierdurch die Abtrennung auch kleinerer Flocken. Auch der beobachtete Anstieg der Kupferkonzentration im Konzentrat nach Anschalten der Konzentratpumpe ist durch eine Akkumulation von Flocken im Separator bedingt. Erst bei Betriebszeiten von über 100 Minuten kommt es zur Ausbildung eines zeitlich stationären Schlammbetts (ähnlich einer Wirbelschicht).

Innerhalb der Versuchsdauer von 5 Stunden wurde die Lösung im Separatormodul ca. 100 mal ausgetauscht. Hieraus folgt, daß im Versuchsverlauf mit großer Wahrscheinlichkeit ein stationärer Zustand erreicht wurde. Der Kupferkonzentration von ca. 4 mgL^{-1} im Filtrat entspricht ein Abscheidegrad von 96 %. Auf die Abscheideleistung haben verschiedene Faktoren, wie z.B. die Feldstärke des Elektromagneten, die Volumenströme usw., direkten Einfluß. Entsprechende Untersuchungen sind von Müller [83] ausgeführt worden. Als Ergebnis ist an dieser Stelle festzuhalten, daß es mit dem gewählten Verfahren möglich ist, Schwermetalle aus Abwässern — unter Einsatz vergleichsweise geringer Mengen an ferrithaltigem Zusatzstoff — mittels kontinuierlicher Magnetseparation zu entfernen.

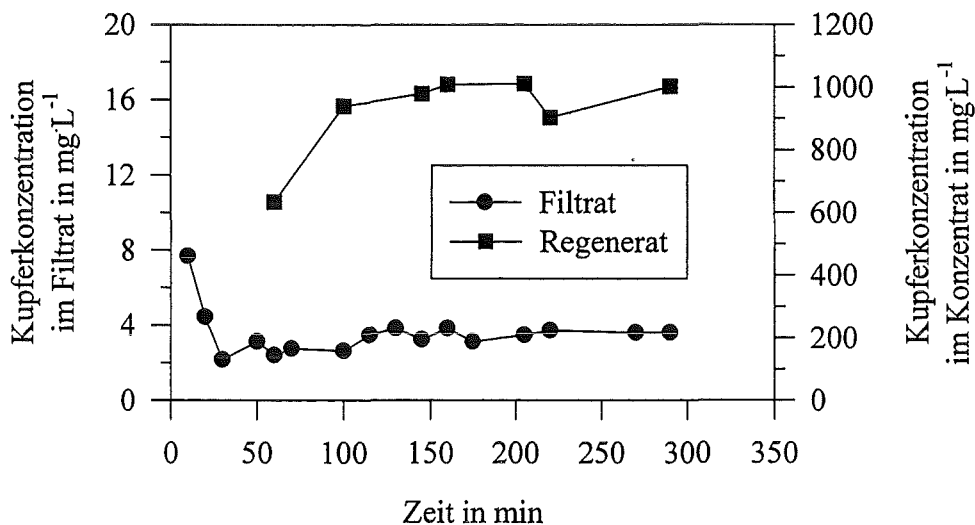


Abbildung 5.5.6: Zeitlicher Verlauf der Kupferkonzentrationen im Filtrat und Regenerat während eines Abscheideversuchs. Zulaufkonzentrationen: $c_0(\text{Cu}^{2+}) = 100 \text{ mgL}^{-1}$.

6. Diskussion und Ausblick

Die in Kapitel 3, 4 und 5 dargestellten Ergebnisse sollen im folgenden noch einmal zusammenfassend im Hinblick auf eine mögliche technische Anwendung diskutiert werden.

Im Verlauf der Untersuchungen zeigte sich, daß Magnetit auch im Temperaturbereich zwischen 5 und 40 °C unter geeigneten Reaktionsbedingungen gebildet werden kann. Dies hat den Vorteil, daß bei niedrigen Außentemperaturen keine Heizung des Reaktors nötig ist. Bei der „Oxidationsmethode“ sind Temperaturen unter 15 °C nur bei sehr langen Reaktionszeiten möglich. Bei solchen Temperaturen sollte daher besser die „Mischungsmethode“ angewandt werden. Ein großer Nachteil der „Mischungsmethode“ ist der, daß bei zunehmender Eisenkonzentration mit kleineren Sättigungsmagnetisierungen zu rechnen ist. Dies ist durch die konzentrationsabhängige Bildung basischer Eisen(III)-sulfate als Nebenprodukt bedingt. Als Ausgangsstoffe für die Magnetitherstellung eignen sich Grünsalz ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) und mit Chlor oxidiertes Grünsalz (formal etwa: $FeSO_4Cl \cdot xH_2O$). Beides sind Stoffe, die bei der Abwasserreinigung bereits in großem Umfang eingesetzt werden. Zur Ausfällung der Eisenhydroxide eignen sich z.B. Natronlauge oder Kalkmilch.

Die magnetischen Momente der nach der „Oxidations-“ bzw. „Mischungsmethode“ erzeugten Feststoffe sind für die Magnetseparation ausreichend, wenn der gebildete Magnetit das Hauptprodukt darstellt. Eine qualitative und halbquantitative Überprüfung ist mit der IR-Spektroskopie möglich, wodurch eine teure Magnetmeßtechnik entbehrlich ist.

Sind in dem zu behandelnden Wasser Phosphat-, Carbonat- oder sonstige eisenkomplexierende Anionen (z.B. EDTA, NTA) vorhanden, so ist mit einer nachhaltigen Störung der Magnetitbildung in der „Oxidationsmethode“ zu rechnen. Diese tritt nicht oder nur in geringem Umfang in der „Mischungsmethode“ auf, die damit auch in diesem Fall die „Methode der Wahl“ darstellt.

Ebenso wie verschiedene Anionen zeigen auch die Kationen von Kupfer, Cadmium und Zink einen störenden Einfluß auf die Reaktion bei den gewählten Temperaturen. Dabei nimmt dieser in der Reihe Zink - Kupfer - Cadmium zu. Diese Störung ist sowohl in der „Oxidationsmethode“ als auch in der „Mischungsmethode“ zu beobachten. Bei Zinkionen hat die Störung in beiden Verfahren etwa gleichen Umfang; bei Kupferionen schneidet die „Oxidationsmethode“ und bei Cadmiumionen die „Mischungsmethode“ etwas besser ab. Vorteil der „Mischungsmethode“ bleibt aber auch hier, daß sie bei einer Temperatur von 5 °C durchgeführt werden kann.

Die Abtrennung der Schwermetalle nach dem Ferrit-Prozeß, d.h. durch eine direkte Mischfällung unter Ferritbildung, ist bei Raumtemperatur und Schwermetall / Eisen-Verhältnissen nahe bei 1 folglich nicht zu verwirklichen. Eine Lösung dieses Problems besteht in einer separaten Verfahrensstufe zur Magnetitherstellung. Dies hat zur Folge, daß ein vollständiger Einbau der Schwermetalle in das Magnetitgitter unter Ausbildung des entsprechenden Ferrits und der damit verbundenen „festen Bindung“ des Schwermetalls an den Hilfsstoff nicht möglich ist.

Ein mechanisch stabiler Einschluß der gebildeten Magnetitpartikel in Schwermetallhydroxide bei deren Fällung / Flockung ist dennoch möglich und erlaubt die Abtrennung der resul-

tierenden magnetithaltigen Schwermetallhydroxid-Flocken von der wäßrigen Phase mit geeigneten Magnetseparatoren. Die Kombination von jeweils kontinuierlichen Teilschritten ermöglicht dadurch einen durchgehend kontinuierlichen Prozeß zur Abtrennung von Schwermetallen aus Abwässern. Hierzu stehen für die Verfahrensstufe der Magnetitbildung verschiedene kontinuierliche Reaktoren zur Auswahl. Sie können bei niedriger Schwermetallfracht mit einem Teilstrom des Abwassers betrieben werden. Bei höherer Fracht kann das Filtrat des Magnetseparators dem Reaktor zugeführt werden. Ist das Filtrat zudem phosphat- oder carbonathaltig, so sollte die „Mischungsmethode“ zur Magnetitherstellung angewandt werden. Andernfalls ist unbelastetes Wasser für die Synthese des Magnetits nötig.

Eine Erweiterung des Verfahrens auf andere Schadkomponenten in Abwässern ist möglich, wenn diese bei Anwesenheit der gebildeten Magnetitpartikel in eine unlösliche Form gebracht werden können. So kann nach *Franzreb* [84] mit dem vorgestellten Verfahren auch Phosphat aus Wässern entfernt werden, wenn es als Eisen(III)-phosphat in der Stufe der Fällung / Flockung ausgefällt wird. Auch die hohe Sorptionskapazität des frisch hergestellten Magnetits erlaubt eventuell eine Eliminierung von Störstoffen aus Abwässern. Hier sei an die Entfernung von Trübstoffen aus Trinkwässern mit dem *Siro Floc*-Verfahren erinnert.

7. Literaturverzeichnis

- [1] Dixon, D.R.: An Alternative Water Treatment Method using Magnetite.
GIT Supplement Umwelt 2/88, 44-47, (1988)
- [2] Tamaura, Y.; Katsura, T.; Rojarayanont, S.; Yoshida, T.; Abe, H.: Ferrite Process – Heavy Metal Ions Treatment System.
Wat. Sci. Tech. 23, 1893-1900, (1991)
- [3] Svoboda, J.: Magnetic methods for the treatment of minerals.
1. Edition, Elsevier Science Publishers Amsterdam, 1987
- [4] Cornell, R.M.; Schwertmann, U.: The Iron Oxides.
1. Auflage, VCH Verlag Weinheim / New York 1996
- [5] DeLatour, C.: Magnetic Separation in Water Pollution Control.
IEEE Trans. on Magnetics Mag-9, No. 3, 314-316 (1973)
- [6] Bitton, G.; Mitchell, R.; DeLatour, C.; Maxwell, E.: Phosphate Removal by Magnetic Filtration.
Wat. Res. 8, 107-109, (1973)
- [7] DeLatour, C.; Kolm, H.: Magnetic Separation in Water Pollution Control II.
IEEE Trans. on Magnetics Mag-11, No. 5, 1570-1572, (1975)
- [8] DeLatour, C.: High-Gradient Magnetic Separation - A Water treatment Alternative.
J. AWWA, 325-327 (June 1976)
- [9] Krumm, E.: Abwasserreinigung mit Magnetseparatoren.
Galvanotechnik 83, 213-217, (1992)
- [10] Dixon, D.R.; Priestly, A.J.: The Sirofloc Process for water Clarification and Decolourisation. In: Jeans, K.F.: Division of Chemical and Wood Technology Research Review CSIRO Institute of Industrial Technology, Australia, 1986
- [11] Anderson, N.J.; Bolto, B.A.; Dixon, D.R.; Kolarik, L.O.; Priestley, A.J.; Raper, W.G.C.: Water and Wastewater Treatment with Reusable Magnetite Particles.
Wat. Sci. Tech. 14, 1545-1546, (1982)
- [12] Choi, S.: Untersuchungen zur Schwermetallelimination aus Abwasser durch die Ausfällung mit künstlich hergestelltem Magnetit.
Dissertation, Technische Universität Hamburg-Harburg, 1993
- [13] DeLatour, C.; Kolm, H.H.: Magnetic separation in water pollution control.
J. Amer. Water Works Assoc. 68, 443-446, (1976)

- [14] Terashima, Y.; Ozaki, H.; Sekine, M.: Removal of dissolved heavy metals by chemical coagulation, magnetic seeding and high gradient magnetic filtration.
Wat. Res. 20, 537-545, (1986)
- [15] Okuda, T.; Sugano, I.; Tsuji, T.: Removal of heavy metals from wastewater by ferrite coprecipitation.
Filtration & Separation Sep./Oct., 472-478, (1975)
- [16] Deutsche Chemische Gesellschaft: Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. Band 59, Eisen Teil B, 8. Auflage, Verlag Chemie Weinheim / Bergstraße, 1958
- [17] Deiss, E.; Schikorr, G.: Über das Ferrohdroxid (Eisen-2-hydroxid).
Z. anorg. allg. Chem. 172, 32-42, (1928)
- [18] Starke, K.: Zur Struktur künstlicher Magnetite.
Z. physikal. Chem., Abt. B 42, 159-172, (1936)
- [19] Feitknecht, W.: Über die Oxidation von festen Hydroxyverbindungen des Eisens in wäßrigen Lösungen.
Z. Elektrochem. 63, 34-43, (1959)
- [20] Kiyama, M.: Conditions for the Formation of Fe_3O_4 by the Air Oxidation of $\text{Fe}(\text{OH})_2$ Suspensions.
Bull. Chem. Soc. Jpn. 47, 1646-1650, (1974)
- [21] Miyamoto, S.: On the Oxidation of Ferrous Hydroxide in Sodium Hydroxide Solution by Means of Air.
Bull. Chem. Soc. Jpn. 3, 137-141, (1928)
- [22] Misawa, T.; Hashimoto, K.; Shimodaira, S.: The Mechanism of Formation of Iron Oxide and Oxyhydroxides in Aqueous Solutions at Room Temperature.
Corrosion Sci. 14, 131-149, (1974)
- [23] Sung, W.; Morgan, J.: Kinetics and Product of Ferrous Iron Oxygenation in Aqueous Systems.
Environ. Sci. Tech. 14, 561-568, (1980)
- [24] Holleman, A.F.; Wiberg, N.: Lehrbuch der anorganischen Chemie. 91.-100. Auflage, Walter de Gruyter Verlag Berlin, 1985
- [25] Misawa, T.; Asami, K.; Hashimoto, K.; Shimodaira, S.: Mechanism of atmospheric rusting and the protective amorphous rust on low alloy steel.
Corros. Sci. 14(4), 279-289, (1974)
- [26] Tamaura, Y.; Yoshida, T.; Katsura, T.: The Synthesis of Green Rust II ($\text{Fe}(\text{III})_1\text{-Fe}(\text{II})_2$) and Its Spontaneous Transformation into Fe_3O_4 .
Bull. Chem. Soc. Jpn. 57, 2411-2416, (1984)

- [27] Misawa, T.; Kyuno, T.; Suetaka, W.; Shimodaira, S.: The Mechanism of Atmospheric Rusting and the Effect of Cu and P on the Rust Formation of Low Alloy Steels. *Corros. Sci.* 11, 35-48, (1971)
- [28] Kiyama, M.; Takada, T.: Iron Compounds Formed by the Aerial Oxidation of Ferrous Salt Solutions. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 45, 1923-1924, (1972)
- [29] Mayne, J.E.O.: The Oxidation of Ferrous Hydroxide. *J. Chem. Soc. [London]*, 129-132, (1953)
- [30] Schwertmann, U.: Über die Synthese definierter Eisenoxide unter verschiedenen Bedingungen. *Z. Allg. Anorg. Chem.* 298, 337-348, (1959)
- [31] Bernal, J.D.; Dasgupta, D.R.; Mackay, A.L.: The Oxides and Hydroxides of Iron and Their Struktural Inter-Relationships. *Clay Minerals Bull* 4, 15-30, (1959)
- [32] Welo, L.A.; Baudisch, O.: The two-stage transformation of magnetite into hematite. *Phil. Mag.* 50, 399-408, (1925)
- [33] Kaufmann, A.: *Z. Elektrochem., angew. Physik. Chemie* 7; 733, (1909)
Zitiert in: Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie [16]
- [34] Ardizzone, S.; Formaro, L.; Sivieri, E.; Burriesci, N.; Petrera, M.: Preparation and characterisation of magnetite samples having different stoichiometric compositions. *J. Chem. Soc. Faraday Trans I.*, 79, 2449-2456, (1983)
- [35] Lefort, M.J.: *C.R. hebd. Séances Acad. Sci.* 69, 179, (1869)
Zitiert in: Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie [16]
- [36] Regazzoni, A.E.; Urrutia, G.A.; Blesa, M.A.; Maroto, A.J.G.: Some observations on the composition and morphology of synthetic magnetits obtained by different routes. *J. inorg. nucl. Chem.* 43, 1489-1493, (1981)
- [37] Mackenzie, R.C.; Berggren, G.: Oxides and Hydroxides of Higher-Valency Elements in: Mackenzie, R.C.: *Differential Thermal Analysis*, Volume 1, 2. Auflage, Academic Press London, 1973
- [38] Müller, U.: *Anorganische Strukturchemie*.
1. Auflage, B. G. Teubner Verlag Stuttgart, 1991
- [39] Fricke, R.; Zerrweck, W.: Über die Struktur und Wärmehalt verschieden dargestellter γ -Eisen(III)-oxyde, sowie über die Bildungswärme des Lepidokrokits (γ -FeOOH). *Z. Elektrochem.* 43, 52-65, (1937)
- [40] Schrader, R.; Büttner, G.: Untersuchungen über γ -Eisen(III)-oxid. *Z. anorg. allg. Chemie* 320, 205-316, (1963)

- [41] David, I.; Welch, A.J.E.: The Oxidation of Magnetite and Related Spinells.
Trans. Faraday Soc. 52, 1642-1650, (1956)
- [42] Music, S.; Czako-Nagy, I.; Popovic, S.; Vertes, A.; Tonkovic, M.: Mößbauer Spectroscopy, X-ray Diffraction and IR Spectroscopy of Oxide Precipitates Formed from FeSO₄ Solution.
Croatica Chemica Acta 59(4), 833-851, (1986)
- [43] Hellwege, K.-H. (Hrsg.): Landolt-Börnstein.
Gruppe III, Band 4a, Springer-Verlag Heidelberg / New York, 1970
- [44] Drits, V.A.; Sakharov, B.A.; Manceau, A.: Structure of Feroxyhite as Determined by Simulation of X-Ray Diffraction Curves.
Clay Minerals 28, 209-222, (1993)
- [45] Okamoto, S.; Sekizawa, H.; Okamoto, S.I.: Charakterisation and Phase Transformation of Amorphous Ferric Hydroxide.
In: Anderson, J.S. (Ed.): Reaktivität of Solids.
1. edition, Chapman & Hall London, 1972
- [46] Van Der Giessen, A.A.: The Structure of Iron (III) Oxide-Hydrate Gels.
J. inorg. nucl. Chem. 28, 2155-2159, (1966)
- [47] Jörger, F.: Einsatz magnetischer Barrieren zur Abtrennung magnetithaltiger Schwermetallhydroxide.
Diplomarbeit, Forschungszentrum Karlsruhe / Universität Karlsruhe, 1995
- [48] Michalowsky, L.: Magnettechnik – Grundlagen und Anwendungen
1. Auflage, Fachbuchverlag Leipzig, 1993
- [49] Kampeis, P.: Untersuchungen über die Bildung von Magnetit und Zink-Eisen-Spinellen bei der Oxidation von Eisen(II)-hydroxid in wäßrigen Lösungen mit Luft.
Diplomarbeit, Forschungszentrum Karlsruhe / Universität Karlsruhe, 1994
- [50] Kampeis, P.; Franzreb, M.; Eberle, S.H.: Bildungsbedingungen von Zinkferriten im Hinblick auf die Entfernung von Schwermetallen aus Abwässern durch Magnetseparation.
Acta hydrochim. hydrobiol. 24, 61-67, (1996)
- [51] DVGW-Regelwerk: Flockungsverfahren bei der Wasseraufbereitung (Entwurf),
Technische Regeln Arbeitsblatt W 218, DVGW Eschborn, 1993
- [52] Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung (DIN 38406), 37. Lieferung, Verlag Chemie Weinheim / Bergstraße, 1997
- [53] Hahn, S.: Untersuchungen über die Oxidation von Eisen(II)-hydroxid zu Magnetit in wäßrigen Lösungen bei 25 °C.
Diplomarbeit, Forschungszentrum Karlsruhe / Universität Karlsruhe, 1996

- [54] Römpp Chemie Lexikon.
CD-Version 1.0, Georg Thieme Verlag Stuttgart / New York, 1995
- [55] Schlünder, E.-U.: Einführung in die Stoffübertragung.
2. Auflage, Vieweg Verlag Braunschweig / Wiesbaden, 1996
- [56] Deckwer, W.-D.: Reaktionstechnik von Blasensäulen.
1. Auflage, Verlag Salle + Sauerländer, 1985
- [57] VDI-Wärmeatlas.
VDI-Verlag Düsseldorf, 1989
- [58] Roustan, M.; Mallevalle, J.: Theoretical aspects of ozone transfer into water.
In: Masschelein, W.J.: Ozonisation Manual for Water and Wastewater Treatment.
1. Auflage, Wiley Chichester / New York, 1982
- [59] McDevitt, N.T.; Baun, W.L.: Infrared absorption study of metal oxides in the low frequency region (700-240 cm^{-1}).
Spectrochim. Acta 20, 799-808, (1964)
- [60] Landa, E.R.; Gast, R.G.: Evaluation of crystallinity in hydrated ferric oxides.
Clays Clay Minerals 21, 121-130, (1973)
- [61] Wu, E: Powd Mult.
Version 2.2, School of Physical Sciences, Flinders University of South Australia
- [62] Bernal, J.D.; Dasgupta, D.R.; Mackay, A.L.: The Oxides and Hydroxides of Iron and Their Struktural Inter-Relationships.
Clay Minerals Bull 4, 15-30, (1959)
- [63] Chukhrov, F.V.; Zvyagin, B.B.; Gorshkov, A.I.; Yermilova, L.P.; Korovushkin, V.V.; Rudnitskaya, Y.S.; Yakubovskaya, N.Y.: Feroxihite, a new modifikation of FeOOH.
Transl. Int. Geol. Rev. 19, 873-890, (1976)
- [64] Alexander, L.; Klug, H.P.: Determination of Crystallite Size with X-Ray Spectrometer.
Journal of Applied Physics 21, 137-142, (1950)
- [65] Alexander, L.; Klug, H.P.: X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Particles.
2. Auflage, Wiley & Sons New York, 1974
- [66] Schwertmann, U.; Cornell, R.M.: Iron Oxides in the Laboratory.
1. Auflage, Verlag Chemie Weinheim / Bergstraße, 1991
- [67] Rancourt, D.G.: Mosmod.
Version 10.2, Department of Physics, University of Ottawa, Ontario, Canada
- [68] Farmer, V.C. (Ed.): The Infrared Spectra of Minerals.
Mineralogical Society London, 1974

- [69] Ocaña, M.; Morales, M.P.; Serna, C.: The Growth of α -Fe₂O₃ Ellipsoidal Particles in Solution.
J. Colloid Interface Sci. 171, 85-91, (1995)
- [70] Deutsche Chemische Gesellschaft: Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie.
Band 60, Kupfer Teil B - Lieferung 3, 8. Auflage, Verlag Chemie Weinheim, 1965
- [71] Hartinger, L.: Handbuch der Abwasser und Recyclingtechnik.
2. Auflage, Carl Hanser Verlag München / Wien, 1991
- [72] Weast, R.C.(ed.): Handbook of Chemistry and Physics.
45. Edition, The Chemical Rubber Co. Ohio, 1964
- [73] Kaneko, K.; Takei, K.; Tamaura, Y.; Kanzaki, T.; Katsura, T.: The Formation of the Cd-bearing Ferrite by the Air Oxidation of an Aqueous Suspension.
Bull. Chem. Soc. Jpn, 52(4), 1080-1085, (1979)
- [74] Terashima, Y.; Ozaki, H.; Uchino, K.; Sekine, M.: Study on the removal of cadmium ion from aqueous solution by ferrite formation and High Gradient Magnetic Separation.
Suishitsu Odaku Kenkyu, 9(9), 567-575, (1986)
- [75] DVGW-Schriftenreihe: Wasser.
Nr. 42, ZfGW-Verlag GmbH, 1985
- [76] Franzreb, M.; Kampeis, P.; Höll, W.; Eberle, S.H.: Verfahren zur Abtrennung von Schwermetallen aus Abwasser.
Europäisches Patent, Offenlegungsnummer: DE 195 45 660
- [77] Kampeis, P.; Franzreb, M.; Eberle, S.H.: Untersuchungen zur Magnetit- und Zinkferritbildung im Rahmen der Schwermetallelimination aus (Ab-)Wässern mittels Magnetseparation.
Vortrag auf der Jahrestagung der Fachgruppe Wasserchemie der GDCh, 13.-15.05.96, Koblenz
- [78] Franzreb, M.; Kampeis, P.; Franz, M.; Eberle, S.H.: Einsatz von Magnetfiltern zur Abtrennung magnetithaltiger Schwermetallhydroxide.
Vom Wasser 87, 235-250, (1996)
- [79] Franz, M.; Kampeis, P.; Franzreb, M.; Eberle, S.H.: Verfahrenskonzept zur Erzeugung magnetithaltiger Kupferhydroxidflocken für eine Kupferelimination aus Abwässern mit Magnetfiltern.
Chemie Ingenieur Technik 10, 1466-1470, (1997)
- [80] Fitzer, E.; Fritz, W.: Technische Chemie.
3. Auflage, Springer-Verlag Berlin, 1989
- [81] Blaß, E.; Cornelius, W.: The residence time distribution of solid and liquid in multistage bubble colums in the cocurrent flow of gas, liquid and suspended solid.
Int. J. Multiphase Flow 3, 459-469, (1977)

- [82] Franzreb, M.: persönliche Mitteilung
- [83] Müller, U.: Untersuchungen zur Abtrennung ferrithaltiger Schwermetallausfällungen aus Abwässern durch Einsatz kontinuierlicher Magnetseparatoren.
Diplomarbeit, Forschungszentrum Karlsruhe / Fachhochschule Isny, 1996
- [84] Franzreb, M.; Kampeis, P.; Franz, M.; Eberle, S.H.: Use of Magnet Technology for Phosphate Elimination from Municipal Sewage.
Acta hydrochim. hydrobiol. , zur Veröffentlichung angenommen 26.11.97

Anhang A Analytischer Teil

A1 Photometrische Bestimmung des gelösten Eisens, Kupfers und Phosphats

A1.1 Photometrische Bestimmung des gelösten Eisens

Zur Bestimmung der Eisenkonzentrationen in den Filtraten der Reaktionslösungen wurde das photometrische Verfahren verwendet, das in den Deutschen Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung (DIN 38406) als Bestimmungsverfahren Kationen E1 für die Wasseranalyse verbindlich genormt ist. Voraussetzung ist, daß die Eisenionen-Konzentration in der Lösung im Bereich von 0,01 bis 5 mg·L⁻¹ liegt. Die Messung wird bei einer Wellenlänge von 510,0 nm durchgeführt. Die Bestimmung erfolgte in 5 cm Quarzglas-Küvetten. Für die Messungen stand ein UV-VIS-Spektrometer *Shimadzu UV1202* zur Verfügung.

a) Verwendete Reagenzien

Schwefelsäure verdünnt:	1 Raumteil Schwefelsäure ($\rho = 1,84 \text{ g mL}^{-1}$) wird mit 3 Raumteilen dest. Wasser gemischt.
Ammoniumacetat-Eisessig-Lösung:	40 g Ammoniumacetat und 50 mL Eisessig werden in Wasser gelöst. Die Lösung wird auf 100 mL aufgefüllt.
Hydroxylammoniumchlorid-Lösung:	10 g Hydroxylammoniumchlorid werden in Wasser gelöst. Die Lösung wird mit Wasser auf 100 mL aufgefüllt.
Phenanthrolin-Lösung:	0,5 g 1,10-Phenanthroliniumchlorid-monohydrat werden in Wasser gelöst. Die Lösung wird mit Wasser auf 100 mL aufgefüllt. Die Lösung muß im Dunkeln aufbewahrt werden.

b) Kalibrierung

Die Aufstellung der Kalibrierkurven erfolgte mit Eisen(II)-Standardlösungen aus gelöstem Eisendraht und Eisen(III)-Standardlösungen *Titrisol* von *Merck*. Die Regressionsgerade mit der Konzentration $c(\text{Fe}^{2+})$ in mg·L⁻¹ ergab sich zu:

$$\text{Extinktion} = 0,504 \frac{\text{L}}{\text{mg}} \cdot c(\text{Fe}^{2+}) \quad \text{Gleichung A.1}$$

c) Durchführung der Messung

- In einen 100er Meßkolben wird 1 mL verdünnte Schwefelsäure gegeben.
- 50 mL der Probe werden dazu pipettiert.
- 5 mL Ammoniumacetat-Eisessig-Lösung werden mit einem Dispenser zugeführt.
- 2 mL Hydroxylammoniumchlorid-Lösung werden nur dann dazu pipettiert, wenn das gesamte gelöste Eisen bestimmt werden soll.
- Die Lösung wird gründlich gemischt und mit 2 mL Phenanthrolin-Lösung versetzt.
- Nach dem Auffüllen des Meßkolbens mit Wasser bis zur Marke wird 15 Minuten gewartet und dann in einer Küvette im UV-Vis-Spektrometer gemessen.
- Als Vergleichswert dient ein Kolben mit allen Reagenzien aber ohne Probe.

A1.2 Photometrische Bestimmung des gelösten Kupfers

Zur Bestimmung der Kupferkonzentrationen in den Filtraten der Reaktionslösungen wurde ebenfalls ein photometrisches Verfahren verwendet [Fries, J.: Spurenanalyse - Erprobte photometrische Methoden. E.-Merck-Aktiengesellschaft Darmstadt, 1965]. Voraussetzung ist, daß die Kupferionen-Konzentration in der Lösung im Bereich von 0,1 bis 3 mgL⁻¹ liegt. Die Messung wird bei einer Wellenlänge von 595,0 nm durchgeführt. Die Bestimmung erfolgte in 5 cm Quarzglasküvetten. Für die Messungen stand ein UV-VIS-Spektrometer Shimadzu UV1202 zur Verfügung.

a) Verwendete Reagenzien

Ammoniumcitrat-Lösung:

Zu einer Lösung von 75 g Zitronensäure in 100 mL dest. Wasser werden unter Kühlung im Eisbad langsam 95 mL Ammoniaklösung (25 %) zugesetzt. Die Lösung wird mit Wasser auf 250 mL aufgefüllt.

BCO-Lösung: 0,50 g Oxalsäure-bis-(cycloheylidenhydrazid) (Cuprizon) werden in 100 mL Ethanollösung (50 %) unter Erwärmen gelöst.

b) Kalibrierung

Die Aufstellung der Kalibrierkurven erfolgte mit Kupfer(II)-Standardlösungen *Titrisol* von Merck. Die Regressionsgerade mit der Konzentration $c(\text{Cu}^{2+})$ in mgL⁻¹ ergab sich zu:

$$\text{Extinktion} = 0,619 \frac{\text{L}}{\text{mg}} \cdot c(\text{Cu}^{2+}) \qquad \text{Gleichung A.2}$$

c) Durchführung der Messung

- In einen 100er Meßkolben werden 50 mL der Probe pipettiert.
- 10 mL Ammoniumcitrat-Lösung werden mit einem Dispenser zugeführt.
- Die Lösung wird mit 5 mL BCO-Lösung versetzt.
- Nach dem Auffüllen des Meßkolbens mit Wasser bis zur Marke wird 30 Minuten gewartet und dann in einer Küvette im UV-Vis-Spektrometer gemessen.
- Als Vergleichswert dient ein Kolben mit allen Reagenzien aber ohne Probe.

A1.3 Photometrische Bestimmung des gelösten Phosphats

Zur Bestimmung der Phosphatkonzentration in den Filtraten der Reaktionslösungen wurde ein photometrisches Verfahren [Robertson, R.S.: Rapid Method for Estimation of Total Phosphate in Water. Jour. AWWA, S. 483-491, Apr. 1990] verwendet, das gegenüber dem in den Deutschen Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung (DIN 38406, Bestimmungsverfahren Anionen D 11) leicht modifiziert war. Voraussetzung ist, daß die Phosphationen-Konzentration in der Lösung im Bereich von 0,01 bis 1 mgL⁻¹ (P) liegt. Die Messung wird bei einer Wellenlänge von 700,0 nm durchgeführt. Die Bestimmung erfolgte in 5 cm Quarzglasküvetten. Für die Messungen stand ein UV-VIS-Spektrometer Shimadzu UV1202 zur Verfügung.

a) Verwendete Reagenzien

Säure-Molybdat-Lösung:

9,15 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ werden in 700 mL dest. Wasser gelöst. 1,5 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ werden in 190 mL konz. Salpetersäure (65%) gelöst. Beide Lösungen werden gemischt und mit Wasser auf 1000 mL aufgefüllt.

Reduktionsmittel:

0,375 g 1-Amin-2-naphtol-4-sulfonsäure (ANS) werden mit einem Teil von 34,93 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (wasserfrei) verrieben. Der Rest des $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ werden zusammen mit 20,96 g Na_2SO_3 (wasserfrei) in 400 mL Wasser gelöst. Dann wird das Zerriebene zugegeben und mit Wasser auf 500 mL aufgefüllt.

b) Kalibrierung

Die Aufstellung der Kalibrierkurven erfolgte mit Standardlösungen aus bei 105 °C getrocknetem Kaliumdihydrogenphosphat von *Merck*. Die Regressionsgerade mit der Konzentration $c(\text{tPO}_4^{3-})$ in mgL^{-1} (P) ergab sich zu:

$$\text{Extinktion} = 1,310 \frac{\text{L}}{\text{mg}} \cdot c(\text{tPO}_4^{3-}) \quad \text{Gleichung A.3}$$

c) Durchführung der Messung

- In einen 50er Meßkolben werden 25 mL der Probe pipettiert.
- 5 mL Säure-Molybdat-Lösung werden mit einem Dispenser zugeführt.
- Die Lösung wird mit 1 mL Reduktionsmittel versetzt.
- Nach dem Auffüllen des Meßkolbens mit Wasser bis zur Marke wird 15 Minuten gewartet und dann in einer Küvette im UV-Vis-Spektrometer gemessen.
- Als Vergleichswert dient ein Kolben mit allen Reagenzien aber ohne Probe.

A2 Bestimmung der Konzentrationen von gelöstem Cadmium mittels Atomabsorptionsspektroskopie

Die Konzentration des gelösten Cadmiums im Filtrat der Reaktionssuspensionen wurde von Frau *Brigitte Kiehling*, Institut für Technische Chemie, Bereich Wasser- und Geotechnologie, Forschungszentrum Karlsruhe, mit einem Atomabsorptionsspektrometer *Varian AA-300* der Firma *Perkin-Elmer* gemessen.

A3 Messung von pH-Wert, Redoxpotential und gelöstem Sauerstoff

Zur Messung von pH-Wert und Redoxpotential wurden Einstab-Meßketten der Firma *Schott* (N 6980, H 6180, Pt 6580) und Meßgeräte der Firma *Knick* (Labor-pH-Meter 765 und 740) verwendet. Die pH-Kalibrierung erfolgte mit Phosphat-Pufferlösung $\text{pH} = 7,00 \pm 0,02$ (bei

20 °C) und Borsäure / Kaliumchlorid / Natronlauge-Pufferlösung $\text{pH} = 9,00 \pm 0,02$ (bei 20 °C) von *Merck*. Die Temperaturkompensation bei der pH-Messung erfolgte mit einem Pt 100 Thermofühler von *Knick*, der ebenfalls in die Reaktionssuspension eintauchte und mit dem pH-Meßgerät verbunden war. Zur Messung der Sauerstoffkonzentration kamen die Mikroprozessor-Sauerstoffmeßgeräte *Oxi539* mit Sensor *TriOxmatic300* und *Oxi538* mit Sensor *CellOx325* der Marke *WTW Weilheim* zum Einsatz. Die Kalibrierung des Gerätes erfolgte mit dem Kalibriergefäß *OxiCalSL*. Bei der Meßsonde handelt es sich um einen membranbedeckten, amperometrischen Sensor mit potentiostatischer Arbeitsweise.

A4 Bestimmung des Sauerstoffeintrags in den Reaktor

Zur Bestimmung des Sauerstoffeintrags in den Reaktor wurde die instationäre Methode angewandt. Dazu wird der gelöste Sauerstoff aus den 2,5 Litern Wasser im Reaktor mit einem Stickstoff-Gasstrom weitgehend entfernt. Dann wird synthetische Luft mit einem definierten Volumenstrom eingebracht. Die Sauerstoffkonzentration steigt dabei kontinuierlich bis zur Sättigungskonzentration an. Bei der betrachteten Reaktion ist die Sauerstoffkonzentration im Reaktor $c_{\text{n}} \approx 0 \text{ mgL}^{-1}$. Dies ist für den Fall, in dem keine Reaktion im Reaktor abläuft, nur für den Zeitpunkt erfüllt, in dem die Luftzufuhr beginnt. Abbildung A.1 zeigt die Meßwerte, die das Sauerstoff-Meßgerät im zeitlichen Verlauf liefert. Die Meßgrenze des Sauerstoff-Sensors lag bei der benutzten Einpunktkalibrierung bei etwa $0,4 \text{ mgL}^{-1}$; tiefere Werte zeigte das Gerät nicht an. Bei Beginn der Luftzufuhr muß darüber hinaus zuerst der Stickstoff in den Gasleitungen ausgeblasen werden. Die Sauerstoffkonzentration steigt damit zu Beginn nicht mit dem größten zeitlichen Gradienten an. Es ist ein flacherer Anstieg über eine Zeitspanne von etwa 0,3 Minuten zu verzeichnen. Erst danach kann der scheinbar maximale Stoffeintrag — kenntlich an der maximalen Steigung der Regressionsgerade — beobachtet werden.

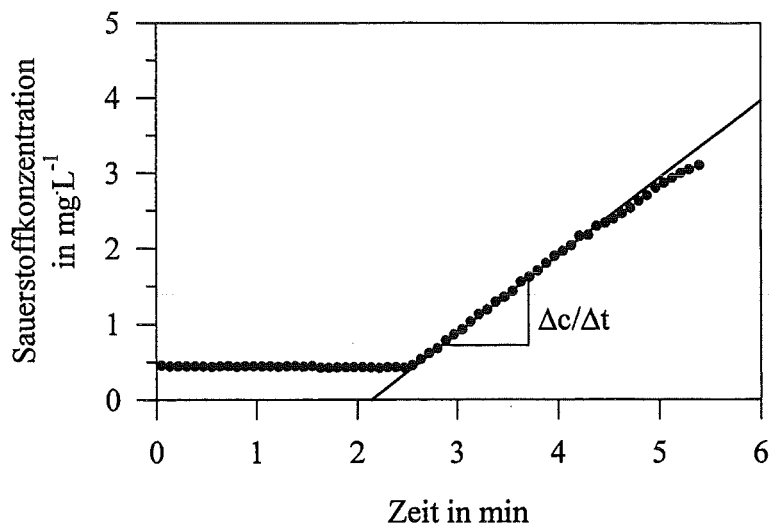


Abbildung A.1: Bestimmung des Sauerstoffeintrags in den Reaktor mit der instationären Methode. Der Stoffeintrag in mgmin^{-1} ergibt sich aus der Steigung der Regressionsgeraden multipliziert mit dem Flüssigkeitsvolumen.

Zur Bestimmung des Stoffeintrags wurden deshalb aus den Meßkurven die Punkte ausgewählt, die zwischen einer Konzentration von 1 und 2 mg·L⁻¹ lagen. Mit diesen Punkten wurde eine lineare Regression durchgeführt. Es zeigte sich, daß die Linearität (entgegen der theoretischen Erwartung einer Exponentialfunktion) mit Regressionskoeffizienten größer 0,99 erstaunlich gut erfüllt ist. Aus der Steigung der Regressionsgeraden kann mit dem Flüssigkeitsvolumen von V = 2,5 L der Sauerstoffeintrag in mg·min⁻¹ errechnet werden:

$$\dot{m}(\text{O}_2) = \frac{\Delta c}{\Delta t} \cdot V \quad \text{Gleichung A.4}$$

Strenggenommen wird bei der Messung wegen der oben angesprochenen experimentellen Fehlerquellen ein kleinerer Stoffeintrag bestimmt als bei der Reaktion zu erwarten ist. Die wider Erwarten gute Linearität legt jedoch die Vermutung nahe, daß der maximale Stoffeintrag nahe dem auf die beschriebene Art experimentell bestimmten Wert liegt. Die Ergebnisse sind Tabelle C.3.2.1 in Anhang C zu entnehmen.

A5 Röntgendiffraktometrie

Aufgrund von Fluoreszenzerscheinungen — die vor allem bei eisenhaltigen und schlecht-kristallinen Proben auftreten, wenn Strahlung mit der Wellenlänge der Cu-K α -Linie Verwendung findet — war die Untergrundstrahlung recht hoch. Um das Signal / Rausch-Verhältnis so zu verbessern, daß Beugungsreflexe deutlich erkannt werden konnten, war eine Meßzeit von 6 h für den Winkelbereich 15° ≤ 2θ ≤ 100° nötig. Eine andere, für eisenhaltige Proben besser geeignete Anode war leider nicht verfügbar.

Die Röntgendiffraktogramme wurden überwiegend mit einem *Siemens D500* am Institut für Materialforschung III, Forschungszentrum Karlsruhe, aufgenommen. Zum Ende der Arbeit stand dann ein *Siemens D5000* zur Verfügung. Die Röntgenstrahlung wurde bei beiden Geräten mit einer Kupfer-Anode erzeugt. Beide Geräte besaßen einen Sekundärstrahlmonochromator und einen Cu-K β -Filter, womit am Detektor nur die Cu-K α_1 - und die Cu-K α_2 -Linie registriert wurden. Die Wellenlänge der Streustrahlung beträgt damit:

$$\lambda(\text{Cu} - \text{K}\alpha) = \frac{2 \cdot \lambda(\text{Cu} - \text{K}\alpha_1) + \lambda(\text{Cu} - \text{K}\alpha_2)}{3} = \frac{2 \cdot 1,54056 + 1,54439}{3} \text{ \AA} = 1,5418 \text{ \AA} \quad \text{Gleichung A.5}$$

Aus den erhaltenen Röntgendiffraktogrammen können die Netzebenenabstände d mit der Bragg-Gleichung bestimmt werden:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad \text{Gleichung A.6}$$

(Darin bedeuten: n = ganze Zahl, λ = Wellenlänge der Röntgenstrahlung in Å, d = Netzebenenabstand in Å, θ = Halber Streuwinkel in Grad)

In der Regel erscheinen nur Beugungsmaxima erster Ordnung ($n = 1$). Für die benutzte $Cu-K\alpha$ -Strahlung resultiert:

$$d = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \theta} = \frac{0,7709}{\sin \theta} \quad \text{Gleichung A.7}$$

Die Betriebsparameter und Blenden der Geräte waren bei allen Messungen wie folgt eingestellt:

Tabelle A.1: Betriebsparameter der Röntgendiffraktometer.

	Spannung	Strom- stärke	Aperatur- blende	Detektor- blende	Schritt- weite	Bestrahlungs- zeit pro Schritt	Rotation der Probe
D500	40 kV	25 mA	0,3°	0,018°	0,02°	5 s	30 U·min ⁻¹
D5000	40 kV	40 mA	1°		0,02°	5 s	30 U·min ⁻¹

Die Messungen erfolgten ohne die Verwendung eines inneren Standards, um die Proben auch für andere Untersuchungsmethoden unverändert zu belassen. Zur Berechnung der Elementarzellen wurde die Winkelgenauigkeit der Diffraktometer mit Silizium- und Quarz-Pulver überprüft. Eine Winkelkorrektur in den Röntgendiffraktogrammen der Proben wurde dann ausgeführt, wenn die Reflexlagen von Silizium bzw. Quarz gegenüber der Literatur verschoben waren.

Zur Berechnung der Partikelgrößen wurde die Reflexverbreiterung durch die Geräte mit Quarz-Pulver bestimmt. Zur Auswertung wurden die intensivsten Reflexe bei $2\theta = 20,85^\circ$; $26,63^\circ$; $36,54^\circ$; $42,44^\circ$; $45,775^\circ$; $50,11^\circ$ und $59,92^\circ$ herangezogen. Der Geräteparameter b ist eine Funktion vom Streuwinkel 2θ . Die Auftragung von b gegen 2θ (Abbildung A.2) erlaubt für jede Reflexlage einer Probe die Berechnung der wahren Halbwertsbreite mit der *Warren*-Gleichung.

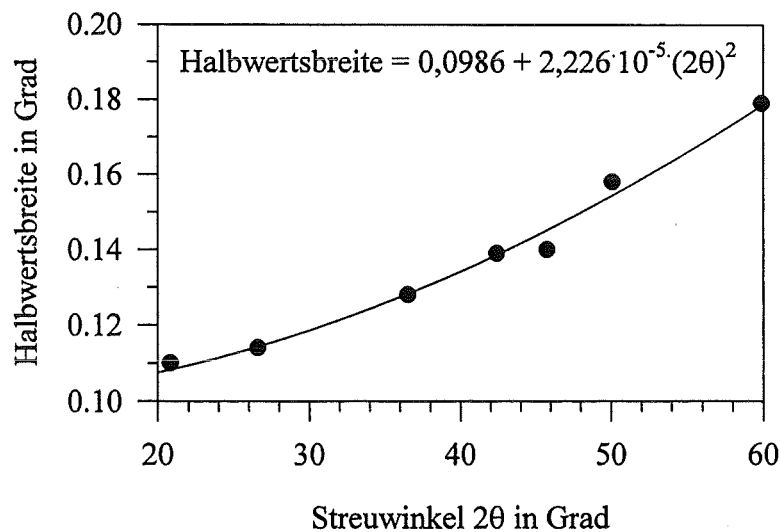


Abbildung A.2: Abhängigkeit des Geräteparameters b (Halbwertsbreite bei großen Kristallen) vom Streuwinkel.

A6 IR-Spektroskopie

Zur Aufnahme der IR-Spektren stand ein FT-IR-Spektrometer *IFS66* der Firma *Bruker Analytische Meßtechnik* zur Verfügung. Die Proben wurden in Durchstrahltechnik mit *KBr*-Preßlingen gemessen. Dazu wurden 3 mg der getrockneten Probe mit 600 g ebenfalls getrocknetem *KBr* verrieben. Davon wurden 50 g mit einem Preßwerkzeug zu einer Tablette gepresst (Preßkraft umgerechnet 2 Tonnen). Als Referenz diente ein Preßling aus 50 mg *KBr* ohne Probe. Die Messungen wurden mit den Standardeinstellungen des Meßgerätes über das Programm *Opus* von *Bruker Analytische Meßtechnik* durchgeführt, mit dem auch die Spektrenauswertung erfolgte. Als Detektor diente der DTGS-Detektor; als Meßblende wurde Blende 12mm gewählt.

A7 Mößbauer-Spektroskopie

Die Mößbauer-Spektroskopie wurde von Frau Dr. *Jeannette Klein* am Institut für Mineralogie, Universität Marburg, durchgeführt. Die getrocknete Probe wurde dazu mit Zucker verrieben und zu einem Absorber gepreßt. Das Meßgerät stellte einen Eigenbau der Universität Marburg dar. Zur Spektrenauswertung stellte Frau Dr. *Klein* das Programm *Mosmod 10* zeitweise zur Verfügung.

A8 Transmissions-Elektronenmikroskopie

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden mit einem *JEOL*-Transmissions-Elektronenmikroskop durchgeführt, wobei Herr *Günter Bürkle* vom Institut für Materialforschung I, Forschungszentrum Karlsruhe, beratend zur Seite stand. Die Beschleunigungsspannung betrug $U = 200 \text{ keV}$. Als Probenträger dienten Kupfernetze, die mit einer dünnen Polystyrol-Schicht beaufschlagt waren. Zwei bis drei Tropfen der Reaktionssuspension wurden auf diese Netze gegeben. Beim anschließenden Trocknungsvorgang an Luft bleiben die suspendierten Partikel auf der Polystyrol-Schicht zurück. Die Probenträger können dann in das TEM eingesetzt werden, und eine direkte optische Beobachtung ist möglich.

A9 Thermogravimetrie / Differentialthermoanalyse

Die Thermogravimetrie / Differentialthermoanalyse wurde von Frau *Marija Nesovic* am Institut für Nukleare Entsorgung, Forschungszentrum Karlsruhe, durchgeführt. Ihr stand dazu eine Thermowaage *STA409C* der Firma *Netzsch* zur Verfügung. Von den im Exsikkator aufbewahrten Proben wurden ca. 30 mg ohne weitere Vorbehandlung direkt mit der Thermowaage eingewogen. Die Probenkammer wurde evakuiert und dann mit einer Argon-Atmosphäre beaufschlagt. Dies war nötig, um eine schleichende Oxidation des Magnetits während des Aufheizvorgangs in der Waage zu verhindern, die bei einer Luftatmosphäre beobachtet wurde.

A10 Magnetmessungen

Die Magnetisierungsmessungen wurden mit einem Vibrationsmagnetometer *VSM* von *Oxford Research Instruments* am Institut für Technische Physik, Forschungszentrum Karlsruhe, durchgeführt. Die Feldstärke des äußeren Felds wurde bei 0 beginnend mit einer zeitlichen Änderung von $120 \text{ Oe}\cdot\text{s}^{-1}$ bis auf $160\cdot 10^4 \text{ A}\cdot\text{m}^{-1}$ erhöht — was einer Flußdichte von ca. 2 Tesla entspricht — und mit der gleichen Feldrampe wieder aberregt. Dabei wurde das magnetische Moment der Probe alle 50 Oe abgespeichert. Das Messprinzip beruht auf der Vibration der Probe zwischen zwei Spulen in einem homogenen Hintergrundfeld. In diesen wird durch das die Probe umgebende Entmagnetisierungsfeld eine Wechselspannung induziert, die dem magnetischen Moment der Probe proportional ist. Das homogene Hintergrundfeld induziert dabei keine Spannung.

Die Probenhalter, die an der Probenträgerhalterung des Vibrationsmagnetometers befestigt werden konnten, bestanden aus Plexiglas und besaßen eine 3 mm hohe, zylinderförmige Aussparung von 3 mm Durchmesser, in die die pulverförmige Probe eingefüllt wurde. Vor dem Verschließen des Probenhalters mit einem Gewindestopfen wurde das Pulver mit Hilfe eines Stempels von Hand verdichtet um eine Relativbewegung der Probe gegenüber dem Probenträger auszuschließen. Die Maße des Probenhalters zeigt Abbildung A.3.

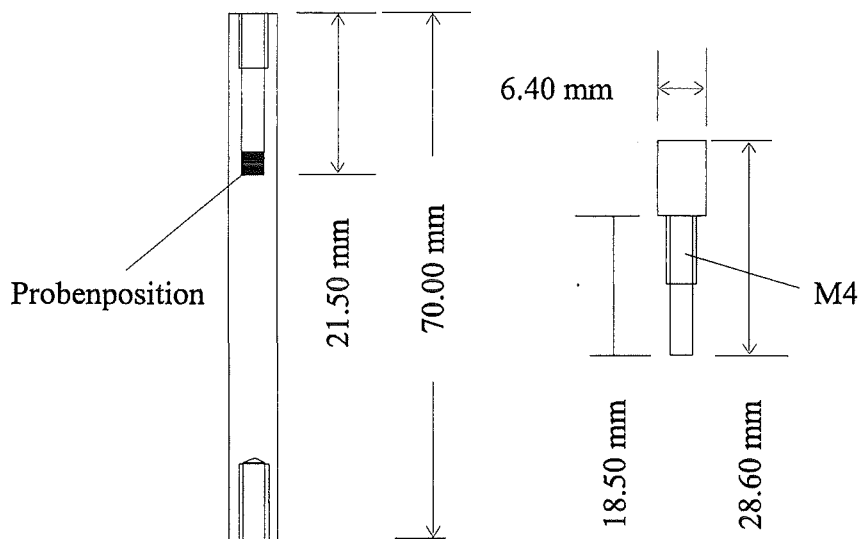


Abbildung A.3: Probenhalter zur Aufnahme der Pulverproben und der Nickelreferenzprobe für die Magnetisierungsmessung.

Um Aussagen über die absoluten Messwerte machen zu können, stand als Referenzprobe ein Nickelzylinder mit einer Reinheit von 99,99 % zur Verfügung, die passend für den Probenraum des Probenhalters gefertigt war und folglich die gleiche Geometrie wie die Pulverproben aufwies. Die Sättigungsmagnetisierung dieses Nickels wurde bei der Firma *Magnet Messtechnik Jürgen Ballanyi* zu $53,177 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ bei $22 \text{ }^\circ\text{C}$ bestimmt. Dieser Messwert stimmt recht gut mit dem Literaturwert für reines Nickel von $55,37 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ bei $13,51 \text{ }^\circ\text{C}$ überein [*Landolt-Börnstein*]. Zu Beginn einer Messreihe wurde die Sättigungsmagnetisierung der Referenzprobe bestimmt und mit dem Sollwert von $53,177 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ der Korrekturfaktor ermittelt, mit dem die Messwerte korrigiert wurden.

Anhang B Versuchsbezeichnung und Reaktionsparameter

Die Darstellung aller Analysenergebnisse, die bei den fast 300 Experimenten erhalten wurden, würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Am Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Technische Chemie, Bereich Wasser- und Geotechnologie, ist deshalb ein Labor- bzw. Analysenbuch (gedruckt und auf Diskette) hinterlegt. Im folgenden sind die wichtigsten Versuchsparameter aufgelistet. Mit der Versuchsnummer ist eine eindeutige Zuordnung der Experimente möglich, und mit ihr können alle Analysendaten wie z.B. Konzentrationen, Spektren usw. dem Analysenbuch entnommen werden.

Versuchsnummer	T in °C	$c_0(\text{Fe}^{2+})$ in $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	$c_0(\text{Fe}^{3+})$ in $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{M}^{x+} / \text{A}^{y-}$	$c_0(\text{M}^{x+} / \text{A}^{y-})$ in $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	Luftvol.-Strom in $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ / Anm.
M20	5	5,0	-	-	-	10
M21	10	5,0	-	-	-	10
M22	15	5,0	-	-	-	10
M23	20	5,0	-	-	-	10
M24	25	5,0	-	-	-	10
M25	30	5,0	-	-	-	10
M26	35	5,0	-	-	-	10
M27	40	5,0	-	-	-	10
M11	5	5,0	-	-	-	30
M12	10	5,0	-	-	-	30
M13	15	5,0	-	-	-	30
M14/54	20	5,0	-	-	-	30
M15	25	5,0	-	-	-	30
M16	30	5,0	-	-	-	30
M17	35	5,0	-	-	-	30
M18	40	5,0	-	-	-	30
M44	5	5,0	-	-	-	50
M45	10	5,0	-	-	-	50
M46	15	5,0	-	-	-	50
M47	20	5,0	-	-	-	50
M48	25	5,0	-	-	-	50
M49	30	5,0	-	-	-	50
M50	35	5,0	-	-	-	50
M51/53	40	5,0	-	-	-	50
M86	5	5,0	-	SO_4^{2-}	5,0	10
M1	25	5,0	-	-	-	40
M2	25	5,0	-	SO_4^{2-}	5,0	40
M128	5	5,0	-	-	-	30 / ges. Lsg.
M132	10	5,0	-	-	-	30 / ges. Lsg.
M133	15	5,0	-	-	-	30 / ges. Lsg.
M134	20	5,0	-	-	-	30 / ges. Lsg.
M136	25	5,0	-	-	-	30 / ges. Lsg.
M143	30	5,0	-	-	-	30 / ges. Lsg.
M151	35	5,0	-	-	-	30 / ges. Lsg.
M152	40	5,0	-	-	-	30 / ges. Lsg.

Anhang B

Versuchsnummer	T in °C	$c_0(\text{Fe}^{2+})$ in mmolL ⁻¹	$c_0(\text{Fe}^{3+})$ in mmolL ⁻¹	$\text{M}^{x+} / \text{A}^{y-}$	$c_0(\text{M}^{x+} / \text{A}^{y-})$ in mmolL ⁻¹	Luftvol.-Strom in Lh ⁻¹ / Anm.
M114	20	5,0	-	-	-	30 / (Best. der Fe-Konz. während Reaktionsabl.)
M209	5	5,0	-	-	-	0 / Luftzufuhr nur über Diffusion
M210	5	5,0	-	-	-	0 / Luftzufuhr nur über Diffusion
M220	25	5,0	-	-	-	Oxid. mit H_2O_2
M29	20	5,0	-	H_2PO_4^-	0,016	30
M35	20	5,0	-	H_2PO_4^-	0,032	30
M34	20	5,0	-	H_2PO_4^-	0,048	30
M33/71	20	5,0	-	H_2PO_4^-	0,065	30
M32/70	20	5,0	-	H_2PO_4^-	0,081	30
M69	20	5,0	-	H_2PO_4^-	0,097	30
M72/82	20	5,0	-	H_2PO_4^-	0,113	30
M83	20	5,0	-	H_2PO_4^-	0,129	30
M59	20	5,0	-	H_2PO_4^-	0,016	10
M61	20	5,0	-	H_2PO_4^-	0,032	10
M62	20	5,0	-	H_2PO_4^-	0,048	10
M63	20	5,0	-	H_2PO_4^-	0,065	10
M64	20	5,0	-	H_2PO_4^-	0,081	10
M65	20	5,0	-	H_2PO_4^-	0,097	10
M66	20	5,0	-	H_2PO_4^-	0,113	10
M67	20	5,0	-	H_2PO_4^-	0,129	10
M68	20	5,0	-	H_2PO_4^-	0,145	10
M73	20	5,0	-	H_2PO_4^-	0,016	50
M74	20	5,0	-	H_2PO_4^-	0,032	50
M75	20	5,0	-	H_2PO_4^-	0,048	50
M76	20	5,0	-	H_2PO_4^-	0,065	50
M77	20	5,0	-	H_2PO_4^-	0,081	50
M78/81	20	5,0	-	H_2PO_4^-	0,097	50
M79	20	5,0	-	H_2PO_4^-	0,113	50
M80	20	5,0	-	H_2PO_4^-	0,129	50
M31	25	5,0	-	H_2PO_4^-	0,081	30
M36	30	5,0	-	H_2PO_4^-	0,081	30
M90	20	5,0	-	HCO_3^-	0,048	30
M95	20	5,0	-	HCO_3^-	0,10	30
M94	20	5,0	-	HCO_3^-	0,25	30
M93	20	5,0	-	HCO_3^-	0,50	30
M92	20	5,0	-	HCO_3^-	1,50	30
M91	20	5,0	-	HCO_3^-	2,50	30

Versuchsnummer	T in °C	$c_0(\text{Fe}^{2+})$ in mmol·L ⁻¹	$c_0(\text{Fe}^{3+})$ in mmol·L ⁻¹	$\text{M}^{\text{x}+} / \text{A}^{\text{y}-}$	$c_0(\text{M}^{\text{x}+} / \text{A}^{\text{y}-})$ in mmol·L ⁻¹	Luftvol.-Strom in L·h ⁻¹ / Anm.
M111	20	5,0	-	HCO_3^-	0,05	10
M105	20	5,0	-	HCO_3^-	0,10	10
M104	20	5,0	-	HCO_3^-	0,25	10
M102	20	5,0	-	HCO_3^-	0,50	10
M100	20	5,0	-	HCO_3^-	1,50	10
M98	20	5,0	-	HCO_3^-	2,50	10
M96	20	5,0	-	HCO_3^-	0,50	CO_2 ausgetrieben / keine Reaktion
M108	20	5,0	-	HCO_3^-	2,50	30 / vor Reaktion CO_2 ausgetrieben
Cu42/116	20	5,0	-	Cu^{2+}	0,50	30
Cu43/110/ 117	20	5,0	-	Cu^{2+}	0,71	30
Cu52/113/ 119	20	5,0	-	Cu^{2+}	1,25	30
Cu55/120	20	5,0	-	Cu^{2+}	2,50	30
Cu56/124	20	5,0	-	Cu^{2+}	5,0	30
Cu57	20	5,0	-	Cu^{2+}	10,0	30
Cu58	20	5,0	-	Cu^{2+}	20,0	30
Cu84	20	0,2	-	Cu^{2+}	2,0	30
Cu85	20	1,0	-	Cu^{2+}	2,0	30
Cu87	20	2,0	-	Cu^{2+}	2,0	30
Cu88	20	5,0	-	Cu^{2+}	2,0	30
Cu89	20	10,0	-	Cu^{2+}	2,0	30
Cu97	30	5,0	-	Cu^{2+}	0,50	10
Cu99	30	5,0	-	Cu^{2+}	0,71	10
Cu101	30	5,0	-	Cu^{2+}	1,25	10
Cu103	30	5,0	-	Cu^{2+}	2,50	10
Cu106	30	5,0	-	Cu^{2+}	5,0	10
Cu107	30	5,0	-	Cu^{2+}	10,0	10
Cu153	40	5,0	-	Cu^{2+}	0,50	30
Cu154	40	5,0	-	Cu^{2+}	0,71	30
Cu157	40	5,0	-	Cu^{2+}	1,25	30
Cu158	40	5,0	-	Cu^{2+}	2,50	30
Cu160	40	5,0	-	Cu^{2+}	5,0	30
Cu162	40	5,0	-	Cu^{2+}	10,0	30
Cu135	20	5,0	-	Cu^{2+}	2,50	30 / Zufuhr CuO - Susp. bei 50 min
Cu137	20	5,0	-	Cu^{2+}	1,25	Abbruch nach 30 min

Anhang B

Versuchs- nummer	T in °C	$c_0(\text{Fe}^{2+})$ in $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	$c_0(\text{Fe}^{3+})$ in $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{M}^{x+} / \text{A}^{y-}$	$c_0(\text{M}^{x+} / \text{A}^{y-})$ in $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	Luftvol.-Strom in $\text{L}\cdot\text{h}^{-1} / \text{Anm.}$
Cd196	20	5,0	-	Cd^{2+}	0,25	30
Cd185	20	5,0	-	Cd^{2+}	0,50	30
Cd186	20	5,0	-	Cd^{2+}	0,71	30
Cd188	20	5,0	-	Cd^{2+}	1,25	30
Cd190	20	5,0	-	Cd^{2+}	2,5	30
Cd192	20	5,0	-	Cd^{2+}	5,0	30
Cd194	20	5,0	-	Cd^{2+}	10,0	30
Cd197	40	5,0	-	Cd^{2+}	0,25	30
Cd187	40	5,0	-	Cd^{2+}	0,50	30
Cd189	40	5,0	-	Cd^{2+}	0,71	30
Cd191	40	5,0	-	Cd^{2+}	1,25	30
Cd193	40	5,0	-	Cd^{2+}	2,5	30
Cd195	40	5,0	-	Cd^{2+}	5,0	30
Ein5	5	-	-	-	-	10 / 30 / 50 (Sauerstoffeintrag)
Ein10	10	-	-	-	-	10 / 30 / 50 (Sauerstoffeintrag)
Ein15	15	-	-	-	-	10 / 30 / 50 (Sauerstoffeintrag)
Ein20	20	-	-	-	-	10 / 30 / 50 (Sauerstoffeintrag)
Ein25	25	-	-	-	-	10 / 30 / 50 (Sauerstoffeintrag)
Ein30	30	-	-	-	-	10 / 30 / 50 (Sauerstoffeintrag)
Ein35	35	-	-	-	-	10 / 30 / 50 (Sauerstoffeintrag)
Ein40	40	-	-	-	-	10 / 30 / 50 (Sauerstoffeintrag)
Einit20	20	-	-	-	-	20 / 40 (Sauerstoffeintrag)
TEM 2	5	5,0	-	-	-	30
TEM 4	25	5,0	-	-	-	30
TEM 3	40	5,0	-	-	-	30
TEM 5	20	1,67	3,33	-	-	

Versuchsnummer	T in °C	$c_0(\text{Fe}^{2+})$ in $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	$c_0(\text{Fe}^{3+})$ in $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{M}^{x+} / \text{A}^{y-}$	$c_0(\text{M}^{x+} / \text{A}^{y-})$ in $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	Anmerkung
M145	5	1,67	3,33	-	-	
M147	10	1,67	3,33	-	-	
M148	15	1,67	3,33	-	-	
M156	20	1,67	3,33	-	-	
M165	25	1,67	3,33	-	-	
M200	30	1,67	3,33	-	-	
M201	35	1,67	3,33	-	-	
M202	40	1,67	3,33	-	-	
M254	5	1,67	3,33	-	-	Kalkmilch-Fällung
M261	10	1,67	3,33	-	-	Kalkmilch-Fällung
M260	15	1,67	3,33	-	-	Kalkmilch-Fällung
M245	20	1,67	3,33	-	-	Kalkmilch-Fällung
M259	25	1,67	3,33	-	-	Kalkmilch-Fällung
M247	5	1,67	3,33	-	-	Abbruch 10 min
M250	5	1,67	3,33	-	-	Abbruch 24 min
M251	5	1,67	3,33	-	-	Abbruch 39 min
M239	5	1,67	3,33	-	-	Abbruch 54 min
M269	20	1,67	3,33	H_2PO_4^-	0,194	
M268	20	1,67	3,33	H_2PO_4^-	0,161	
M264	20	1,67	3,33	H_2PO_4^-	0,129	
M265	20	1,67	3,33	H_2PO_4^-	0,097	
M266	20	1,67	3,33	H_2PO_4^-	0,065	
M267	20	1,67	3,33	H_2PO_4^-	0,032	
M243	20	1,67	3,33	HCO_3^-	0,50	
M252	20	1,67	3,33	HCO_3^-	1,00	
M248	20	1,67	3,33	HCO_3^-	1,50	
M249	20	1,67	3,33	HCO_3^-	3,00	
Cu167	5	-	3,33	Cu^{2+}	1,67	
Cu168	10	-	3,33	Cu^{2+}	1,67	
Cu169	15	-	3,33	Cu^{2+}	1,67	
Cu173	20	-	3,33	Cu^{2+}	1,67	
Cu174	25	-	3,33	Cu^{2+}	1,67	
Cu177	30	-	3,33	Cu^{2+}	1,67	
Cu180	35	-	3,33	Cu^{2+}	1,67	
Cu183	40	-	3,33	Cu^{2+}	1,67	
Cu222	5	0,84	3,33	Cu^{2+}	0,84	
Cu224	5	1,25	3,33	Cu^{2+}	0,42	
Cu225	5	1,46	3,33	Cu^{2+}	0,21	

Versuchsnummer	T in °C	$c_0(\text{Fe}^{2+})$ in mmol·L ⁻¹	$c_0(\text{Fe}^{3+})$ in mmol·L ⁻¹	M^{x+} / A^{y-}	$c_0(M^{x+} / A^{y-})$ in mmol·L ⁻¹	Anmerkung
Cd199	5	-	3,33	Cd^{2+}	1,67	
Cd198	10	-	3,33	Cd^{2+}	1,67	
Cd203	15	-	3,33	Cd^{2+}	1,67	
Cd205	20	-	3,33	Cd^{2+}	1,67	
Cd207	25	-	3,33	Cd^{2+}	1,67	
Cd208	30	-	3,33	Cd^{2+}	1,67	
Cd206	35	-	3,33	Cd^{2+}	1,67	
Cd204	40	-	3,33	Cd^{2+}	1,67	
Cd242	5	0,84	3,33	Cd^{2+}	0,84	
Cd244	5	1,25	3,33	Cd^{2+}	0,42	
Cd246	5	1,46	3,33	Cd^{2+}	0,21	
Zn233	5	-	3,33	Zn^{2+}	1,67	
Zn232	10	-	3,33	Zn^{2+}	1,67	
Zn226	15	-	3,33	Zn^{2+}	1,67	
Zn227	20	-	3,33	Zn^{2+}	1,67	
Zn228	25	-	3,33	Zn^{2+}	1,67	
Zn229	30	-	3,33	Zn^{2+}	1,67	
Zn230	35	-	3,33	Zn^{2+}	1,67	
Zn231	40	-	3,33	Zn^{2+}	1,67	
Zn241	5	0,42	3,33	Zn^{2+}	1,25	
Zn234	5	0,84	3,33	Zn^{2+}	0,84	
Zn237	5	1,25	3,33	Zn^{2+}	0,42	
Zn240	5	1,46	3,33	Zn^{2+}	0,21	
VZ1	-	-	-	<i>KCl</i>	100	Verweilzeit Kessel 20 mL·min ⁻¹
VZ2	-	-	-	<i>KCl</i>	100	Verweilzeit Kessel 40 mL·min ⁻¹
VZ3/4	-	-	-	<i>KCl</i>	100	Verweilzeit Mischungssäule 20 mL·min ⁻¹
VZ5/6	-	-	-	<i>KCl</i>	100	Verweilzeit Blasensäule 1 20 mL·min ⁻¹
VZ7/8	-	-	-	<i>KCl</i>	100	Verweilzeit Blasensäule 2 20 mL·min ⁻¹
Mike 1-10	RT	10,0	20,0	-	-	Kont. Kessel
Mi 1-16	RT	10,0	20,0	-	-	Mischungssäule
Ox 1-17	RT	30,0	-	-	-	Oxidationssäule 1
Oxmi 1-13	RT	30,0	-	-	-	Oxidationssäule 2
Barriere	RT	40,0	-	-	-	Kontinuierliche Magnetseparation

Anhang C Ergänzende Tabellen und Abbildungen

Im folgenden sind ergänzende Tabellen und Schaubilder dargestellt. Ihre Abfolge richtet sich nach den Kapiteln im Haupttext. Eine Zuordnung zu diesen ist mit den ersten beiden Zahlen der Tabellen- bzw. Abbildungsnummer möglich.

C1 Ergänzende Tabellen

Tabelle C.3.2.1: Sauerstoffeintrag in die Reaktionsapparatur bei verschiedenen Luftvolumenströmen V_L und Temperaturen.

Reaktions- temperatur in °C	Sauerstoffeintrag in $\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$				
	$V_L = 10$	$V_L = 20$	$V_L = 30$	$V_L = 40$	$V_L = 50$
5	1.16 ± 0.07		2.03 ± 0.02		2.46 ± 0.27
10	1.26 ± 0.11		2.23 ± 0.15		3.04 ± 0.23
15	1.44 ± 0.02		2.60 ± 0.04		3.12 ± 0.17
20	1.29 ± 0.07	$1.81 \pm 0,09$	2.40 ± 0.08	2.34 ± 0.20	3.28 ± 0.08
25	1.11 ± 0.05		2.07 ± 0.04		2.43 ± 0.30
30	1.26 ± 0.09		2.03 ± 0.16		2.20 ± 0.40
35	1.19 ± 0.10		2.16 ± 0.08		2.75 ± 0.20
40	1.14 ± 0.31		2.30 ± 0.16		2.78 ± 0.28

Tabelle C.3.2.2: Vergleich der Netzebenenabstände eines Reaktionsprodukts mit den Literaturwerten für Magnetit (kubisch) und Maghemit (geordnet, tetragonal). Reaktions-temperatur: 40 °C, Luftvolumenstrom: 30 L·h⁻¹.

Reaktionsprodukt		Literaturwerte			
Streuwinkel	Netzebenen- abstand	Magnetit [ASTM-Karte 19-629]		Maghemit [ASTM-Karte 25-1402]	
2θ in Grad	d in Å	d in Å	hkl	d in Å	hkl
18,27	4,85	4,85	111	4,82	113
		-	-	4,29	114
		-	-	3,73	210
		-	-	3,40	213
		-	-	3,20	214
30,14	2,965	2,967	220	2,95	220
		-	-	2,78	300
		-	-	2,638	310
35,51	2,528	2,532	311	2,514	313
36,91	2,435	2,424	222	2,408	226
		-	-	2,315	320
		-	-	2,230	323
43,166	2,096	2,099	400	2,086	400
		-	-	1,865	420
		-	-	1,820	423
53,57	1,711	1,715	422	1,701	426
		-	-	1,670	430
57,16	1,611	1,616	511	1,604	513
		-	-	1,550	520
		-	-	1,525	523
62,75	1,481	1,485	440	1,474	440
		1,419	531	-	-
71,22	1,324	1,328	620	1,318	620
74,21	1,278	1,281	533	1,272	539
		1,266	622	1,258	626
79,21	1,209	1,212	444	1,204	4412
87,02	1,120	1,122	642	1,115	646
89,92	1,091	1,093	731	1,086	733
94,76	1,048	1,050	800	1,043	800

Tabelle C.3.2.3: Vergleich der Netzebenenabstände eines Reaktionsprodukts mit den Literaturwerten für δ -FeOOH (hexagonal). Reaktionstemperatur: 5 °C, Luftvolumenstrom: 30 L·h⁻¹. Zusätzliche Literaturstelle: *Drits, V.A.; Sakharov; B.A.; Manceau, A.: Structure of Feroxyhite as Determined by Simulation of X-Ray Diffraction Curves. Clay Minerals* 28, 209-222, (1993).

Reaktionsprodukt		Literaturwerte		
Streuwinkel	Netzebenen- abstand	δ -FeOOH [ASTM-Karte 13-87]		δ -FeOOH [Drits]
2 θ in Grad	d in Å	d in Å	hkl	d in Å
		4,61	001	
35,36	2,539	2,545	100	2,55
40,53	2,226	2,255	101	2,23
54,32	1,689	1,685	102	1,70
63,29	1,469	1,471	110	1,47
		1,271	200	
		1,223	112	
		1,104	202	
		0,965	210	

Tabelle C.3.2.4: Ergebnisse der Ausgleichsrechnung zu den Mößbauerspektren verschiedener Reaktionsprodukte. Literaturwerte für Magnetit, Goethit, δ -*FeOOH* und Ferrihydrit [Cornell, R.M.; Schwertmann, U.: The Iron Oxides.1. Auflage, VCH Verlag Weinheim / New York 1996], IS = Isomerieverschiebung, QS = Quadrupolaufspaltung, HF = Hyperfeinaufspaltung.

Reaktions- temp. in °C	Luftvol.- strom in L·h ⁻¹	Meß- temp. in K	Komponente	IS in mm·s ⁻¹	QS in mm·s ⁻¹	Feldstärke der HF in T	Eisen- Anteil in %
5	30	295		0,35	0,74	—	100,0
5	30	7		0,48	-0,043	50,3	100,0
5	10	295		0,36	0,78		100,0
20	30	295	1	0,23	0,021	49,1	36,6
			2	0,43	-0,027	49,2	36,5
			3	0,37	-0,050	44,2	24,2
			4	0,32	0,71	—	2,7
20	10	295	1	0,31	0,085	49,4	41,4
			2	0,34	-0,11	49,3	32,9
			3	0,45	-0,033	44,6	21,8
			4	0,35	0,62	—	4,0
40	30	295	1	0,29	-0,007	49,4	43,5
			2	0,62	0,014	46,5	37,6
			3	0,41	-0,076	35,5	14,7
			4	0,35	0,68	—	4,2
40	10	295	1	0,28	-0,016	49,1	46,7
			2	0,62	-0,005	46,1	41,1
			3	0,48	-0,018	34,8	9,1
			4	0,35	0,65	—	3,1
Literatur- werte		295	Magnetit Fe^{3+}	0,26	-0,02	49	33,3
		295	Magnetit $Fe^{2,5+}$	0,67	0	46	66,7
		295	δ - <i>FeOOH</i>	0,45	0,12	35	
		4,2		0,45	0,12	52,5	
		295	Goethit	0,37	-0,26	38,2	
		295	Ferrihydrit	0,35	0,71	—	
		4,2		0,49	-0,02/-0,1	46,5/50,0	

Tabelle C.3.2.5: Anteil vom Gesamteisen bezogen auf die Masse des Reaktionsprodukts bei unterschiedlichen Temperaturen und Luftvolumenströmen V_L (in $L \cdot h^{-1}$). Theoretischer Wert für Fe_3O_4 : 72 %, für Fe_2O_3 : 70 %.

Reaktions- temperatur in °C	Eisenanteil in % der Gesamtmasse		
	10 $L \cdot h^{-1}$	30 $L \cdot h^{-1}$	50 $L \cdot h^{-1}$
5	55	62	60
10	60	61	59
15	58	67	61
20	59	73	65
25	66	70	53
30	66	65	68
35	67	70	69
40	68	67	65

Tabelle C.3.3.1: Gegenüberstellung der Netzebenenabstände eines Reaktionsprodukts aus Carbonat-haltiger Lösung mit den Literaturwerten von Goethit und δ - $FeOOH$. Hydrogencarbonat-Konzentration: $c(tCO_3) = 2,5 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$, Reaktionstemperatur: 20 °C, Luftvolumenstrom: 30 $L \cdot h^{-1}$.

Streuwinkel	Netzebenen- abstand	Literaturwerte	Literaturwerte
		δ - $FeOOH$ [ASTM-Karte 13-87]	Goethit [ASTM-Karte 29-712]
2 θ in Grad	d in Å	d in Å	d in Å
21,08	4,215	-	4,183
		-	3,383
33,17	2,701	-	2,693
		-	2,583
35,40	2,536	2,545	-
36,22	2,480	-	2,489
		-	2,450
40,31	2,238	2,255	2,253
		-	2,190
47,15	1,927	-	1,920
53,25	1,720	1,685	1,7192
59,07	1,564	-	1,5637
63,37	1,468	1,471	-

Tabelle C.3.4.1: Konzentration an gelöstem Kupfer im Filtrat in Abhängigkeit vom Start-Molverhältnis Cu/Fe aus kupferhaltigen Lösungen bei der „Oxidationsmethode“. Reaktionstemperatur: 20 °C, Luftvolumenstrom: 30 L·h⁻¹.

Molverhältnis Cu/Fe	Kupferkonzentration im Filtrat in mgL ⁻¹
0,10	2,05
0,14	1,63
0,25	0,77
0,5	0,01
1,0	≤ 0,01
2,0	≤ 0,01
4,0	0,01

Tabelle C.3.4.2: Gegenüberstellung der Netzebenenabstände eines Reaktionsprodukts aus kupferhaltiger Lösung mit den Literaturwerten von Tenorit [ASTM-Karte 45-937]. Molverhältnis $Cu/Fe = 4$, Reaktionstemperatur: 20 °C, Luftvolumenstrom: 30 L·h⁻¹.

Streuwinkel 2θ in Grad	Netzebenen- abstand d in Å	Literaturwerte Tenorit (CuO)	
		d in Å	hkl
32,66	2,742	2,753	-110
35,60	2,522	2,527	002,-111
38,89	2,316	2,323	111
		2,310	200
		1,9614	-112
		1,8673	-202
48,52	1,876	1,7769	112
		1,7128	020
53,93	1,700	1,5805	202
58,30	1,583	1,5058	-113
61,64	1,505	1,4184	022
66,12	1,413	1,4096	-311
(66,12)	(1,413)	1,3785	113
68,27	1,374	1,3759	-220
(68,27)	(1,374)	1,3038	311
75,40	1,261	1,2649	004
		1,2621	-222

Tabelle C.3.4.3: Gitterkonstanten (berechnet für kubische Spinellsymmetrie $Fd3m(227)$) von Reaktionsprodukten aus kupferhaltiger Lösung. Reaktionstemperatur: 20 °C, Luftvolumenstrom: 30 L·h⁻¹.

Molverhältnis <i>Cu/Fe</i>	Gitterkonstante a in Å
0,1	8,370
0,14	8,369
0,25	8,370
0,5	8,367
1	8,369

Tabelle C.3.4.4: Gegenüberstellung der Netzebenenabstände eines Reaktionsprodukts aus Cadmium-haltiger Lösung mit den Literaturwerten von Cadmiumhydroxid [ASTM-Karte 13-266]. Molverhältnis $Cd/Fe = 1$, Reaktionstemperatur: 20 °C, Luftvolumenstrom: 30 L·h⁻¹.

Streuwinkel 2θ in Grad	Netzebenen- abstand d in Å	Literaturwerte Cadmiumhydroxid ($Cd(OH)_2$)	
		d in Å	hkl
18,63	4,763	4,7	001
29,91	2,987	3,03	100
35,43	2,534	2,55	101
		2,34	002
49,03	1,858	1,857	102
52,90	1,731	1,748	110
		1,513	200

Tabelle C.4.2.1: Mit der TG bestimmter Anteil von „Hydratwasser“ und in der DTA freigesetzte exotherme Wärmemenge der Reaktionsprodukte bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen.

Reaktions- temperatur in °C	Exotherme Wärmemenge in J·g ⁻¹		Hydratwasser in % der Gesamtmasse	
	Fällung mit <i>NaOH</i>	Fällung mit <i>Ca(OH)₂</i>	Fällung mit <i>NaOH</i>	Fällung mit <i>Ca(OH)₂</i>
5	65,6	23,8	3,8	5,4
10	64,6	30,7	4,0	4,6
15	69,4	30,5	4,4	4,2
20	68,4	29,0	3,1	3,6
25	68,6	38,1	3,2	3,8
30	60,3	-	3,2	-
35	52,0	-	0,8	-
40	54,2	-	3,0	-

Tabelle C.4.2.2: Ergebnisse der Ausgleichsrechnung zu den Mößbauerspektren bei 295 K zweier Reaktionsprodukte und Literaturwerte für Magnetit, Goethit und Ferrihydrit [Cornell, R.M.; Schwertmann, U.: The Iron Oxides.1. Auflage, VCH Verlag Weinheim / New York 1996].

Reaktions- temperatur in °C	Komponente	Isomerie- verschiebung in mm's ⁻¹	Quadrupol- aufspaltung in mm's ⁻¹	Feldstärke der Hyperfeinauf- spaltung in T	Eisen- Anteil in %
5	1	0,28	0,026	48,1	43,9
	2	0,48	- 0,074	46,0	35,7
	3	0,35	0,11	39,0	14,7
	4	0,32	0,72	—	5,7
40	1	0,28	0,028	48,5	43,1
	2	0,44	- 0,091	47,2	34,6
	3	0,31	0,067	42,0	21,0
	4	0,34	- 1,11	—	1,3
Literatur- werte	Magnetit Fe ³⁺	0,26	- 0,02	49	33,3
	Magnetit Fe ^{2,5+}	0,67	0	46	66,7
	Goethit	0,37	- 0,26	38,2	
	Ferrihydrit	0,35	0,71	—	

Tabelle C.4.2.3: Anteil vom Gesamteisen an der Masse des Reaktionsprodukts. Theoretischer Eisenanteil für Fe₃O₄: 72 %, für Fe₂O₃: 70 %.

Reaktionstemperatur in °C	Eisenanteil in % der Gesamtmasse	
	Fällung mit NaOH	Fällung mit Ca(OH) ₂
5	68	59
10	67	63
15	67	64
20	67	65
25	66	65
30	64	-
35	64	-
40	66	-

Tabelle C.4.4.1: Ergebnisse der Ausgleichsrechnung zu den Mößbauerspektren bei 295 K von Reaktionsprodukten aus kupferhaltigen Lösungen. Reaktionstemperatur: 5 °C, Literaturwerte für Magnetit, Goethit und Ferrihydrit [Cornell, R.M.; Schwertmann, U.: The Iron Oxides, 1. Auflage, VCH Verlag Weinheim / New York 1996].

Molverhältnis <i>Cu/Fe</i>	Komponente	Isomerieverschiebung in mm·s ⁻¹	Quadrupol- aufspaltung in mm·s ⁻¹	Feldstärke der Hyperfeinauf- spaltung in T	Eisen- Anteil in %
0	1	0,28	0,026	48,1	43,9
	2	0,48	-0,074	46,0	35,7
	3	0,35	0,11	39,0	14,7
	4	0,32	0,72	—	5,7
0,04	1	0,28	0,017	48,0	16,6
	2	0,43	-0,024	43,8	38,0
	3	0,43	0,033	16,0	10,8
	4	0,35	0,72	—	34,6
0,09	1	0,28	0,020	48,1	12,0
	2	0,46	-0,028	44,0	25,7
	3	0,65	0,019	17,0	6,8
	4	0,34	0,71	—	55,5
0,2		0,34	0,75	—	
Literatur- werte	Magnetit Fe ³⁺	0,26	-0,02	49	33,3
	Magnetit Fe ^{2,5+}	0,67	0	46	66,7
	Goethit	0,37	-0,26	38,2	
	Ferrihydrit	0,35	0,71	—	

C2 Ergänzende Abbildungen

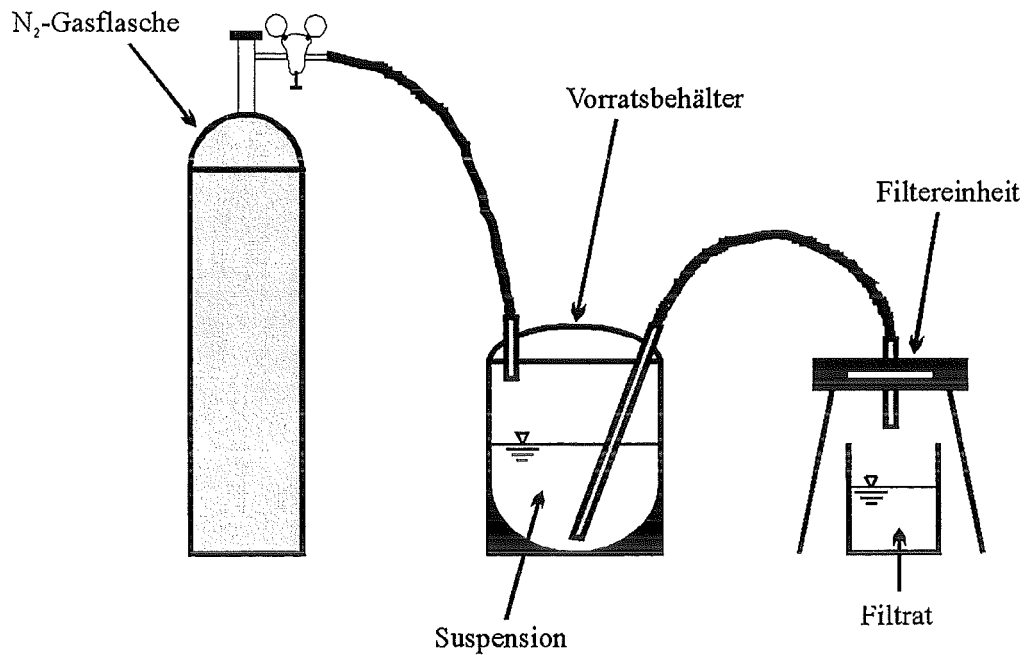


Abbildung C.3.1.1: Schematische Darstellung der Druckfiltration

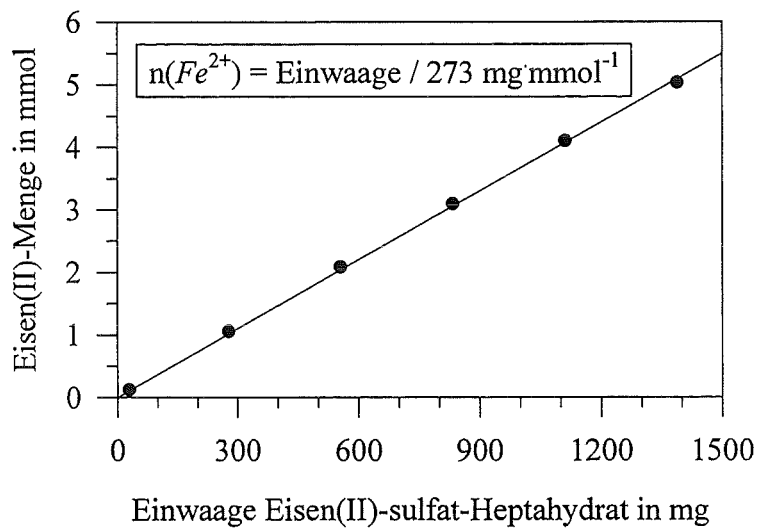


Abbildung C.3.1.2: Eisen(II)-Gehalt in Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat. Theoretische Umrechnungsgleichung: $n(\text{Fe}^{2+}) = \text{Einwaage} / 278 \text{ mg} \cdot \text{mmol}^{-1}$.

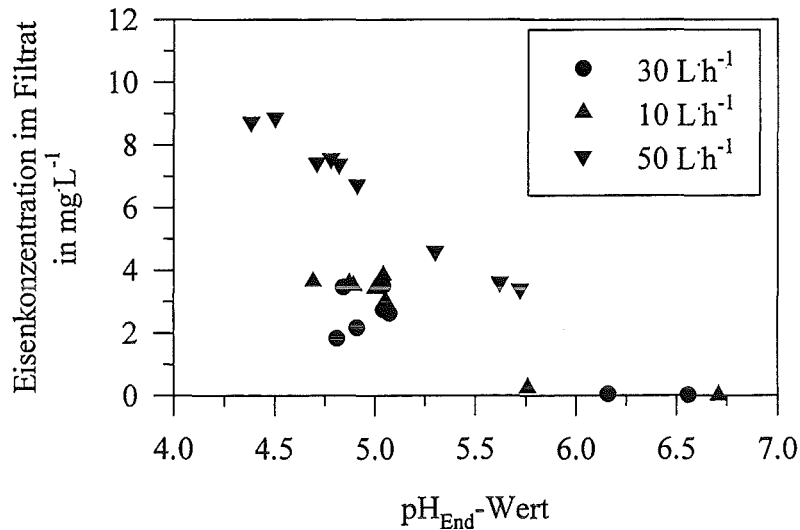


Abbildung C.3.2.1: Eisenkonzentration im Filtrat in Abhängigkeit vom pH-Wert am Ende der Reaktion ($t = 120$ min) bei unterschiedlichen Luftvolumenströmen.

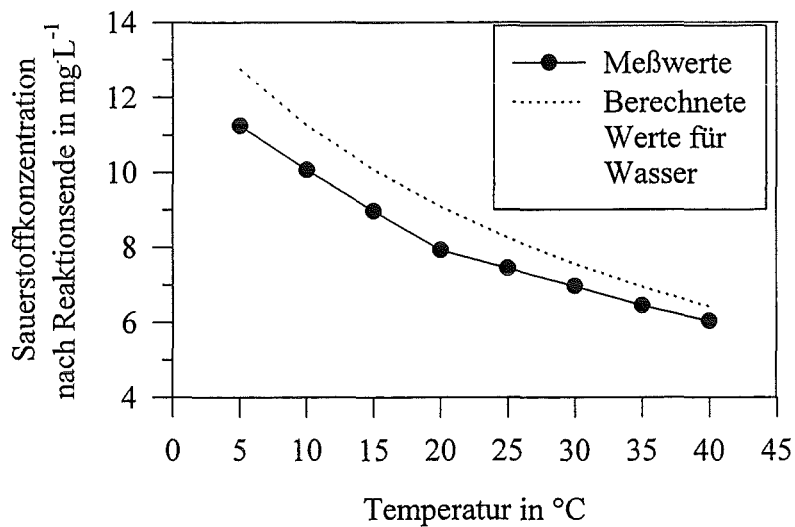


Abbildung C.3.2.2: Sauerstoffkonzentration in der Suspension am Ende der Reaktion in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur. Luftvolumenstrom: 30 L h^{-1} , Berechnete Sättigungskonzentrationen für Wasser zum Vergleich [Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung (DIN 38406), 37. Lieferung, Verlag Chemie Weinheim / Bergstraße 1997].

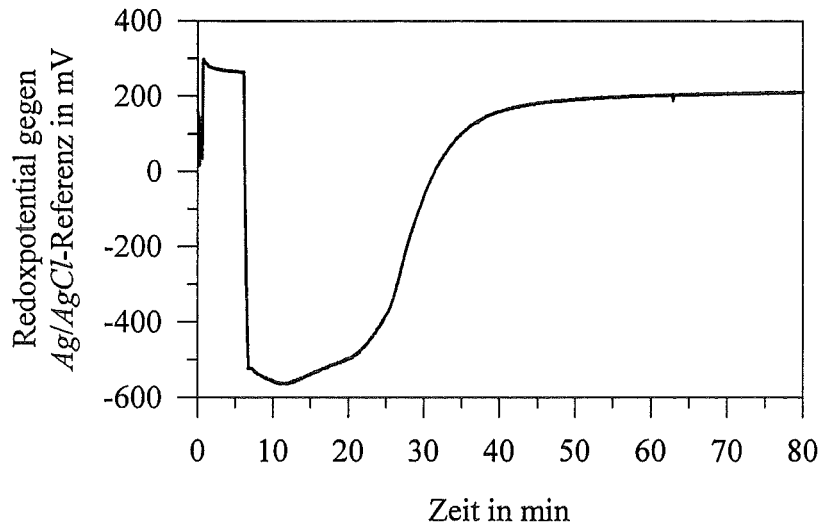


Abbildung C.3.2.3: Verlauf des Redoxpotentials in der Suspension gegen $Ag/AgCl$ -Referenz ($c(Cl^-) = 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Reaktionstemperatur: $20 \text{ }^\circ\text{C}$, Luftvolumenstrom: $30 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$.

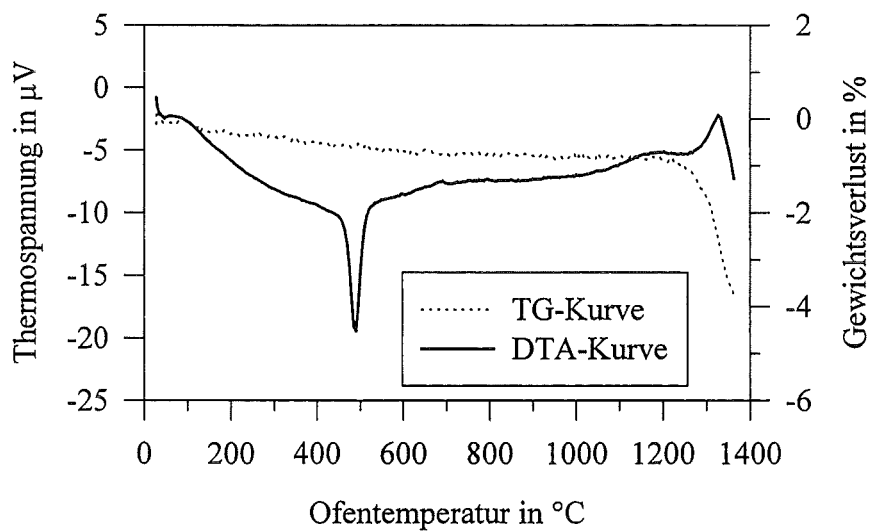


Abbildung C.3.2.4: DTA- und TG-Kurve für synthetisch hergestellten Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Argon-Atmosphäre in der Thermowaage. Durch Integration bestimmte exotherme Wärmemenge: $63 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$.

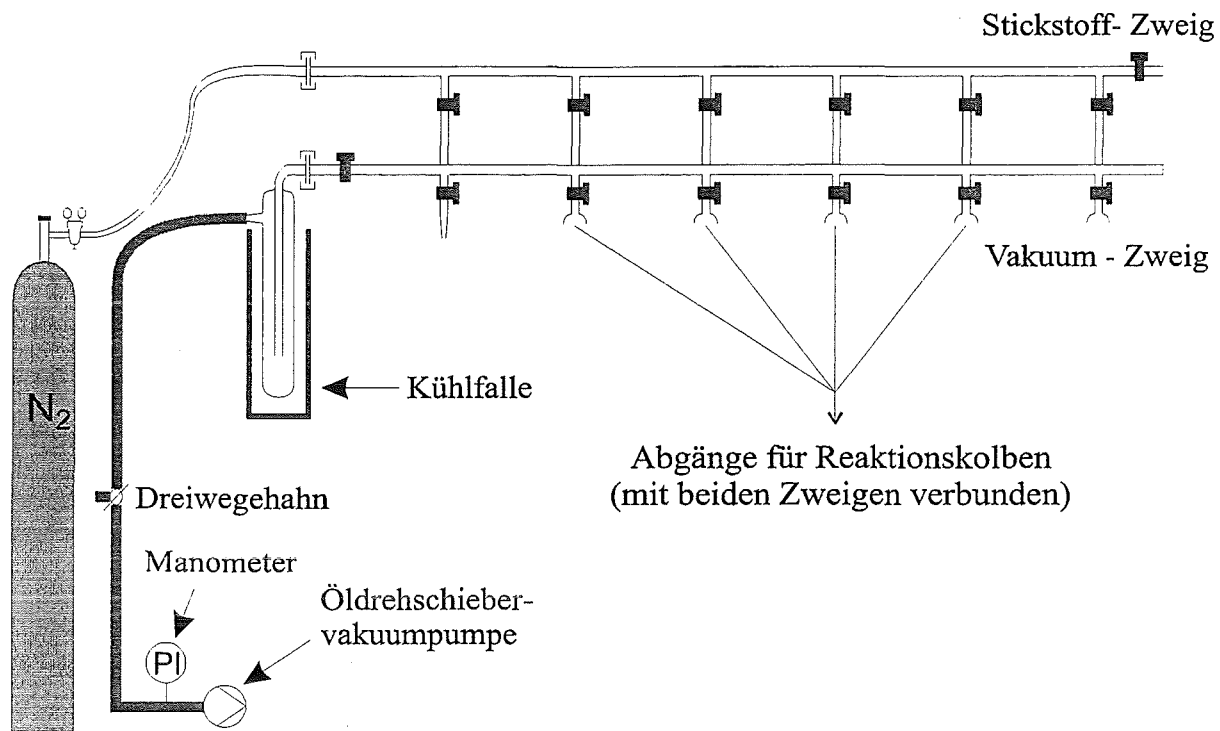


Abbildung C.3.2.5: Schutzgasapparat („Stock-Apparatur“) zum Aufschluß der Reaktionsprodukte unter einer Stickstoffatmosphäre.

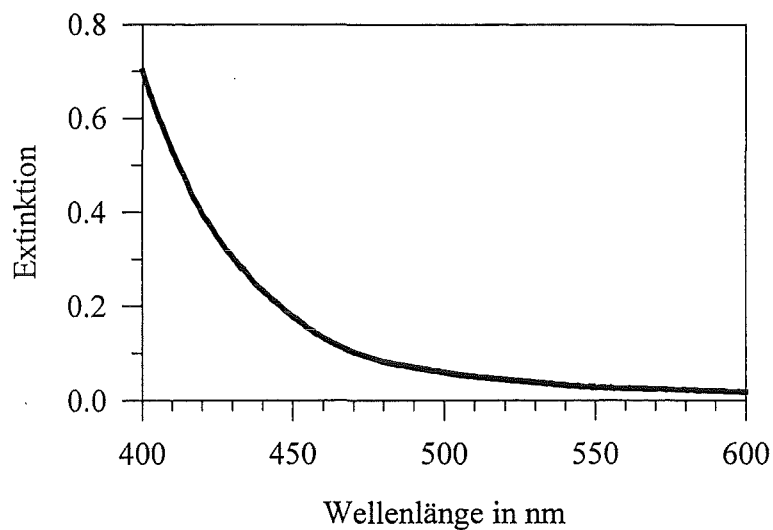


Abbildung C.3.2.6: Extinktion einer Eisen(III)-haltigen Probe nach Versetzen mit 1,10-Phenanthrolin zur photometrischen Eisen(II)-Bestimmung gemäß Anhang A. Konzentration: 24 mg Eisen(III) in 200 mL Lösung.

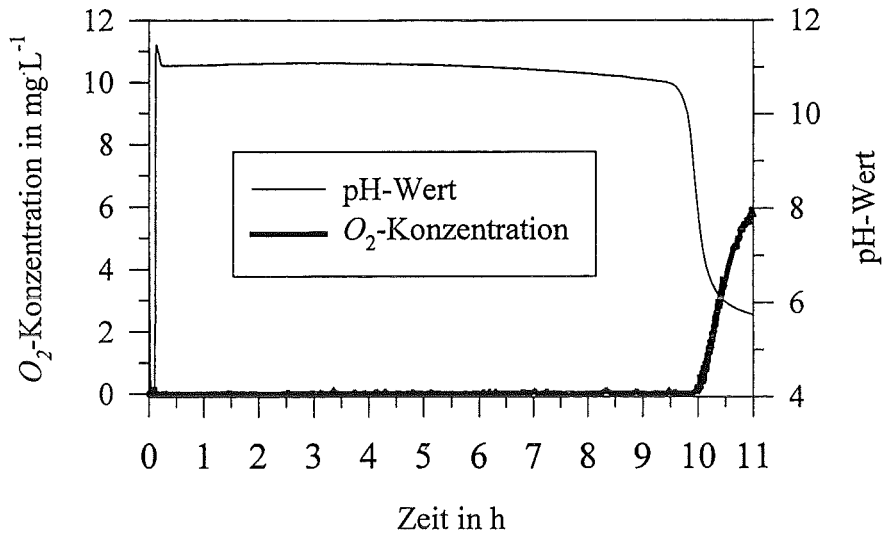


Abbildung C.3.2.7: Zeitlicher Verlauf von pH-Wert und Sauerstoffkonzentration in der Suspension. Reaktionstemperatur: 5 °C, Zufuhr von Luft nur über die Diffusion durch den Deckel des Reaktors.

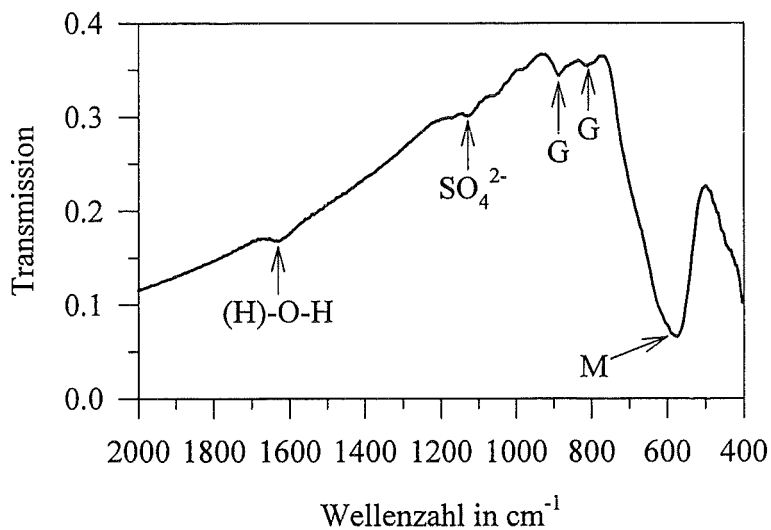


Abbildung C.3.2.8: IR-Transmissions-Spektrum eines Reaktionsprodukts. Reaktionstemperatur: 5 °C, Zufuhr von Luft nur über die Diffusion durch den Deckel des Reaktors. „G“ kennzeichnet die Goethitbanden, „M“ kennzeichnet die Magnetitbande.

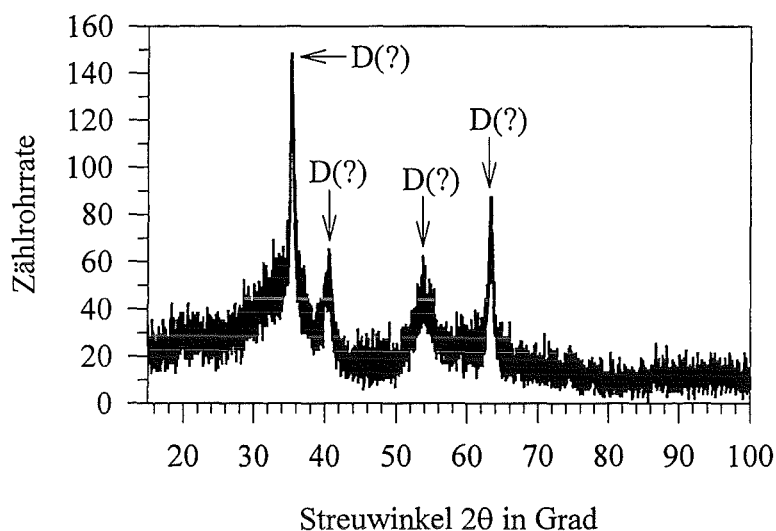


Abbildung C.3.3.1: Röntgendiffraktogramm eines Reaktionsprodukts aus Phosphat-haltiger Lösung. $c(\text{tPO}_4) = 0,13 \text{ mmolL}^{-1}$ ($= 4,0 \text{ mgL}^{-1} (\text{P})$), Reaktionstemperatur: $20 \text{ }^\circ\text{C}$, Luftvolumenstrom: 30 Lh^{-1} .

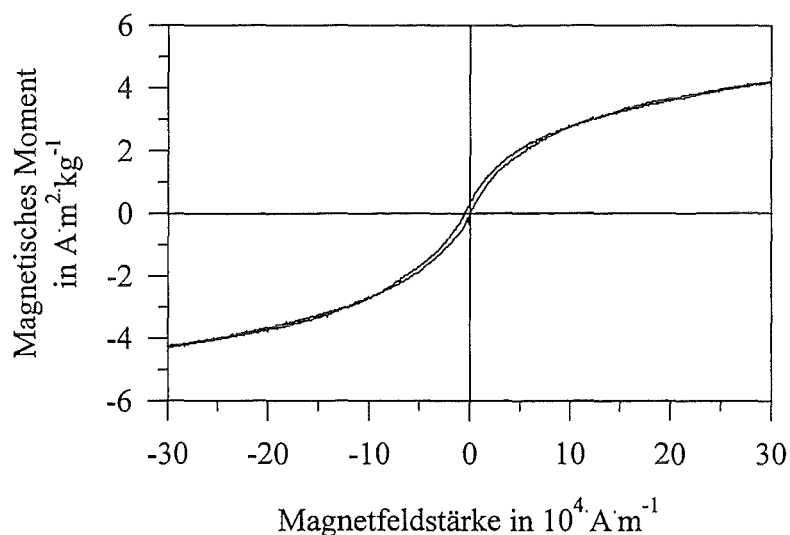


Abbildung C.3.3.2: Magnetisierungskurve (Hysterese) eines Reaktionsprodukts aus Phosphat-haltiger Lösung. Phosphatkonzentration: $c(\text{tPO}_4) = 0,11 \text{ mmolL}^{-1}$ ($= 3,5 \text{ mgL}^{-1} (\text{P})$), Reaktionstemperatur: $20 \text{ }^\circ\text{C}$, Luftvolumenstrom: 30 Lh^{-1} .

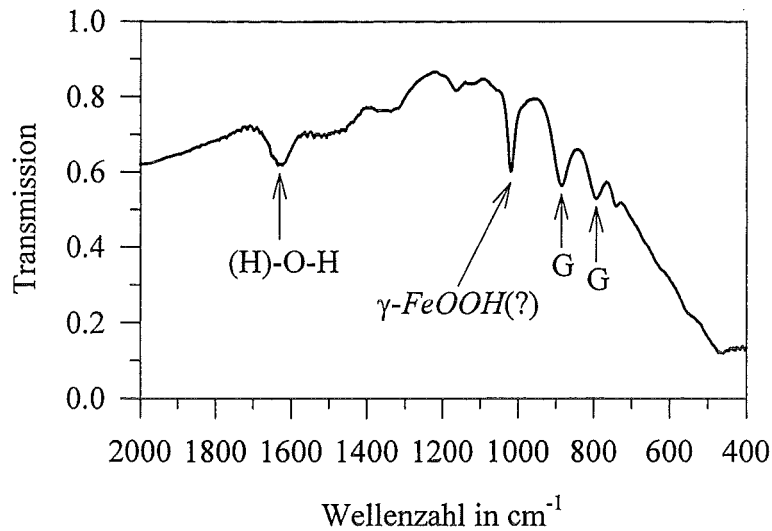


Abbildung C.3.3.3: IR-Transmissions-Spektrum eines Reaktionsprodukts aus Carbonat-haltiger Lösung. Hydrogencarbonat-Konzentration: $c_0(\text{tCO}_3) = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$, Luftvolumenstrom: 10 L h^{-1} , Reaktionstemperatur: $20 \text{ }^\circ\text{C}$, „G“ bezeichnet die Goethitbanden.

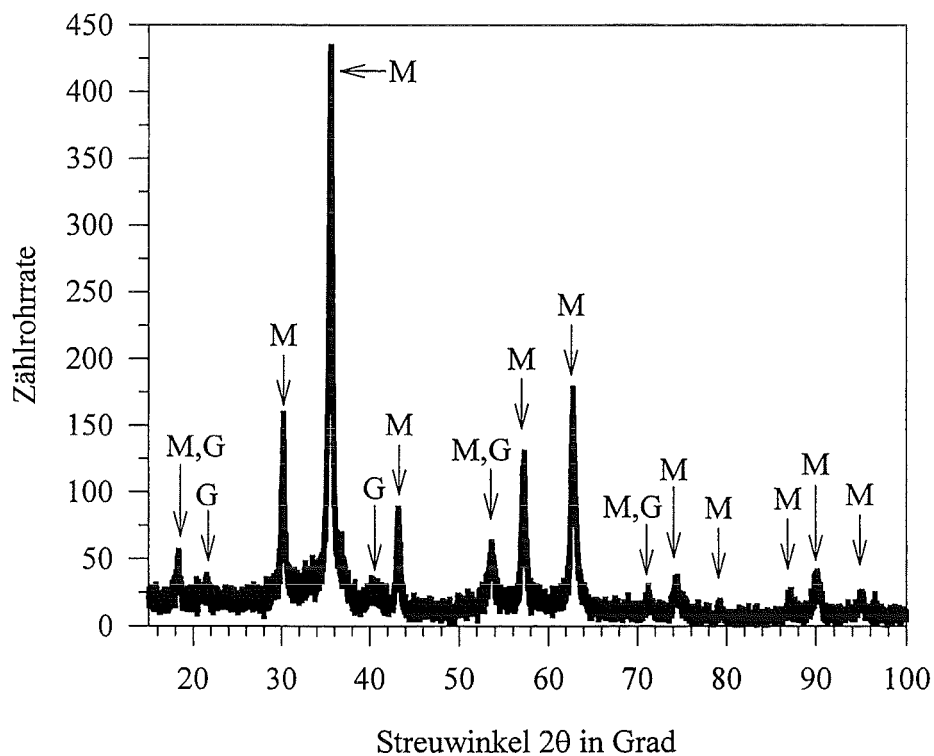


Abbildung C.3.3.4: Röntgendiffraktogramme eines Reaktionsprodukts aus Carbonat-haltiger Lösung. Hydrogencarbonat-Startkonzentration $c_0(\text{tCO}_3) = 0,5 \text{ mmol L}^{-1}$, Reaktionstemperatur: $20 \text{ }^\circ\text{C}$, Luftvolumenstrom: 30 L h^{-1} .

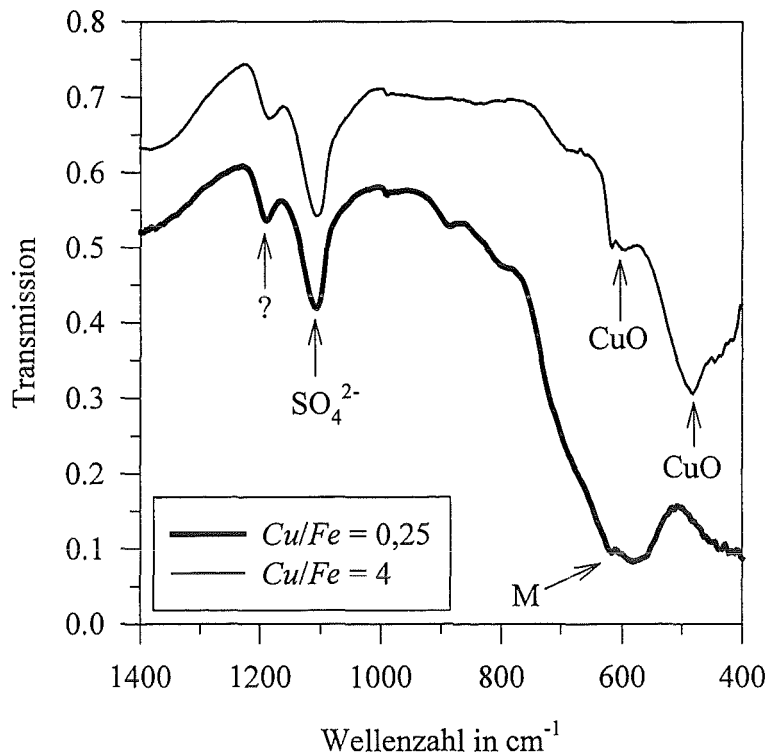


Abbildung C.3.4.1.: IR-Transmissions-Spektren von Reaktionsprodukten aus Kupfer-haltiger Lösung. Luftvolumenstrom: 30 L·h⁻¹, Reaktionstemperatur: 20 °C, „M“ kennzeichnet die Magnetitbande.

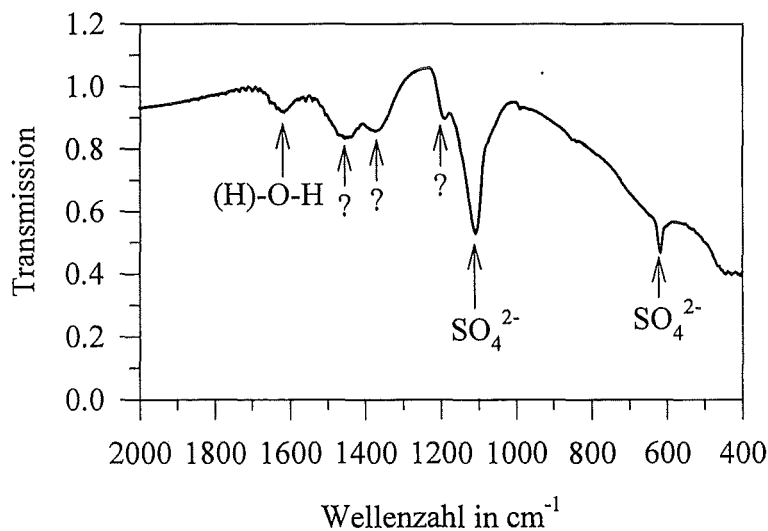


Abbildung C.3.4.2.: IR-Transmissions-Spektrum eines Reaktionsprodukts aus Cadmium-haltiger Lösung. Molverhältnis $Cd/Fe = 1$, Reaktionstemperatur: 20 °C, Luftvolumenstrom: 30 L·h⁻¹.

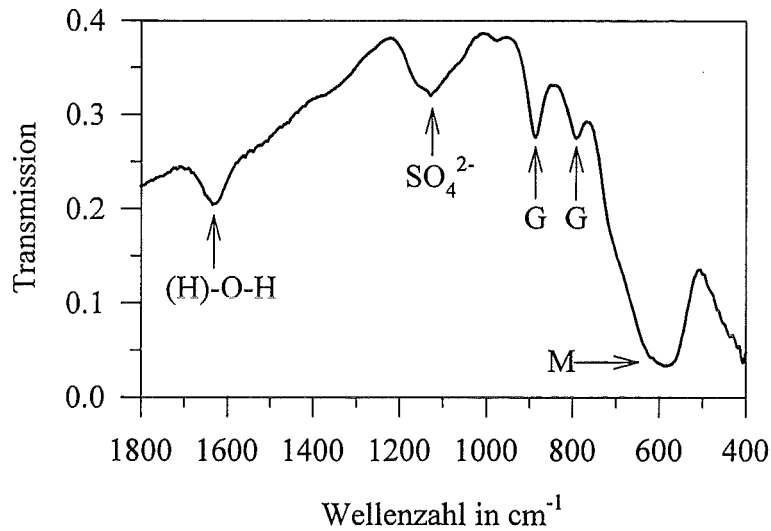


Abbildung C.4.2.1: IR-Transmissions-Spektrum eines Reaktionsprodukts aus der „Mischungsmethode“. Reaktionstemperatur: 5 °C, Fällungsmittel: $Ca(OH)_2$, „G“ bezeichnet die Goethitbanden, „M“ bezeichnet die Magnetitbande.

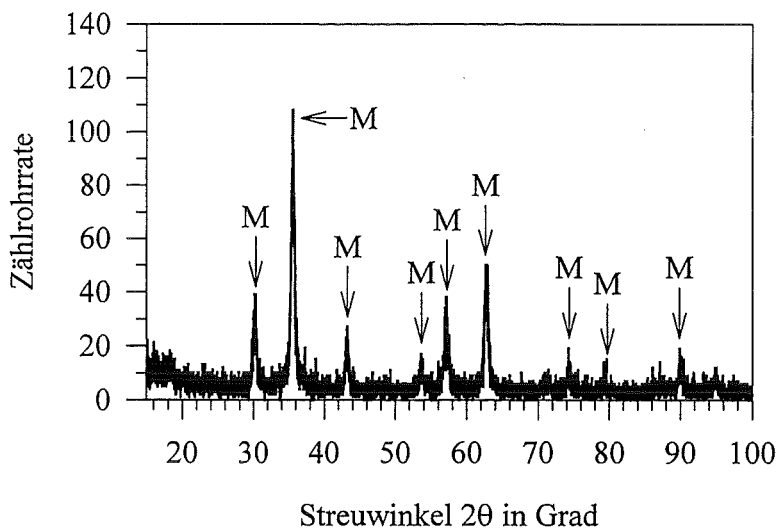


Abbildung C.4.2.2: Röntgendiffraktogramm eines Reaktionsprodukts aus der „Mischungsmethode“. Reaktionstemperatur: 5 °C, Fällungsmittel: $NaOH$.



Abbildung C.4.2.3: TEM-Aufnahmen eines Reaktionsprodukts aus der „Mischungsmethode“. Reaktionstemperatur: 20 °C, Fällungsmittel: *NaOH*, der Balken in der oberen linken Ecke kennzeichnet eine Strecke von 100 nm.

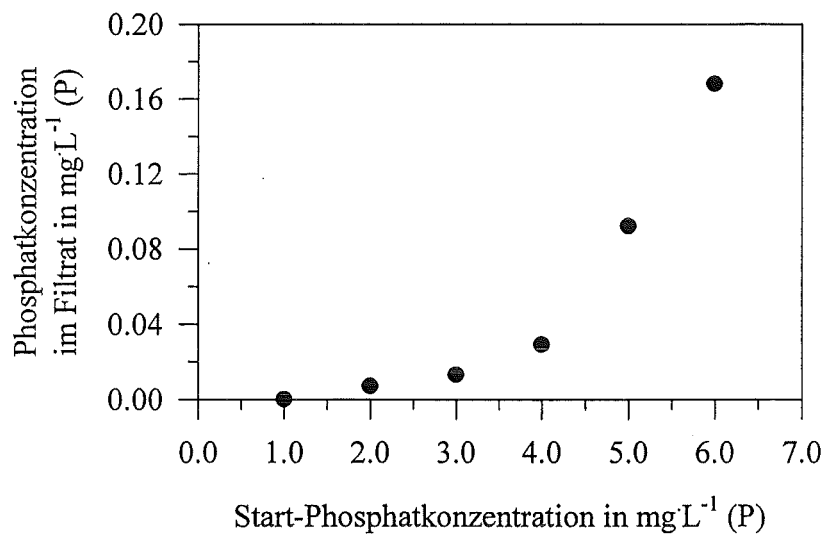


Abbildung C.4.3.1: Phosphatkonzentration nach Reaktionsende im Filtrat in Abhängigkeit von der Phosphatkonzentration beim Reaktionsbeginn. Reaktionstemperatur: 20 °C.

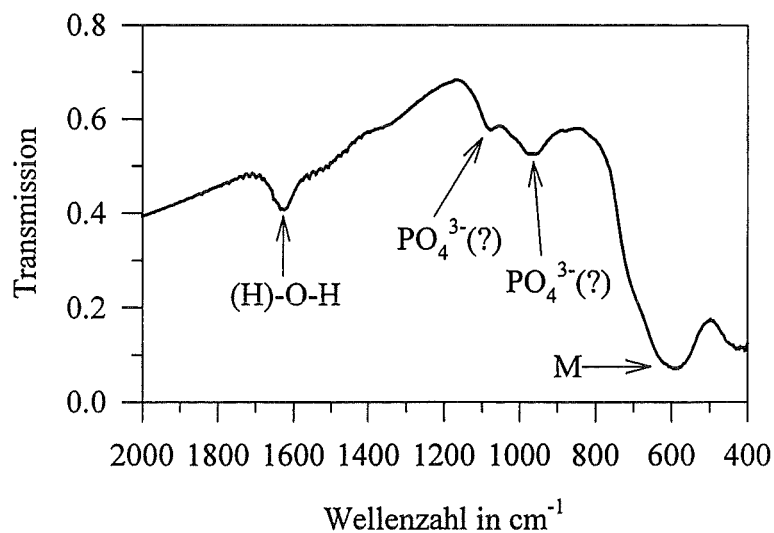


Abbildung C.4.3.2: IR-Transmissions-Spektrum eines Reaktionsprodukts aus Phosphat-haltiger Lösung. Startkonzentration: $c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 4,0 \text{ mgL}^{-1}$ (P), Reaktionstemperatur: 20 °C, „M“ kennzeichnet die Magnetitbande.

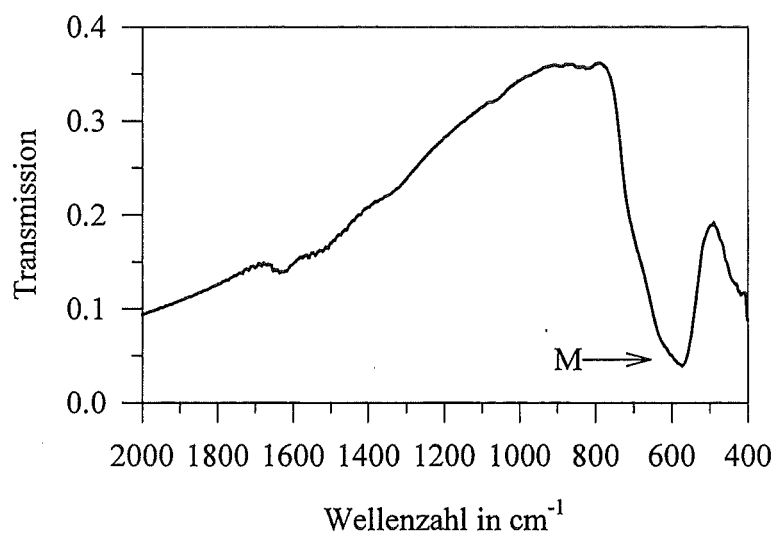


Abbildung C.4.3.3: IR-Transmissions-Spektrum eines Reaktionsprodukts aus Carbonat-haltiger Lösung. Hydrogencarbonat-Konzentration: $c(\text{HCO}_3^-) = 2,5 \text{ mmolL}^{-1}$, Reaktionstemperatur: 20 °C, „M“ bezeichnet die Magnetitbande.

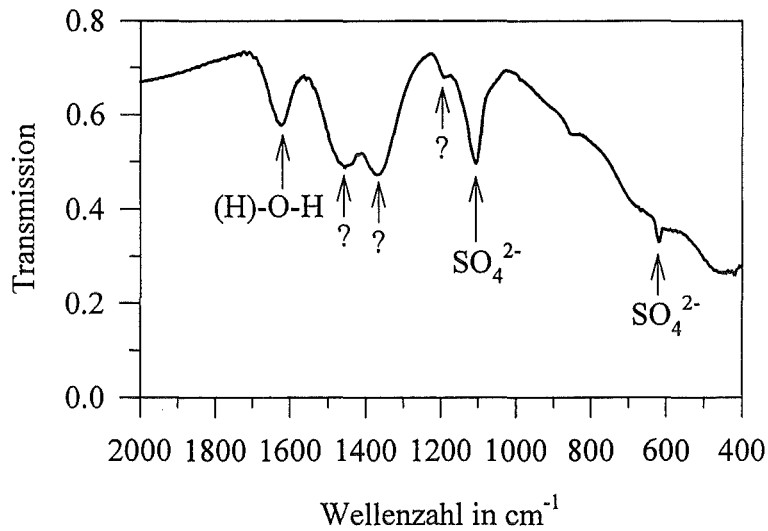


Abbildung C.4.4.1: IR-Transmissions-Spektrum eines Reaktionsprodukts aus Cadmium-haltiger Lösung. Reaktionstemperatur: 5 °C, Molverhältnis $Cd/Fe = 0,5$.

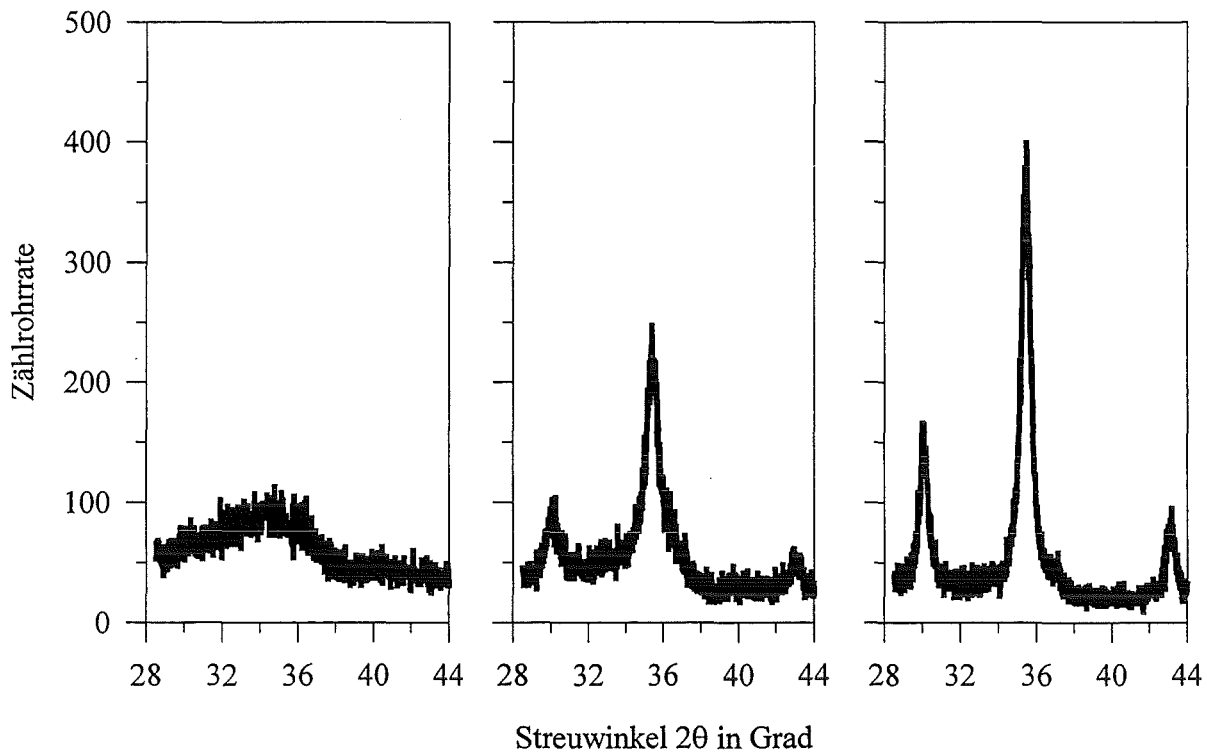


Abbildung C.4.4.2: Röntgendiffraktogramme dreier Reaktionsprodukte aus Cadmium-haltiger Lösung. Links: $Cd/Fe = 0,02$; mitte: $Cd/Fe = 0,09$; rechts: $Cd/Fe = 0,04$; Reaktionstemperatur: 5 °C.

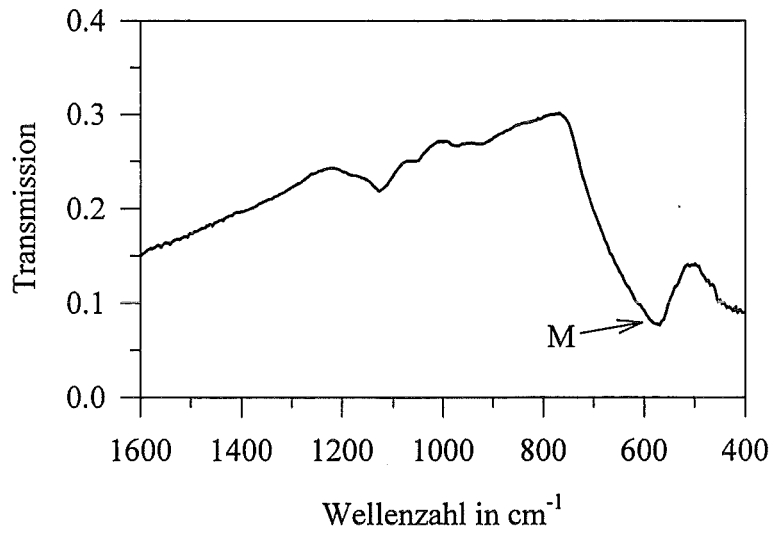


Abbildung C.5.4.1: IR-Transmissions-Spektrum eines Reaktionsprodukts aus der Blasen-säule 1. „M“ kennzeichnet die Magnetitbande.

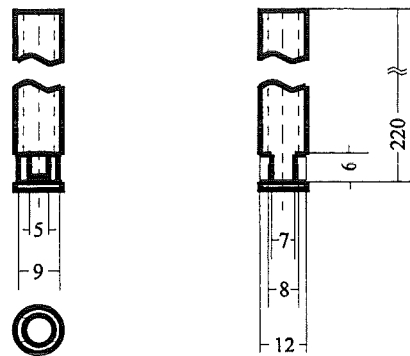


Abbildung C.5.5.1: Dreiseitenansicht des Rohrendes eines Zulaufrohres

Anhang D Formelzeichen

A	Phasengrenzfläche in dm^2
a	Gitterkonstante in Å
B	Magnetische Flußdichte in T oder beobachtete Halbwertsbreite in Grad
b	Gitterkonstante in Å oder Gerätekonstante bei der Röntgendiffraktometrie
c	Gitterkonstante in Å oder Konzentration in $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ oder $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
c(tX)	Summe der Konzentrationen aller Spezies von X in $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ oder $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
c^*_{fl}	Sauerstoffkonzentration in der flüssigen Phase an der Phasengrenzfläche in $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
c_{fl}	Sauerstoffkonzentration in der flüssigen Phase in $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
{X}	Aktivität von X in $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
d	Netzebenenabstände im Kristallgitter in Å
E	Verstärkungsfaktor des Stoffübergangs (dimensionslos)
F_{mag}	Magnetische Kraft in N
grad(X)	Örtlicher Gradient von X
H	Magnetfeldstärke in $\text{A}\cdot\text{m}^{-1}$
K	Kristallformfaktor (dimensionslos)
K_L	Löslichkeitsprodukt (unterschiedliche Dimensionen)
M	Magnetisierung in $\text{A}\cdot\text{m}^{-1}$
$M_{\text{m,s}}$	Spezifische Sättigungsmagnetisierung in $\text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$
m	Masse in kg
\dot{m}	Massenstrom in $\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$
N	Kesselzahl (dimensionslos)
n	Stoffmenge in mmol
Re	Reynoldszahl (dimensionslos)
Sc	Schmidtzahl (dimensionslos)
Sh	Sherwoodzahl (dimensionslos)
t	Zeit in min
V	Volumen in L
V_L	Luftvolumenstrom in $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$
\dot{V}	Volumenstrom in $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$
w_X	Massenanteil (dimensionslos)
β	Stoffübergangskoeffizient in $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ oder „wahre“ Halbwertsbreite in Grad
χ_v	Suszeptibilität (dimensionslos)
χ_m	Spezifische Suszeptibilität in $\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$
λ	Wellenlänge elektromagnetischer Strahlung in Å
2θ	Streuwinkel bei der Röntgendiffraktometrie in Grad
ρ	Dichte in $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
σ	Leitfähigkeit in $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
τ	Mittlere Verweilzeit in min