



Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 7:  
Angewandte Physikalische Chemie

***Gleichgewicht und Kinetik der Sorption  
von Schwermetallionen an reinem und  
polymermodifiziertem Goethit***

*Galip Özbas*







***Gleichgewicht und Kinetik der Sorption  
von Schwermetallionen an reinem und  
polymermodifiziertem Goethit***

*Galip Özbas*

**Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3802**

ISSN 0944-2952

Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 7:

Angewandte Physikalische Chemie Jül-3802

D361 (Diss. Universität Bielefeld, 2000)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

☎ 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: [zb-publikation@fz-juelich.de](mailto:zb-publikation@fz-juelich.de)

*„Die Chemie ist eine Wissenschaft, welche der ausgebreitetsten Anwendung und von dem gränzenlosesten Einflusse aufs Leben sich erweis't.“*

*Johann Wolfgang von Goethe (1749 – 1832)*



Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Juni 1996 bis Mai 2000 unter der Leitung von Prof. Dr. Dr. h. c. M.J. Schwuger am Institut für Angewandte Physikalische Chemie (ICG-7) des Forschungszentrums Jülich GmbH.

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. M.J. Schwuger, danke ich herzlichst für die interessante Themenstellung sowie die grosszügige Förderung und Unterstützung der Arbeit.

Herrn Prof. Dr. W. Knoche von der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld gilt mein grosser Dank für die fruchtbaren wissenschaftlichen Diskussionen und die Übernahme des Korreferats.

Meinen ausdrücklichen Dank richte ich an meinen Betreuer, Herrn Dr. A. Pohlmeier, für sein stetes Interesse, viele hilfreiche Diskussionen sowie die ausgezeichnete fachliche Betreuung.

Herrn Dr. H.-D. Narres danke ich für die hilfreiche Unterstützung und die Durchsicht dieser Arbeit.

Bei Frau U. Paffen bedanke ich mich für die Durchführung der BET- und TOC-Messungen. Für die Durchführung der spektroskopischen Messungen danke ich Frau H. Schlimper und Frau A. Trieb.

Mein weiterer Dank richtet sich an Herrn Dipl.-Ing. H. Rützel und Herrn Dipl.-Ing. P. Klahre für ihre stete Hilfsbereitschaft und praktische Unterstützung bei den Experimenten.

Weiterhin haben zu dieser Arbeit beigetragen: Prof. Dr. N. Kallay und Dr. D. Kovacevic von der Fakultät für Naturwissenschaften und Mathematik der Universität Zagreb sowie S. Lopéz.

Allen Mitarbeitern des Instituts für Angewandte Physikalische Chemie danke ich für ihre Kollegialität, die gute Zusammenarbeit und das ausgezeichnete Arbeitsklima.

Schliesslich möchte ich einen grossen Dank an meine Eltern richten, die mich in jeglicher Hinsicht unterstützt und mir immer mit Rat und Tat zur Seite gestanden haben.



## Gleichgewicht und Kinetik der Sorption von Schwermetallionen an reinem und polymermodifiziertem Goethit

Diese Arbeit befasst sich mit der Reaktion der drei Schwermetallionen  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  und  $\text{Ni}^{2+}$  am Oxid Goethit und an mit Polymethacrylsäure (PMA)-modifiziertem Goethit. Es werden der Ladungszustand des Goethits, die Gleichgewichtslage und die Reaktionsraten der Schwermetallionen untersucht und mit Hilfe zweier Grenzflächenmodelle quantitativ interpretiert. Potenziometrische Titrations von Goethit bei verschiedenen Ionenstärken ergeben, dass in dem adsorptionsrelevanten pH-Bereich von 3,0 bis 6,0 die Goethit-Oberfläche eine positive Nettoladung aufweist. Das Ladungsverhalten kann mit dem Dreiebenen-Modell TLM quantitativ gut beschrieben werden.

Die pH-abhängigen Sorptionsisothermen von  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  und  $\text{Ni}^{2+}$  an Goethit bei konstanter Ionenstärke zeigen einen S-förmigen Verlauf. Sorptionsuntersuchungen in Abhängigkeit von der Ionenstärke verdeutlichen, dass der adsorbierte Anteil mit steigender Ionenstärke zunimmt, was auf die erhöhte elektrostatische Abschirmung der Ladungen zurückzuführen ist. Die Blei-Ionen werden an Goethit stärker gebunden als Cadmium- und Nickel-Ionen. Unter Berücksichtigung verschiedener Sorptionsmechanismen im TLM-Modell kann bestätigt werden, dass neben einem geringen Anteil von  $\text{M}^{2+}$ ,  $\text{MOH}^+$  die dominante, in der 1-Ebene adsorbierte Spezies darstellt. Diese Ergebnisse werden durch die Auswertung nach dem Zweiebenen-Modell DLM unter Zuhilfenahme der elektrophoretischen Mobilität und des Auswerteverfahrens nach Kallay unterstützt.

Kinetische Untersuchungen mittels der konduktometrischen Drucksprung-Relaxationsmethode zeigen zwei Diffusionsschritte: ① ein schneller, diffusionskontrollierter Transport der  $\text{MOH}^+$ -Spezies an die äussere Goethit-Oberfläche und ② die langsame, geschwindigkeitsbestimmende Diffusion von  $\text{MOH}^+$  in den porösen Goethit hinein. Bei diesem System wird keine pH-Abhängigkeit und nur eine geringe Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet.

Bei der Adsorption der polydispersen PMA an Goethit wird eine Isotherme vom L2-Typ erhalten, wobei eine Fraktionierung der Molmassen an der Oberfläche beobachtet wird. Die PMA adsorbiert schliesslich irreversibel an der Oxid-Oberfläche unter Ausbildung von Schlaufen und freien Enden. Die partielle Belegung des Goethits mit PMA bewirkt eine zusätzliche Deprotonierung von Carboxylgruppen an der geladenen Oberfläche, was eine Umladung der Oxid-Oberfläche bei niedrigeren pH-Werten zur Folge hat. Wie pH-abhängige Sorptionsisothermen zeigen, bewirkt PMA-belegter Goethit eine verstärkte Bindung der Schwermetallionen.



## **Equilibrium and kinetics of heavy-metal ion adsorption on pure and polymer-modified goethite**

The thesis deals with the reaction of the heavy-metal ions  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  with pure goethite as well as with polymethacrylic acid (PMA) modified goethite. Subject of investigations are the charging behaviour of the oxide goethite, the equilibrium and the chemical kinetics. The results obtained are interpreted by means of two surface complexation models. Potentiometric titrations of goethite at different ionic strengths have shown that in the pH range between 3.0 and 6.0 the surface is positively charged. The charging behaviour is described quantitatively well by the triple layer model (TLM).

All pH-dependent adsorption isotherms of  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  on goethite at constant ionic strength show the same S-shape course. Due to the increased screening of charge with increasing ionic strength the adsorbed amount of heavy-metal ions on goethite also rises. Lead ions – in general – show a higher affinity to goethite than cadmium and nickel ions.

With respect to different adsorption mechanisms considered in the triple layer model the experimental data are interpreted best if the adsorption of the hydroxo-species  $\text{MOH}^+$  in the 1-layer is assumed. This result is also confirmed by the evaluation process developed by Kallay which combines the double layer model (DLM) with electrophoretic measurements. Further information about the adsorption mechanism is obtained by determining rate constants from kinetic measurements. For this purpose the pressure jump relaxation technique (p-jump) is used where the reaction is monitored by electrical conductivity. Two diffusion processes are observed: ① the fast transport of  $\text{MOH}^+$  species at the goethite surface followed by ② the slower diffusion of  $\text{MOH}^+$  in the porous goethite. The rate constants show no pH-dependence and only a slight dependence on temperature.

The adsorption isotherm of polymethacrylic acid (PMA) on goethite is of Langmuir type and the polymer is adsorbed irreversibly on the oxide surface forming loops and tails. Goethite modified with PMA shows a significant decrease of the surface charge caused by the deprotonation of the carboxylic residues at the surface. With respect to the binding of the heavy-metal ions this leads to an increased adsorbed amount compared to pure goethite.



# Inhaltsverzeichnis

|           |                                                                   |           |
|-----------|-------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1.</b> | <b>Einführung</b>                                                 | <b>1</b>  |
| <b>2.</b> | <b>Problemstellung</b>                                            | <b>4</b>  |
| <b>3.</b> | <b>Systeme</b>                                                    | <b>6</b>  |
| 3.1       | Eisenoxide im Boden                                               | 6         |
| 3.2       | Huminstoffe                                                       | 8         |
| 3.3       | Schwermetalle als Schadstoffe                                     | 10        |
| 3.4       | Tenside                                                           | 12        |
| 3.5       | Synthetische organische Polyelektrolyte                           | 13        |
| 3.5.1     | <i>Polyelektrolytadsorption an der fest-flüssigen Grenzfläche</i> | 13        |
| 3.6       | Empirische Beschreibung von Sorptionsprozessen                    | 15        |
| <b>4.</b> | <b>Theorie</b>                                                    | <b>17</b> |
| 4.1       | Gleichgewicht                                                     | 17        |
| 4.1.1     | <i>Grenzflächenmodelle</i>                                        | 17        |
| 4.1.1.1   | Das Dreiebenen-Modell TLM                                         | 17        |
| 4.1.1.2   | Modifiziertes DLM-Modell und Auswertungsmethode nach Kallay       | 28        |
| 4.2       | Kinetik                                                           | 33        |
| 4.2.1     | <i>Transportprozesse</i>                                          | 33        |
| 4.2.1.1   | Diffusion in einen Zylinder                                       | 33        |

|           |                                                                       |           |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>5.</b> | <b>Materialien und Methoden</b>                                       | <b>38</b> |
| 5.1       | Reiner Goethit                                                        | 38        |
| 5.1.1     | <i>Darstellung und Eigenschaften des Goethits</i>                     | 38        |
| 5.1.2     | <i>Charakterisierung des Goethits</i>                                 | 39        |
| 5.1.2.1   | FT-IR-Aufnahmen                                                       | 39        |
| 5.1.2.2   | Röntgendiffraktogramm                                                 | 41        |
| 5.2       | Polymethacrylsäure (PMA)                                              | 43        |
| 5.3       | Schwermetalle                                                         | 44        |
| 5.4       | Tenside                                                               | 44        |
| 5.5       | Methoden                                                              | 45        |
| 5.5.1     | <i>Drucksprung-Relaxationsmethode</i>                                 | 45        |
| 5.5.2     | <i>Elektrophoretische Mobilitätsmessungen</i>                         | 49        |
| 5.5.3     | <i>Potenziometrische Säure/Base-Titration</i>                         | 50        |
| 5.5.3.1   | Titration des reinen und polymermodifizierten Goethits                | 50        |
| 5.5.3.2   | Titration der Polymethacrylsäure (PMA)                                | 53        |
| 5.5.4     | <i>TOC-Methode</i>                                                    | 53        |
| 5.5.5     | <i>Kolorimetrische Polyelektrolyt-Titration</i>                       | 54        |
| 5.5.6     | <i>Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)</i>                             | 55        |
| 5.5.7     | <i>AFM-Mikroskopie</i>                                                | 56        |
| 5.6       | Adsorption von PMA an Goethit                                         | 56        |
| 5.7       | Belegung des Goethits mit PMA                                         | 57        |
| 5.8       | Adsorption ionischer Tenside                                          | 58        |
| <b>6.</b> | <b>Ergebnisse und Diskussion</b>                                      | <b>59</b> |
| 6.1       | Ladungseigenschaften der Ausgangssubstanzen                           | 59        |
| 6.1.1     | <i>Säure/Base-Eigenschaften des Goethits</i>                          | 59        |
| 6.1.2     | <i>Adsorption von PMA an Goethit</i>                                  | 63        |
| 6.1.3     | <i>Charakterisierung des Goethit/PMA-Komplexes</i>                    | 64        |
| 6.2       | Gleichgewichtsuntersuchungen am System Goethit/Schwermetallion        | 71        |
| 6.2.1     | <i>Adsorption von Blei-Ionen an Goethit und Goethit/PMA-Komplexen</i> | 71        |
| 6.2.1.1   | pH-abhängige Sorptionsisothermen                                      | 72        |
| 6.2.1.2   | TLM-Modellanpassung der Sorptionsisothermen                           | 73        |
| 6.2.1.3   | Elektrophoretische Mobilitätsmessungen                                | 76        |

|           |                                                                              |            |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 6.2.2     | <i>Adsorption von Cadmium- und Nickel-Ionen an Goethit</i>                   | 78         |
| 6.2.2.1   | pH-abhängige Sorptionsisothermen                                             | 78         |
| 6.2.2.2   | TLM-Modellanpassung der Sorptionsisothermen                                  | 79         |
| 6.2.3     | <i>Auswertungsmethode nach Kallay</i>                                        | 81         |
| 6.2.3.1   | Adsorption von Bleispezies an Goethit                                        | 81         |
| 6.2.3.2   | Adsorption von Cadmiumspezies an Goethit                                     | 83         |
| 6.2.4     | <i>Einfluss ionischer Tenside auf die Sorption von Blei-Ionen an Goethit</i> | 87         |
| 6.3       | Kinetische Untersuchungen am System Goethit/Schwermetallion                  | 90         |
| 6.3.1     | <i>Kinetik der Bindung von Blei-Ionen an Goethit</i>                         | 91         |
| 6.3.1.1   | pH-Abhängigkeit der Bindungskinetik von Blei-Ionen an Goethit                | 92         |
| 6.3.1.2   | Temperaturabhängigkeit der Bindungskinetik von Blei-Ionen an Goethit         | 94         |
| 6.3.2     | <i>Sorptionskinetik von Blei-Ionen am Goethit/PMA-Komplex</i>                | 96         |
| 6.3.3     | <i>Kinetik der Bindung von Cadmium- und Nickel-Ionen an Goethit</i>          | 99         |
| <b>7.</b> | <b>Zusammenfassung</b>                                                       | <b>102</b> |
| <b>8.</b> | <b>Literaturverzeichnis</b>                                                  | <b>106</b> |
| <b>9.</b> | <b>Anhang</b>                                                                | <b>110</b> |



# 1. Einführung

Böden sind als Subsysteme integrale Bestandteile aller terrestrischen Ökosysteme. Einige Aufgaben von Böden sind:

- Standorte und Nährstofflieferanten für die Primärproduzenten (Pflanzen).
- Senke für natürliche und anthropogene Stoffe aus Luft und Wasser.
- Wasserfilter sowie Speicher und Quelle für Wasser.
- Reaktor für viele biogeochemische Zyklen (Wasser-, Sauerstoff-, Kohlendioxid-, Phosphor-, Stickstoffkreislauf usw.).
- Lebensraum für Bodenorganismen.
- Ort des Nährstoffrecyclings (Dekomposition und Mineralisierung), das durch Bodenorganismen ermöglicht wird.

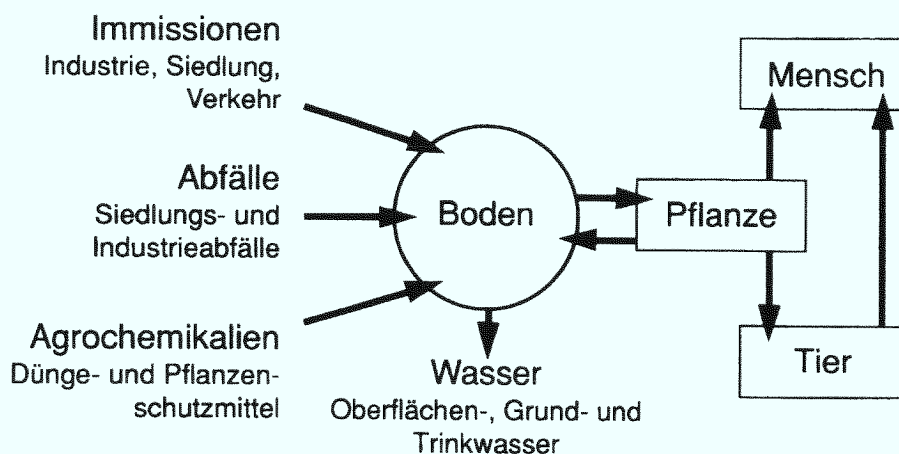


**Abb. 1:** Der Boden als Speicher, Puffer und Umwandler für Schadstoffe <sup>[1]</sup>.

Die Belastung der Böden mit verschiedenen anthropogenen Schadstoffen (Schwermetalle, organische Schadstoffe: polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe PAK, polychlorierte Biphenyle PCB usw.) nimmt immer mehr an Bedeutung zu. Die Persistenz von Metallen in der Umwelt ist besonders ausgeprägt: Metalle können nicht, wie beispielsweise organische Schadstoffe, biologisch oder chemisch abgebaut werden. Eine Metallverbindung kann höchstens in eine andere umgewandelt werden, und in einigen Fällen führen erst solche Umwandlungsreaktionen zu den eigentlich toxischen Verbindungen (z.B. die Methylierung von Quecksilber) oder zu einer Immobilisierung (z.B. durch Ausfällung).

Die Schwermetalle kommen in der Natur in verschiedenen Erscheinungsformen vor: als freie, solvatisierte Ionen, als Komplexverbindung mit anorganischen und organischen Liganden, als schwerlösliche, ausgefällte Salze bzw. im Boden oder Sedimenten als Adsorbate an Tonmineralen oder komplexen Huminstoffen. Diese kurze Übersicht zeigt, dass wegen der stofflichen Verschiedenheit sich keine einheitliche Form angeben lässt, in der Schwermetallionen in der festen Phase von Böden und Sedimenten gebunden sind; eine vereinfachte Darstellung gibt folgende Tabelle 1:

**Tab. 1:** Metallionen in Böden und Sedimenten. – Bindungen und Reaktionen, die zu einer Freisetzung als Metallionen oder als lösliche Komplexe führen <sup>[1]</sup>.

| Bindungsform, Vorkommen                                                                        | Reaktionen                                                                                                                                                                                                     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Ionogen, austauschbar gebunden<br>(gebunden an Tonminerale wie Kaolinit oder Montmorillonit)   | $(B)^{2-}M^{2+} + M^{2+} \rightleftharpoons (B)^{2-}M^{2+} + M^{2+}$<br>$(B)^{2-}M^{2+} + 2 H^+ \rightleftharpoons (B)^{2-}(2 H^+) + M^{2+}$<br>$(B)^{2-}M^{2+} + n L \rightleftharpoons (B)^{2-} + ML_n^{2+}$ |
| Adsorptiv gebunden (an Oberflächen)                                                            | $(B)M^{2+} \rightleftharpoons (B) + M^{2+}$<br>$(B)M^{2+} + n L \rightleftharpoons (B) + ML_n^{2+}$                                                                                                            |
| Schwerlösliche (anorganische) Verbindung                                                       | $MCO_3 \left\{ \begin{array}{l} \xrightleftharpoons{H^+} M^{2+} + CO_2 \text{ bzw. } H_2S \\ \xrightleftharpoons{nL} ML_n^{2+} + 2 OH^- \end{array} \right.$                                                   |
| Komplex mit (organischen) Liganden                                                             | $ML_n \xrightleftharpoons{H^+} M^{2+} + H_2L_n$                                                                                                                                                                |
| <i>B</i> Boden- oder Sedimentbestandteil; $M^{2+}$ Metallion; <i>L</i> Komplexbildner (Ligand) |                                                                                                                                                                                                                |

Die Metallionen in den verschiedenen Bindungsformen bzw. als solvatisierte Spezies können durch reversible Reaktionen ineinander überführt werden, wobei in vielen dieser Reaktionen Protonen, d.h. solvatisierte  $H^+(aq)$ -Ionen mit den Schwermetallionen um Bindungsplätze konkurrieren. Für die Umwelt bedeutet dies, dass auch an Boden- oder Sedimentbestandteile gebundene Schwermetallionen freigesetzt werden und sich mit der Zeit in das Grundwasser verlagern können, wenn durch zunehmende Bodenversauerung der pH-Wert des Bodens sich erniedrigt <sup>[1]</sup>. Für die relativen Bindungsstärken der Metallionen an vielen Bodenmineralen und Huminstoffen beobachtet man generell die Tendenz, dass im Vergleich der zweiwertigen Metallionen  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  und  $Ni^{2+}$  die Blei-Ionen am stärksten an Bodenkomponenten adsorbiert sind; die schwächer gebundenen Cadmium- und Nickel-Ionen sind somit mobiler und biologisch eher verfügbar <sup>[2]</sup>.

Wie schon angedeutet, sind Huminstoffe ein wichtiger Reaktionspartner für Schwermetallionen in Böden. Sie liegen teils als gelöste Aggregate aus oberflächenaktiven Substanzen und Polymeren vor, teils sind sie an Tonminerale und Oxide sorbiert. Huminstoffe sind keine chemisch einheitlich aufgebaute Substanzen, vielmehr ist ihre Struktur und Zusammensetzung sehr variabel und grösstenteils unbekannt. Daher muss man Modellvorstellungen zur Hilfe nehmen. Das klassische Modell für Huminstoffe beschreibt diese als heterogen aufgebaute Polymere mit Carboxyl- und Hydroxyl-Gruppen als wichtigste, metallbindende funktionelle Gruppen, wie sie in Abschnitt 3.2 dargestellt ist. Daneben existiert ein neues, von Wershaw *et al.* <sup>[3],[4]</sup> vorgeschlagenes Modell, welches die Huminsäuren als geordnete Aggregate von amphiphilen Molekülen beschreibt.

Trotz langjähriger Forschungsarbeiten besteht nach wie vor ein grosser Bedarf an gesicherten Kenntnissen über die relevanten Prozesse. Um solche Vorgänge zu verstehen, ist es auf Grund der Komplexität natürlicher Böden sinnvoll und notwendig, zunächst vereinfachte Systeme zu untersuchen. Dabei bietet sich das mineralische Eisenoxid Goethit an, das im Boden weitverbreitet ist und einen wichtigen Reaktionspartner für Metallionen und Huminstoffe darstellt. Auch Huminstoffe sind noch sehr komplex aufgebaut, daher müssen Substanzen untersucht werden, welche ihre charakteristischen Eigenschaften simulieren. Im Wesentlichen kommen zwei Substanzklassen in Frage: die oberflächenaktiven Eigenschaften der Huminstoffe lassen sich durch Tenside simulieren, wogegen ihre Polyelektrolyteigenschaften durch synthetische Polycarbonsäuren modelliert werden können. Als Modellsubstanz dient hierfür die einfach aufgebaute Polymethacrylsäure (PMA).

Der Lösungsansatz für diese komplexe Problemstellung wird im folgenden Kapitel näher verifiziert.

## 2. Problemstellung

In dieser Arbeit sollen Aussagen über die Wechselwirkungen sowie den Mechanismus der Bindung von Schwermetallionen  $M^{2+}$  ( $M = \text{Pb, Cd, Ni}$ ) am Eisenoxid Goethit und Goethit/PMA-Komplexen gewonnen werden. Weiterhin soll der Einfluss der grenzflächenaktiven Substanzen Dodecyltrimethylammoniumbromid ( $DTA^+Br^-$ ) und Natriumdodecylsulfat ( $Na^+DS^-$ ) auf die Schwermetallionen-Adsorption an Goethit untersucht werden.

Der synthetisierte Goethit bzw. der präparierte Goethit/PMA-Komplex werden zunächst durch potenziometrische Titrations, d.h. die Bestimmung der Oberflächenladung der Goethit-Partikel als Funktion von Ionenstärke und pH-Wert, durch  $\zeta$ -Potenzialmessungen sowie an Hand der FT-IR/ATR-Spektroskopie charakterisiert. Im zweiten Schritt wird die sorbierte Menge der Metallionen, ebenfalls bei verschiedenen Ionenstärken und pH-Werten, sowohl am reinen Goethit als auch am polymer-modifizierten Goethit bestimmt. Diese Ladungskurven und Sorptionsisothermen werden dann durch den Einsatz von Grenzflächenmodellen, wie dem Dreiebenen-Modell (*“Triple Layer Model” TLM*) oder dem nach Kallay modifizierten Zweiebenen-Modell (*“Double Layer Model” DLM*), interpretiert mit dem Ziel, einen angenommenen Reaktionsmechanismus zu bestätigen. Zusätzliche Aussagen über den Reaktionsmechanismus erlauben kinetische Untersuchungen, die in der vorliegenden Arbeit mit der konduktometrischen Drucksprung-Relaxationsmethode (*p-jump*) durchgeführt werden. Im Einzelnen sind dazu folgende Untersuchungen vorgesehen:

1. Untersuchungen zu den Ladungseigenschaften der Ausgangssubstanzen in wässriger Suspension
  - Potenziometrische Titrations von reinem Goethit, reiner Polymethacrylsäure (PMA) und von PMA-modifiziertem Goethit.
  - Messung der elektrophoretischen Mobilitäten von suspendierten Partikeln ( $\zeta$ -Potenzialmessungen).
2. Spektroskopische Messungen
  - ATR-Spektren von reiner Polymethacrylsäure bzw. von Goethit/PMA-Komplexen.

3. Gleichgewichtsuntersuchungen an den Systemen Goethit/Schwermetallion bzw. Goethit/PMA/Schwermetallion in wässriger Suspension

- pH-abhängige Sorptionsisothermen von  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  und  $\text{Ni}^{2+}$  an Goethit bzw. von  $\text{Pb}^{2+}$  an Goethit/PMA-Komplexen.
- Untersuchung des Einflusses von kationischem bzw. anionischem Tensid auf die Sorption von  $\text{Pb}^{2+}$  an Goethit.

4. Kinetische Untersuchungen an den Systemen Goethit/Schwermetallion bzw. Goethit/PMA/Schwermetallion in wässriger Suspension

- Drucksprung-Relaxationsmessungen zur Bindung von  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  und  $\text{Ni}^{2+}$  an Goethit bzw. von  $\text{Pb}^{2+}$  an Goethit/PMA-Komplexen.

### 3. Systeme

#### 3.1 Eisenoxide im Boden

Böden sind unter dem Einfluss von Klima und Bodenorganismen Umwandlungsprodukte aus geogenen mineralischen und biogenen organischen Substanzen. Zu den typischen Verwitterungsprodukten in Böden gehören die Oxide und Hydroxide sowie Oxidhydroxide des Eisens, Aluminiums, Mangans sowie des Siliziums und Titans. Der *Goethit* ( $\alpha$ -FeOOH) ist ein charakteristisches Verwitterungsprodukt fast aller Eisenminerale und in unseren Breiten häufigstes natürliches Eisenoxid. Goethit entsteht im Boden, wenn  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen aus einer beliebigen eisenhaltigen Verbindung in geringer Konzentration angeliefert werden und in Gegenwart von Wasser langsam hydrolysieren. Aus den partiell hydrolysierten Fe-Ionen, insbesondere aus  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ -Ionen, bilden sich zunächst Goethitkeime, deren Wachstum dann durch  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen aus der eisenhaltigen Verbindung genährt wird [5].

Der Goethit bildet meist gelbbraune, säulenförmige und nadelige Kristalle von mehreren 100 nm Länge aus, deren Gestalt mittels AFM und elektronenmikroskopisch untersucht werden kann, wie in den folgenden Abbildungen ausschnittsweise dargestellt ist:

a

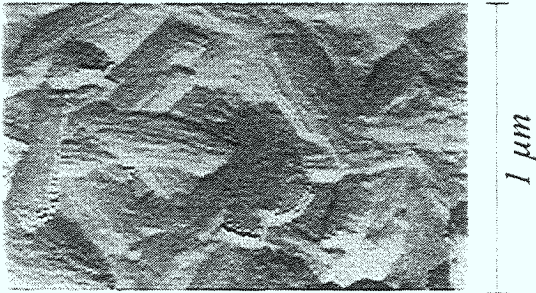


Abb. 2a: AFM-Aufnahme von Goethit

b

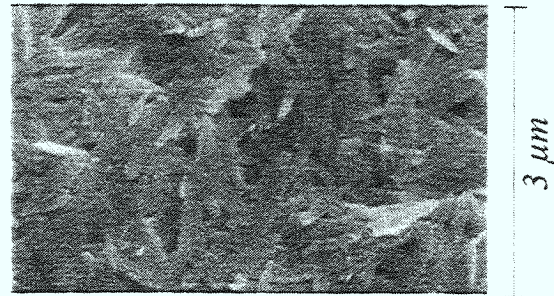


Abb. 2b: TEM-Aufnahme von Goethit

Die Goethit-Struktur besteht aus einer hexagonal dichtesten Packung von Oxid ( $\text{O}^{2-}$ )- und Hydroxid ( $\text{OH}^-$ )-Gruppen. Dabei ist jedes  $\text{Fe}^{3+}$ -Ion von 3  $\text{O}^{2-}$ - und 3  $\text{OH}^-$ -Ionen umgeben, sodass sich ein „ $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$ “-Oktaeder ergibt. Es bilden sich über Kanten verknüpfte Oktaeder-Doppelketten aus, die mit weiteren Oktaeder-Doppelketten über Ecken verknüpft und gegeneinander versetzt sind, wie die Abbildung 3 zeigt [6].

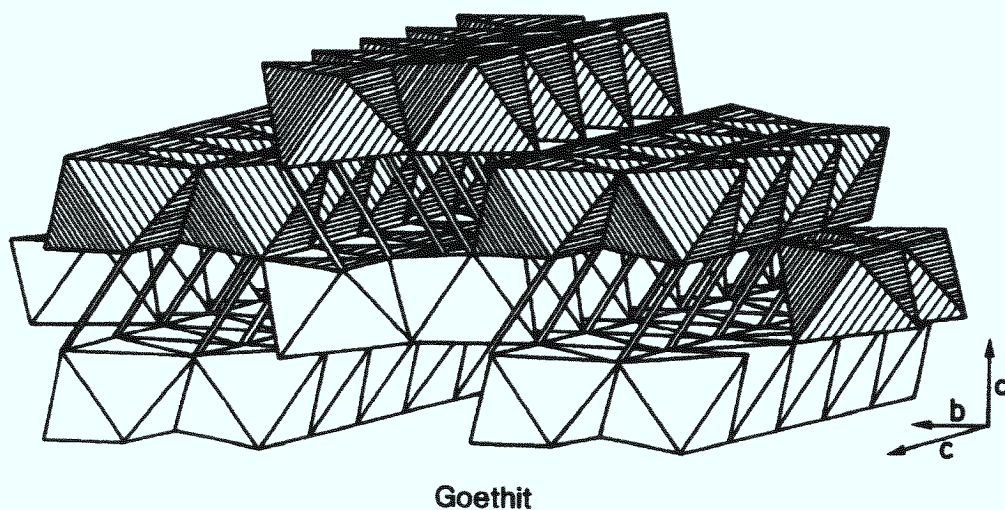


**Abb. 3:** *Idealisierte Kristallstruktur des Goethits. Doppelstreben deuten Wasserstoffbrückenbindungen an* <sup>[6]</sup>.

Synthetische Goethite setzen sich aus zahlreichen Domänen unterschiedlicher Länge zusammen, sodass die Kristallenden stufenförmig ausgebildet sind. An den Domängrenzen (Grenzbereiche zwischen Kristalliten) befinden sich Poren, die u.a. eine Diffusion von Schwermetallionen – an den Stellen der Gitterfehlordnungen – in das Partikelinnere ermöglichen. Das Ausmass an defekten Gitterstrukturen ist dabei vermutlich mit der Grösse der Goethit-Oberfläche verbunden.

Die Oberflächeneigenschaften des Goethits sind von der Konfiguration der Hydroxylgruppen auf der Oberfläche abhängig. So besitzt Goethit verschiedene Arten von Hydroxylgruppen, die einfach, doppelt oder dreifach an das Eisenzentrum koordiniert sein können. Die oberflächenchemischen Eigenschaften des Goethits werden durch die einfach und dreifach koordinierten Gruppen bestimmt. Die doppelt koordinierten Hydroxylgruppen sind chemisch weitgehend inert <sup>[7]</sup>. Die einfach und dreifach koordinierten Gruppen können protoniert oder deprotoniert werden, sodass die Goethit-Oberfläche – je nach pH-Wert – eine positive bzw. negative Nettoladung aufweist. Das Ladungsverhalten der verschiedenen Oberflächen-Hydroxylgruppen ist also sehr komplex ist. Daher hat sich für praktische Anwendungen das vereinfachte „2-Bindungsstellen“- oder „2 pK-Modell“ bewährt <sup>[8]</sup>. Hierbei wird die Ladung der Goethit-Oberfläche vereinfacht durch zwei deprotonierbare Gruppen dargestellt, welche sich nur im pK-Wert unterscheiden (2 pK-Modell). Auf die Einzelheiten soll im Theorieteil (Kapitel 4) näher eingegangen werden.

Die jeweiligen Zustände, die sowohl vom pH-Wert als auch von der Ionenstärke abhängig sind, stehen miteinander im Gleichgewicht, sodass Goethit amphoteren Charakter zeigt. Die Goethit-Oberfläche liegt daher in schwach saurer Suspension überwiegend protoniert vor, d.h. im für den Boden relevanten pH-Bereich von 4,0 – 7,0 weisen solche Oxide demnach eine positive Nettoladung auf. In der Nähe des Ladungsnullpunktes bei ungefähr pH 9,0 sind die Ladungen auf der Goethit-Oberfläche ausgeglichen, sodass er sich nach aussen hin elektrisch neutral verhält. Im stark basischen pH-Bereich schliesslich überwiegen deprotonierte Spezies  $\text{Fe-O}^-$  und die Goethit-Oberfläche besitzt eine negative Nettoladung. Dieses Verhalten lässt sich experimentell durch potenziometrische Titrationsuntersuchen, wie im Ergebnisteil (Kapitel 6) gezeigt wird.

### 3.2 Huminstoffe

Der Abbau von abgestorbener organischer Substanz von Pflanzen und Tieren durch Bodenorganismen führt einerseits zu anorganischen Verbindungen („Mineralisierung“) und andererseits zur Bildung von Humus. Der Abbau und die Umwandlung organischer Substanz zu Huminstoffen, die sogenannte *Humifizierung*, durch chemische Reaktionen oder mit Hilfe von Mikroorganismen ist die Grundlage der Bodenbildung.

Nach dem klassischen Modell besteht Humus aus amorphen, hochpolymeren Stoffen zu denen, neben den nicht oder nur schwach sauren Huminen, vor allem die Huminsäuren (Humussäuren) und Fulvosäuren gehören <sup>[9]</sup>. Huminstoffe sind braune bis schwarze, heterogene Aggregate, die locker aufgebaut sind und innen zugängliche Netzwerke mit grosser spezifischer Oberfläche besitzen. Das Modell beschreibt die Huminstoffe als Makromoleküle (molare Masse ~ 20.000-50.000 g/mol; durchschnittlicher C-Gehalt 58 %) mit uneinheitlicher, nicht klar definierter Struktur, bestehend aus unterschiedlichen funktionellen Bausteinen wechselnder Verknüpfung (Abbildung 4).

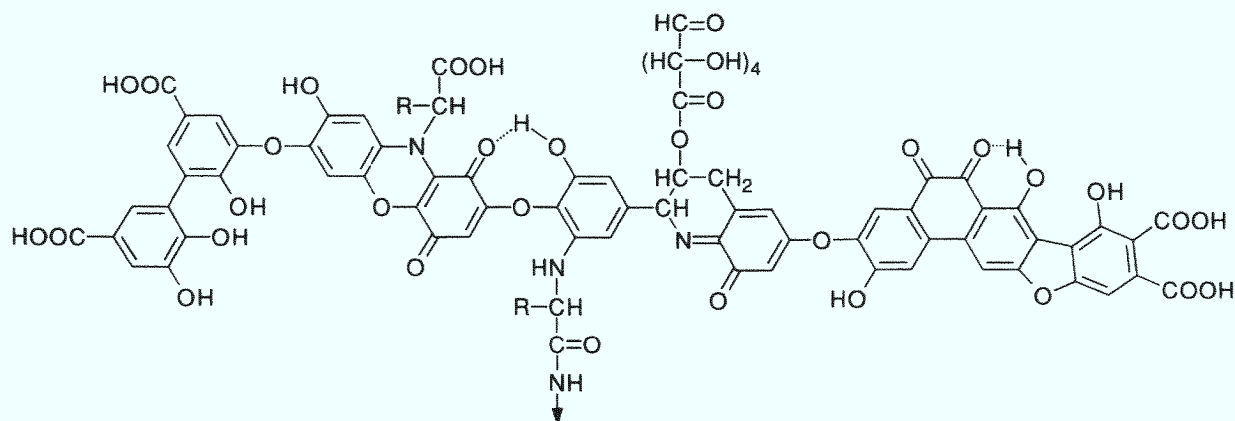


**Abb. 4:** Hypothetische Struktur von Huminstoffen mit aromatischen Kernen, Carboxyl- und Hydroxylgruppen sowie einer Peptid- und Zuckerseitenkette <sup>[1]</sup>.

Sie enthalten hochmolekulare Hydroxy- und Polyhydroxycarbonsäuren, die über C-C-, Imino-, Ester- und Etherbrücken miteinander verknüpft sind <sup>[1]</sup>. Sie sind überwiegend hydrophil und können Wasser über polare funktionelle  $\text{COOH}$ - und  $\text{OH}$ -Gruppen durch Wasserstoffbrückenbindungen anlagern. Desweiteren können sie Metallionen in Form von Chelatkomplexen austauschbar binden. Huminstoffe werden daher nicht nur durch starke kovalente Bindungen, sondern auch durch schwache Wasserstoffbrückenbindungen oder durch hydrophobe/hydrophile Wechselwirkungen zusammengehalten <sup>[10]</sup>.

Neben dieser klassischen Vorstellung der Huminstoffe hat sich neuerdings das in der Einführung erwähnte Aggregatmodell von Wershaw etabliert <sup>[3]</sup>. Unter dem Einfluss von schwachen Wechselwirkungen (Wasserstoffbrückenbindungen bzw. hydrophobe Wechselwirkungen) zwischen den einzelnen Amphiphilen bildet sich eine Struktur, die der von Membranen oder Mizellen ähnlich ist, wie folgende schematische Abbildung zeigt:

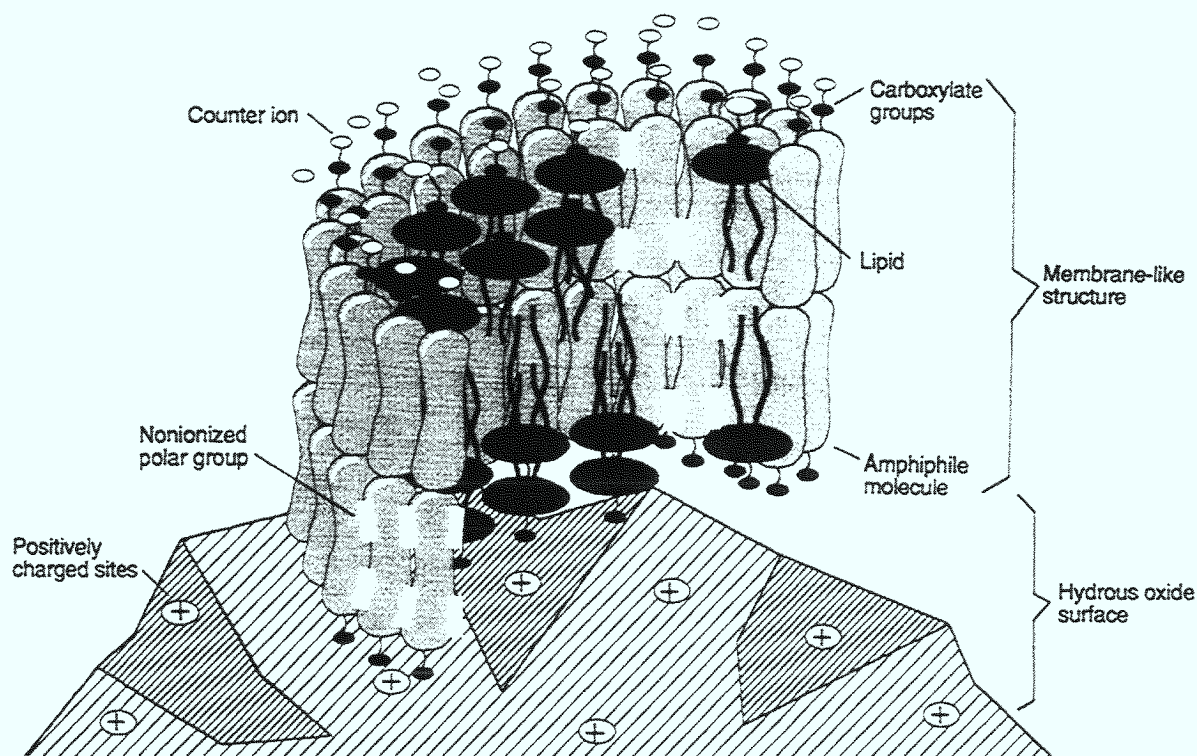


**Abb. 5:** Membranähnliche Struktur der Huminsäure sorbiert an eine positiv geladene Oxid-Oberfläche nach Wershaw <sup>[3]</sup>.

In diesen Aggregaten befindet sich der hydrophobe Teil im Innern, während die hydrophilen Gruppen – in der Regel Carboxylgruppen – aussen angeordnet sind. Dadurch weist das Äussere dieser Aggregate eine überwiegend negative Ladung auf, sodass sie sowohl mit entgegengesetzt geladenen Grenzflächen, wie z.B. einer positiv geladenen Oxid-Oberfläche, als auch mit Metallkationen wechselwirken können. Sind noch zusätzlich verbrückende Amino-  
gruppen vorhanden, so bilden diese Aggregate auch mit negativ geladenen Oberflächen, wie z.B. den Schichtsilikaten, Komplexe aus. Dem Modell von Wershaw kommt insofern eine Bedeutung zu, dass diese membranähnliche Struktur der Huminsäuren in natürlichen Systemen thermodynamisch stabil ist.

### 3.3 Schwermetalle als Schadstoffe

Jeder Boden enthält, entsprechend seinem Muttergestein, einen bestimmten natürlichen Gehalt an Schwermetallen. Die Verbreitung der Schwermetalle in der Erdkruste reicht von wenigen ppm (z.B. Cadmium, Molybdän) bis zu einigen Promillen (z.B. Mangan, Tellur). Bei der Verwitterung werden diese freigesetzt und sind dann teilweise für Pflanzen verfügbar. Im Gegensatz zu organischen Schadstoffen sind die Schwermetalle nicht abbaubar und können sich daher durch die biologischen Kreisläufe im Oberboden anreichern <sup>[11]</sup>.

Die Bodenbelastungen durch Schwermetalle können auf verschiedene Weise zustande kommen. Ein Grossteil der Stoffe kommt direkt aus der Luft (trockene Deposition) oder zusammen mit den Niederschlägen (nasse, feuchte Deposition). Bodenkontaminationen können diffus oder kleinräumig (punktförmig) sein. Bei diffusen Bodenkontaminationen liegen geringe Konzentrationen eines oder mehrerer bodengefährdender Stoffe vor. In der Regel sind Bodenkontaminationen diffus, wenn die Schadstoffe emittiert werden

- aus nicht-stationären Quellen (z.B. aus Kraftfahrzeugen),
- aus Quellen mit grosser Ausdehnung (z.B. Ausbringen von Stoffen in der Landwirtschaft) oder
- aus einer Vielzahl von Quellen (z.B. Emissionen aus Haushalten, Industrie).

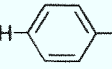
Bei kleinräumigen (punktförmigen) Bodenkontaminationen handelt es sich meist um grössere Schadstoffmengen in einem eng begrenzten Bereich (z.B. Altlasten).

Das Verhalten von Schadstoffen im Boden wird durch deren Eigenschaften wie chemische oder biologische Abbaubarkeit, Löslichkeit, Flüchtigkeit, Adsorbierbarkeit und ihrer Fähigkeit zur Komplexbildung bestimmt. Die ökologische Bedeutung von Schwermetallen in Böden wird vor allem durch deren löslichen Anteil bestimmt. Die Löslichkeit von Schwermetallionen wird durch Bodeneigenschaften und durch verschiedene stoffliche Komponenten der Böden (anorganische und organische Komplexbildner) beeinflusst. Eine mögliche Form der Immobilisation von Schwermetallionen in Böden ist die Fällung schwerlöslicher, definierter Verbindungen, z.B. als Schwermetallcarbonat oder –phosphat. Bei der Schwermetallfällung wird mit Erreichen des Löslichkeitsproduktes einer Verbindung jede weitere zugeführte Schwermetallmenge ausgefällt, sodass die Lösungskonzentration trotz steigender Gesamtgehalte solange gleich bleibt, wie ein Überschuss an fällend wirkenden Substanzen im Boden vorhanden ist. Die Kenntnis der Bindungsform von Schwermetallen ist damit für die Beurteilung ihrer potenziellen Toxizität von grosser Bedeutung. In der Regel bildet sich ein Verteilungsgleichgewicht zwischen der flüssigen und festen Phase aus, da viele Minerale (Tonminerale, Metalloxide) und die Huminstoffe geladene Oberflächen haben, an denen Metallionen austauschbar gebunden werden können. Bei hohen Humus- oder Tongehalten und hohen pH-Werten bleiben die Schwermetallionen stärker an der festen Matrix gebunden, wobei ein erhöhter pH-Wert dazu führt ist, dass einige Schwermetallionen zu einem grösseren Anteil als immobile Hydroxide oder Hydroxo-Komplexe vorliegen <sup>[1]</sup>.

### 3.4 Tenside

Tenside sind grenzflächenaktive Substanzen, die an Ober- und Grenzflächen Adsorptionsschichten bilden oder in Volumenphasen zu Mizellkolloiden oder lyotropen Mesophasen aggregieren können<sup>[12]</sup>. Den Tensidmolekülen ist gemeinsam, dass sie einen hydrophilen und einen hydrophoben Teil enthalten. Man unterscheidet, je nach Ladung der hydrophilen Baugruppe, zwischen anionischen, kationischen, amphoteren und nicht-ionischen Tensiden. Die hydrophoben Gruppen sind im Wesentlichen Alkylketten unterschiedlicher Länge. Einen Überblick der verschiedenen Tensidklassen gibt Tabelle 2:

**Tab. 2:** Übersicht der verschiedenen Tensid-Klassen<sup>[1]</sup>.

| Klasse       | Modell                                                                              | Beispiel                                                                                                                                                                                                                                     |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|              | hydrophob      hydrophil                                                            |                                                                                                                                                                                                                                              |
| anionisch    |    | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COO}^- \text{Na}^+$<br>$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5$<br>$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4$  $-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$ |
| kationisch   |  | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Cl}^-$                                                                                                                                                           |
| amphoter     |  | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3-(\text{CH}_2)_3-\text{COO}^-$                                                                                                                                          |
| nichtionisch |  | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_{10}-\text{OH}$                                                                                                                                               |

Tenside werden in zahlreichen Anwendungen eingesetzt (z.B. in Waschmitteln für Haushalt und Gewerbe)<sup>[13]–[17]</sup>. Sie gelangen anschliessend in die Kläranlagen und bei unvollständigem Abbau somit auch in die Umwelt. Im Boden können Tenside unterschiedliche Bodenparameter wie Wassergehalt, Sorptionsfähigkeit oder biologische Aktivität beeinflussen. Sie wirken sich auch auf die Mobilität von Schadstoffen im Boden aus, da sie durch Adsorption an der fest-flüssigen Grenzfläche zur Hydrophobierung der Mineraloberfläche führen können. Die Adsorption von Tensiden an fest-flüssigen Grenzflächen wird von vielen Faktoren bestimmt, wie z.B. dem Lösungsmitteltyp, den Oberflächeneigenschaften des Festkörpers, dem Tensidtyp und auch von Temperatur und pH-Wert des Systems. Rosen<sup>[18]</sup> klassifiziert die Adsorptionsmechanismen von ionischen und nicht-ionischen Tensiden wie folgt:

1. *Ionenaustausch*: Die adsorbierten Gegenionen der Oberfläche werden von Tensidmolekülen gleicher Ladung ersetzt.
2. *Ionenpaarbildung*: Adsorption von Tensidmolekülen aus der Lösung an freien Stellen der entgegengesetzt geladenen Oberfläche, die nicht durch Gegenionen besetzt sind.
3. *Wasserstoffbrückenbindung*: Adsorption erfolgt über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Adsorbens und Adsorbat.
4. *Adsorption durch „hydrophobe Bindung“*: Dieser Mechanismus wirkt, wenn die anziehenden Kräfte der Tensidmoleküle gross genug sind und es gestatten, dass die Tenside an der Festkörperoberfläche durch Aggregation ihrer Alkylketten adsorbieren.

Die starken Wechselwirkungskräfte zwischen hydrophilen Oberflächen und den hydrophilen Gruppen des Tensids sind elektrostatischer Natur, während die Wechselwirkungen zwischen hydrophoben Oberflächen und dem hydrophoben Teil des Tensids auf schwachen van-der-Waals-Kräften beruhen <sup>[19]–[24]</sup>.

### 3.5 Synthetische organische Polyelektrolyte

Wie Tenside bewirken auch anthropogene und natürliche Polyelektrolyte (Huminsäuren) an der Mineraloberfläche eine Veränderung der Adsorptionseigenschaften, was umweltrelevante Aspekte hat, aber in vielen wissenschaftlichen und technischen Bereichen eine wichtige Rolle spielt, wie z.B. bei der Flokkulation, Präzipitation, Papierherstellung und Ölrückgewinnung.

#### 3.5.1 Polyelektrolytadsorption an der fest-flüssigen Grenzfläche

Synthetische organische, anionische Polyelektrolyte sind langkettige Moleküle mit ionisierbaren Gruppen der Form  $[-CH_2-CH(X)-]_y$ , wobei  $X$  eine schwach saure Gruppe (z.B. die Carboxylgruppe) sein kann, wie in Abbildung 6 am Beispiel der Polymethacrylsäure (PMA) gezeigt ist:

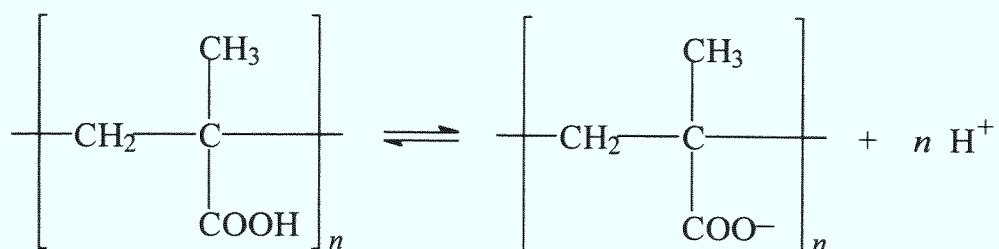


**Abb. 6:** Struktur der Polymethacrylsäure (PMA) bei niedrigem und hohem pH-Wert.

Generell lassen sich bei der Adsorption von Polymeren an Oberflächen drei Typen von Strukturen unterscheiden (s. Abbildung 7): Züge (*trains*), Schleifen (*loops*) und freie Enden (*tails*)<sup>[25]</sup>.

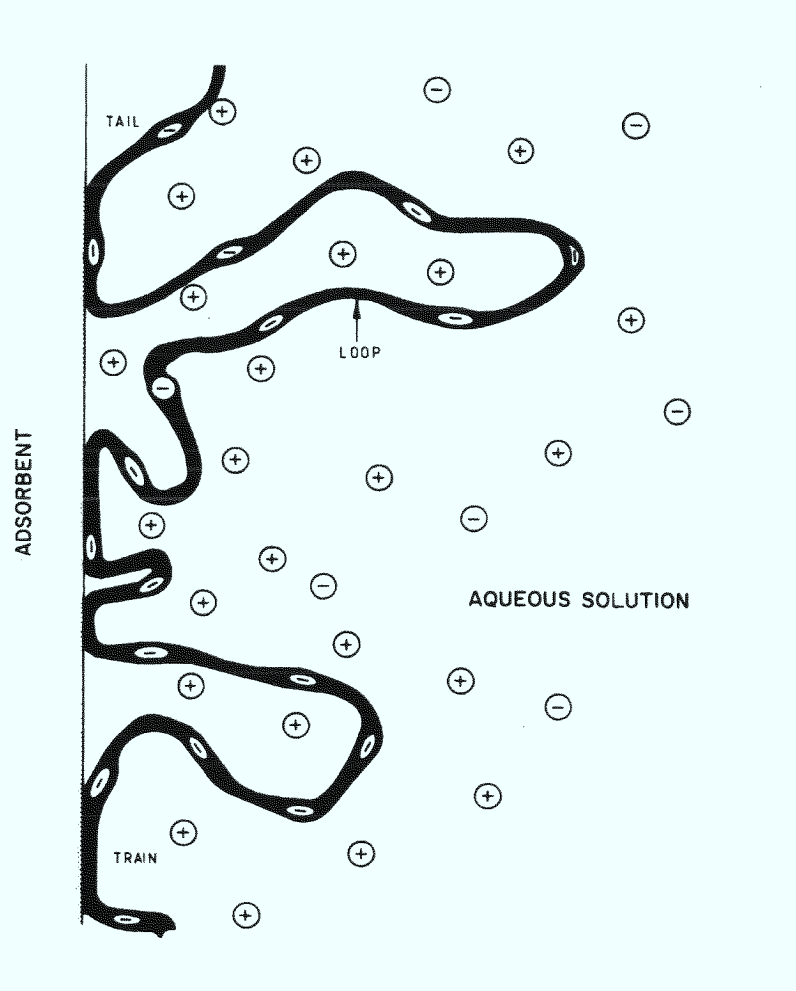


**Abb. 7:** Modell der Adsorption eines anionischen Polyelektrolyten aus einer wässrigen Elektrolytlösung an einer Festkörperoberfläche unter Ausbildung von Zügen (*trains*), Schleifen (*loops*) und freien Enden (*tails*)<sup>[25]</sup>.

Die Bindung eines Segmentes erhöht die Wahrscheinlichkeit eines benachbarten Abschnittes, ebenfalls an der Oberfläche zu adsorbieren. Diese kooperativen Effekte führen schliesslich zur Ausbildung der oben genannten Strukturen. Bei den hier untersuchten Goethit/PMA-Komplexen wird die Oxid-Oberfläche mit 50 % der maximal adsorbierbaren Menge an PMA belegt. An Hand der Adsorptionsisothermen von PMA an Goethit (Kapitel 6.1.2) lässt sich unter diesen Bedingungen eine flache Anordnung der PMA-Segmente unter Ausbildung von *trains* annehmen. Erst bei höheren PMA-Konzentrationen bzw. Belegungen der Goethit-Oberfläche bilden sich vermehrt *loops* und *tails* aus, die über hydrophobe Wechselwirkungen der Methylgruppen der PMA stabilisiert werden<sup>[26]</sup>.

Die Adsorption von geladenen Polyelektrolyten an festen Grenzflächen ist viel komplexer als die Adsorption von nicht-ionischen Polymeren, weil die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Polyelektrolyt und dem Adsorbens berücksichtigt werden müssen. Im allgemeinen können Polyelektrolyte – je nach den Bedingungen – sowohl an gegensätzlich geladenen als auch an gleichartig geladenen Grenzflächen adsorbieren. Im letzteren Fall ist ein Ligandenaustausch-Mechanismus anzunehmen. Unter Berücksichtigung der oben genannten Grenzfälle beobachtet man bei der Polyelektrolytadsorption die gleichen Adsorptionsisothermen, wie bei der Adsorption nicht-ionischer Polymere. Dieser Befund zeigt, dass die Polyelektrolytadsorption an geladenen Grenzflächen irreversibel ist, d.h. für eine spontane Desorption müssten eine Vielzahl von Segmenten gleichzeitig von der Grenzfläche gelöst werden, was nicht sehr wahrscheinlich ist <sup>[27],[28]</sup>.

### 3.6 Empirische Beschreibung von Sorptionsprozessen

Obwohl in dieser Arbeit nicht angewandt, soll hier wegen ihrer häufigen Verwendung die empirische Klassifizierung von Adsorptionsisothermen nach Giles <sup>[29]</sup> kurz vorgestellt werden. Demnach kann man die Adsorptionsisothermen in vier Hauptklassen (*S*-, *L*-, *H*- und *C*-Isothermen) zusammenfassen, wie in Abbildung 8 wiedergegeben:

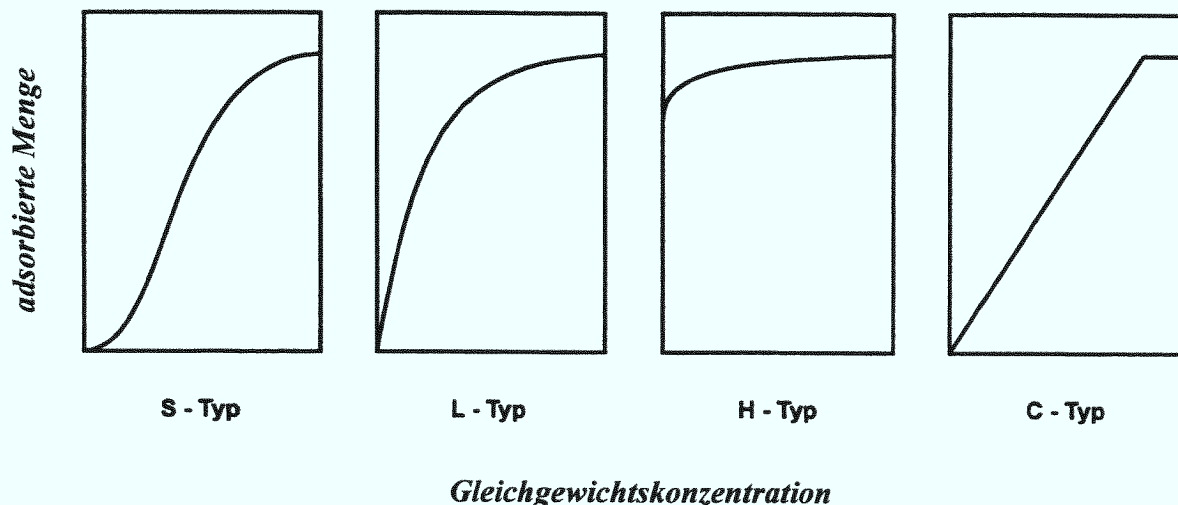


**Abb. 8:** Klassifizierung der Adsorptionsisothermen in *S*-, *L*-, *H*- und *C*-Typ <sup>[29]</sup>.

Die Adsorptionsisotherme des *S*-Typs wird nach anfänglich flachem Verlauf der Kurve über einen gewissen Bereich sehr steil und nimmt schliesslich einen Plateauwert an.

In diesem Fall kann man also annehmen, dass neu ankommende Moleküle entweder umso leichter einen Adsorptionsplatz finden bzw. umso fester gehalten werden, je mehr Moleküle schon adsorbiert sind. Dies ist nur dann verständlich, wenn zwischen den Molekülen eine laterale Wechselwirkung besteht. Man spricht daher auch von kooperativer Adsorption.

Adsorptionsisothermen des *L-Typs* haben die gleiche Form wie die Langmuir-Isothermen und lassen sich auch mit der Langmuir-Gleichung beschreiben. Die Isothermen vom L-Typ beginnen am Nullpunkt mit einer endlichen Steigung und gehen schliesslich in ein Plateau über. Dies entspricht einem Adsorptionsmechanismus, bei dem es mit zunehmender Belegung der Plätze an der Oberfläche zu einem Sättigungseffekt kommt und es für weitere an der Oberfläche neu ankommende Adsorptivmoleküle immer schwerer wird, noch einen Platz zu finden. Eine Erweiterung der Adsorptionsisothermen des Langmuir-Typs stellen stufenförmige Isothermen vom *L4-Typ* dar, die typisch für die Tensidadsorption sind.

Bei Isothermen des *H-Typs* handelt es sich um eine Variante des L-Typs, wobei der gelöste Stoff zum Adsorbens eine so hohe Affinität hat, dass er aus verdünnten Lösungen praktisch vollständig adsorbiert wird, sodass die Restkonzentration in der Lösung nur noch sehr gering ist. Der H-Typ wird bei der Polyelektrolytadsorption beobachtet, wobei ein Ionenaustausch am Adsorbens stattfindet und ein relativ lose gebundenes Ion durch ein anderes mit einer höheren Affinität zum Adsorbens ersetzt wird.

Adsorptionsisothermen vom *C-Typ* zeigen einen linearen Verlauf des Graphen. Daraus kann man schliessen, dass die Zahl der Plätze für die Adsorption konstant bleibt. Dies kann eintreten, wenn der gelöste Stoff eine höhere Affinität zum Adsorbens besitzt als das Lösungsmittel und wenn er ausserdem in das Adsorbens eindringen kann. Bei geeigneten Moleküldimensionen können die gelösten Moleküle dann in Regionen des Adsorbens eindringen, in die das Lösungsmittel noch nicht vorgedrungen ist <sup>[16]</sup>.

Diese empirische Beschreibung der Sorptionsprozesse kann allgemein auf viele Substanzklassen, wie Tenside, Polymere und eingeschränkt auch auf die Sorption von Metallkationen angewandt werden, sie ermöglicht jedoch keine quantitative Aussage. Daher wird in dieser Arbeit die Beschreibung der Sorptionsprozesse mit Hilfe eines Modells zur Struktur der elektrischen Doppelschicht bevorzugt. Diese geht von einem entsprechenden Grenzflächenmodell aus und generiert eine theoretische Isotherme als Funktion mehrerer Parameter, wie dem pH-Wert, der Ionenstärke und der Bindungskonstanten. Letztlich wird dieser Satz von Parametern auf die experimentellen Sorptionsdaten angewandt und angepasst, wie im nächsten Kapitel gezeigt werden soll.

## 4. Theorie

### 4.1 Gleichgewicht

#### 4.1.1 Grenzflächenmodelle <sup>[7],[8],[30]–[46]</sup>

Wie oben erwähnt, können Ladungs- und Sorptionsprozesse an der Grenzfläche Mineral/Elektrolytlösung mit Hilfe von Grenzflächenmodellen beschrieben werden. Diese berücksichtigen neben den elektrostatischen auch chemische Wechselwirkungen zwischen geladenen Grenzflächen und Ionen. Die in einer Elektrolytlösung suspendierten Oxid-Partikel können sowohl Protonierungs- und Deprotonierungsreaktionen als auch Komplexbildungsreaktionen mit Metallionen eingehen. Diese Prozesse induzieren eine elektrische Ladung an der Grenzfläche, die unter Ausbildung entgegengesetzt geladener Schichten von Gegenionen kompensiert wird. Die verschiedenen Modelle zur Beschreibung dieser Effekte beruhen auf diesem Elektroneutralitätsprinzip. Die wichtigsten Größen zur Beschreibung der elektrostatischen Wechselwirkungen sind das Potenzial  $\psi$ , die Flächenladungsdichte  $\sigma$  und die spezifische Kapazität  $C$ . Die Modelle unterscheiden sich in der Verteilung der Ionenspezies in den jeweiligen Schichten sowie in der Struktur und den möglichen Oberflächenreaktionen. Sie dienen zur Interpretation von Experimentalbefunden; ihre Methoden und Auswertungsverfahren sollen im Folgenden beschrieben werden.

##### 4.1.1.1 Das Dreiebenen-Modell TLM <sup>[8],[36],[41]–[43]</sup>

Das sogenannte Dreiebenen-Modell („Triple Layer Model“ *TLM*) ist das weitverbreitetste Modell zur Beschreibung der Ladungs- und Sorptionseigenschaften für amphotere Oxid/Elektrolyt-Grenzflächen in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Ionenstärke. Das TLM-Modell ist in der folgenden Abbildung 9 dargestellt.

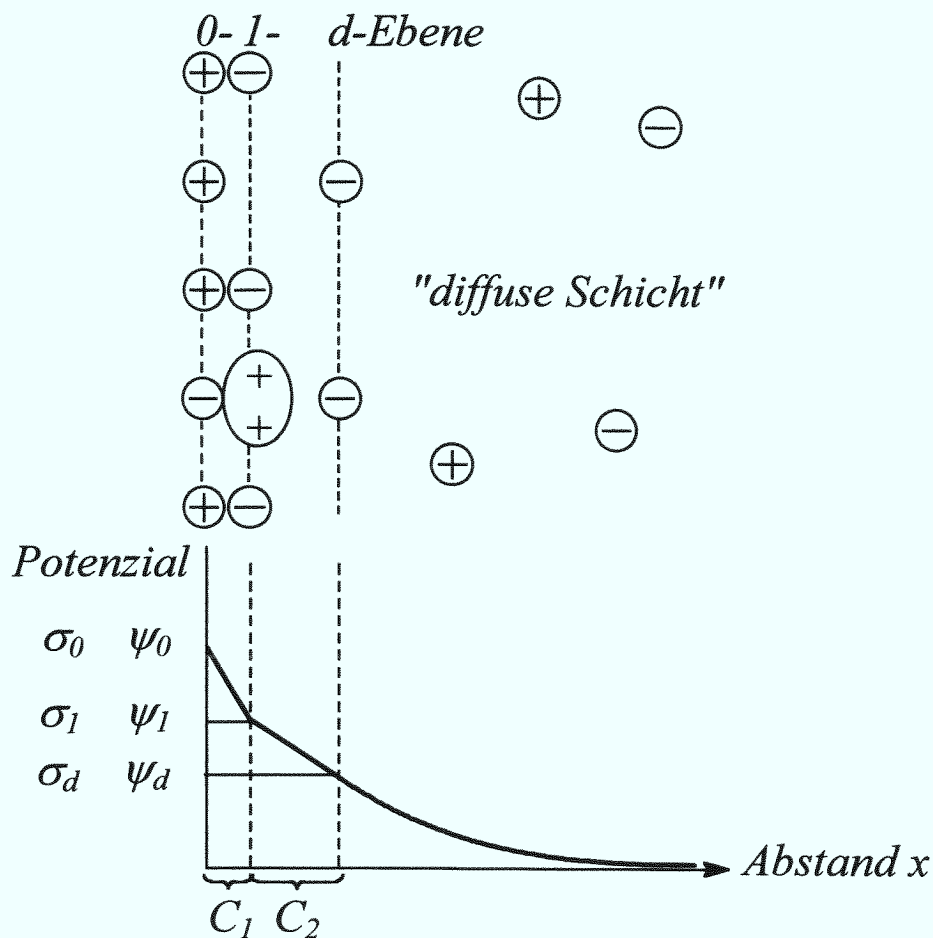


**Abb. 9:** Schematische Darstellung des Potenzialverlaufes im Dreiebenen-Modell (TLM).

Die funktionellen Gruppen der Oberfläche des Festkörpers sind in der 0-Ebene lokalisiert. In einem bestimmten Abstand  $x$  von der Oberfläche befindet sich die 1-Ebene, in der spezifisch Ionen des Grundlektrolyten oder Schwermetallionen sorbieren. In etwas grösserer Entfernung befindet sich die  $d$ -Ebene, die den Beginn der diffusen Schicht darstellt.

In den folgenden Beziehungen werden mit „(s)“ Spezies in der 0- bzw. 1-Ebene bezeichnet, die Spezies in der Lösungsphase sind durch „(aq)“ indiziert. Analog dazu beziehen sich Ausdrücke in geschweiften Klammern „{ }“ auf Konzentrationen von Oberflächenspezies mit der Einheit  $\text{mol/m}^2$ . Ausdrücke in eckigen Klammern „[ ]“ kennzeichnen Konzentrationen von Spezies in der Lösung mit der Einheit  $\text{mol/L}$ , d.h. wenn sie sich weit von der Oberfläche bei  $x \rightarrow \infty$  bzw.  $\psi(x) \cong 0$  befinden.

Spezies, die in der 0-Ebene an Oberflächengruppen sorbiert sind, werden im Folgenden mit SOX angedeutet, alle Spezies in der 1-Ebene dagegen sind wie folgt „...“ symbolisiert (z.B. SO...X).

Das TLM-Modell beruht auf folgenden Annahmen<sup>[8],[36]</sup>:

- ① Die feste Phase wird als eine planare Oberfläche unendlicher Ausdehnung mit protonierbaren oder deprotonierbaren, lokalisierten funktionellen Oberflächengruppen SOH (mit S = Fe-Zentrum) in der 0-Ebene angenommen. Es gelten folgende Reaktionen mit entsprechenden intrinsischen Gleichgewichtskonstanten:



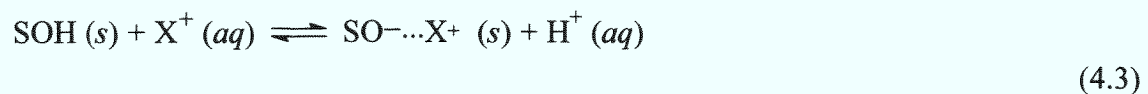
$$K_{a1,\text{int}} = \frac{\{\text{SOH}\} \cdot [\text{H}^+] \cdot f_1}{\{\text{SOH}_2^+\}} \exp\left(-\frac{ze\psi_0}{kT}\right)$$



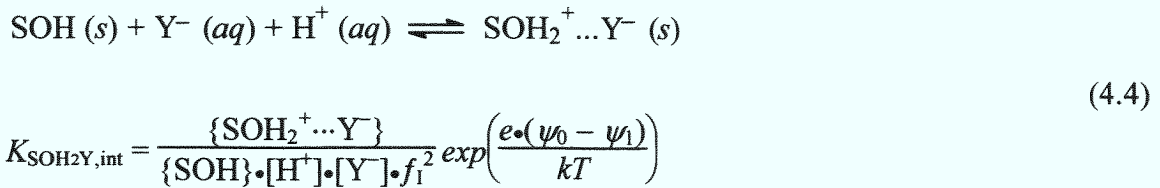
$$K_{a2,\text{int}} = \frac{\{\text{SO}^-\} \cdot [\text{H}^+] \cdot f_1}{\{\text{SOH}\}} \exp\left(-\frac{ze\psi_0}{kT}\right)$$

$f_1$  ist der nach Davies zu berechnende Aktivitätskoeffizient für einwertige Ionen in der wässrigen Lösung.

- ② Die in der wässrigen Phase bei  $x \geq d$  befindlichen Ionen werden als Punktladungen betrachtet. Diese Ionen können sowohl untereinander als auch mit der festen Oberfläche nur über Coulomb-Kräfte wechselwirken.
- ③ In der 1-Ebene, die sich in einem bestimmten Abstand von der festen Oberfläche befindet, werden die Elektrolytionen (z.B. Kation  $\text{X}^+ = \text{Na}^+$ , Anion  $\text{Y}^- = \text{NO}_3^-$ ) spezifisch gebunden:

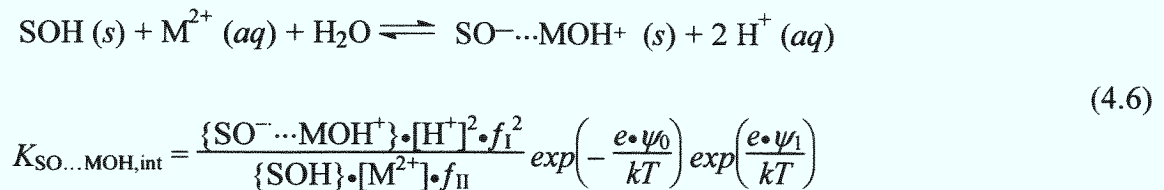
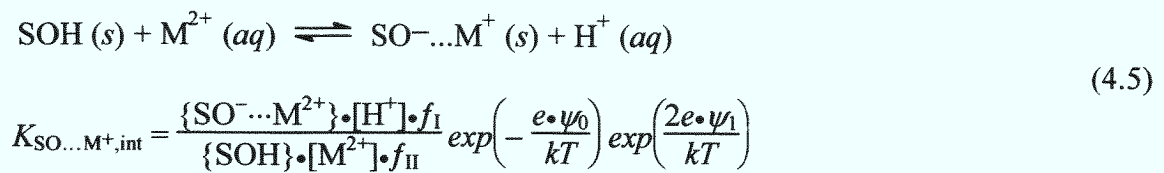


$$K_{\text{SOX},\text{int}} = \frac{\{\text{SO}^- \dots \text{X}^+\} \cdot [\text{H}^+] \cdot f_1}{\{\text{SOH}\} \cdot [\text{X}^+] \cdot f_1} \exp\left(-\frac{e \cdot (\psi_0 - \psi_1)}{kT}\right)$$



Die Grenzflächenspezies  $\{\text{SO}^- \dots \text{X}^+\}$  trägt mit  $-1$  zur Ladung in der  $\theta$ -Ebene und mit  $+1$  zur Ladung in der  $I$ -Ebene bei. Dagegen trägt die Spezies  $\{\text{SOH}_2^+ \dots \text{Y}^-\}$  mit  $+1$  zur Ladung in der  $\theta$ -Ebene und mit  $-1$  zur Ladung in der  $I$ -Ebene bei.

- ④ Die zweiwertigen Schwermetallionen  $\text{M}^{2+}$  (solvatisiertes Metallkation z.B.  $\text{M} = \text{Pb}, \text{Cd}$ ) sowie die Hydroxo-Ionen  $\text{MOH}^+$  können in der  $\theta$ - oder  $I$ -Ebene sorbiert sein. Zur Übersichtlichkeit ist hier zunächst nur der letztere Fall beschrieben. Die allgemeine Definition ist weiter unten angeführt [s. Gl. (4.30)]. Es gilt:



$f_{\text{II}}$  ist der nach Davies zu berechnende Aktivitätskoeffizient für zweiwertige Ionen in der wässrigen Phase.

Schliesslich gilt das Hydrolysegleichgewicht mit dem entsprechenden Ionenprodukt des Wassers:



Ferner müssen die Bilanzgleichungen der Schwermetallionen,

$$[M^{2+}]_0 - [M^{2+}] - [MOH^+] - (\{SO^- \cdots M^{2+}\} - \{SO^- \cdots MOH^+\}) \cdot A_s \cdot E_w = 0 \quad (4.8)$$

die Oberflächengruppen des Oxids,

$$\begin{aligned} \{SOH\}_0 - \{SOH\} - \{SOH_2^+\} - \{SO^-\} - \{SO^- \cdots X^+\} - \{SOH_2^+ \cdots Y^-\} \\ - \{SO^- \cdots M^{2+}\} - \{SO^- \cdots MOH^+\} = 0 \end{aligned} \quad (4.9)$$

sowie die Ladungsbilanz des Systems,

$$\begin{aligned} [H^+] - [OH^-] + [X^+] - [Y^-] + 2 [M^{2+}] + [MOH^+] \\ + (\{SOH_2^+\} - \{SO^-\} + \{SO^- \cdots M^{2+}\}) \cdot A_s \cdot E_w = 0 \end{aligned} \quad (4.10)$$

berücksichtigt werden. In den Gleichungen (4.8) bis (4.10) sind  $[M^{2+}]_0$  die Einwaagekonzentration an Schwermetallionen,  $\{SOH\}_0$  die Konzentration an Oberflächengruppen des Oxids sowie  $A_s$  die spezifische Oberfläche (in  $m^2/g$ ) und  $E_w$  die Konzentration der Suspension (in  $g/L$ ).

- ⑤ Die Schicht zwischen der  $\theta$ - und der  $I$ -Ebene ist ladungsfrei, d.h. diese beiden Ebenen stellen einen Plattenkondensator der Kapazität  $C_1$  dar:

$$C_1 = \frac{\sigma_0}{\psi_0 - \psi_1} \quad (4.11)$$

mit der Nettoladung  $\sigma_0$  der  $\theta$ -Ebene und der Potenzialdifferenz ( $\psi_0 - \psi_1$ ) zwischen der  $\theta$ - und  $I$ -Ebene. Somit fällt das Potenzial zwischen diesen Ebenen linear ab (s. Abb. 9). Die Nettoladung  $\sigma_0$  wird durch folgende Spezies bestimmt:

$$\begin{aligned} \sigma_0 = (\{SOH_2^+\} - \{SO^-\} - \{SO^- \cdots X^+\} + \{SOH_2^+ \cdots Y^-\} \\ - \{SO^- \cdots M^{2+}\} - \{SO^- \cdots MOH^+\}) \cdot F \end{aligned} \quad (4.12)$$

mit der Faraday-Konstante  $F$  (in  $C/mol$ ).

- ⑥ Alle nicht-spezifisch gebundenen Ionen können sich nur bis zur  $d$ -Ebene, die den Beginn der diffusen Schicht darstellt, an die Grenzfläche annähern, d.h. zwischen der  $l$ - und der  $d$ -Ebene befindet sich eine weitere ladungsfreie Schicht, sodass auch hier das Potenzial wie in einem Plattenkondensator linear abfällt. Es gilt analog zu Gl. (4.11) für die Kapazität  $C_2$  folgende Beziehung:

$$C_2 = \frac{\sigma_0 + \sigma_1}{\psi_1 - \psi_d} \quad (4.13)$$

mit der Potenzialdifferenz  $(\psi_1 - \psi_d)$  zwischen der  $l$ - und  $d$ -Ebene und der Nettoladung  $\sigma_1$  der  $l$ -Ebene. Es gilt:

$$\sigma_1 = (\{SO^- \cdots X^+\} - \{SOH_2^+ \cdots Y^-\} + 2 \{SO^- \cdots M^{2+}\} + \{SO^- \cdots MOH^+\}) \cdot F \quad (4.14)$$

bzw.

$$C_2 = \frac{(\{SOH_2^+\} - \{SO^-\} + \{SO^- \cdots M^{2+}\}) \cdot F}{\psi_1 - \psi_d} = - \frac{\sigma_d}{\psi_1 - \psi_d}$$

d.h. zu  $\sigma_1$  tragen nur die Ionen in der  $l$ -Ebene bei.

- ⑦ Jenseits der  $d$ -Ebene ( $x \geq d$ ) ist die Ladungsverteilung entsprechend der Gouy-Chapman Theorie diffus und es gilt die Elektroneutralitätsbedingung:

$$\sigma_0 + \sigma_1 = - \sigma_d \quad (4.15)$$

Die Grundlage der Berechnung des Potenzialverlaufes in der diffusen Schicht ist die Poisson-Gleichung, die den Zusammenhang zwischen der Raumladungsdichte  $\rho$  und dem Potenzial  $\psi$  gibt:

$$\nabla^2 \psi = \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} = - \frac{\rho(x)}{\varepsilon} \quad (4.16)$$

mit

- $\psi(x)$  = Potenzialverlauf normal zur festen Oberfläche (in  $x$ -Richtung)
- $\nabla^2$  = Laplace-Operator (für  $x$ -Koordinate)
- $\rho(x)$  = Raumladungsdichte in  $x$ -Richtung
- $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$  = Dielektrizitätskonstante des Mediums
- $\varepsilon_0$  = Dielektrizitätskonstante im Vakuum
- $\varepsilon_r$  = relative Dielektrizitätskonstante

Die Raumladungsdichte wird durch Summation über alle Ionen  $i$  bestimmt:

$$\rho(x) = e \cdot \sum_i z_i \cdot N_i(x) \quad (4.17)$$

Für die lokale Konzentration  $N_i(x)$  der Ionen  $i$  wird näherungsweise eine Boltzmann-Verteilung angesetzt:

$$N_i(x) = N_{i,0} \cdot \exp\left(-\frac{z_i \cdot e \cdot \psi(x)}{kT}\right) \quad (4.18)$$

mit

- $N_i(x)$  = Konzentration der Ionen  $i$  an der Stelle  $x$
- $N_{i,0}$  = Konzentration der Ionen  $i$  in der Lösungsphase (bei  $\psi = 0$ )
- $z_i$  = Ladung der Ionen  $i$
- $e$  = Elementarladung
- $k$  = Boltzmann-Konstante
- $T$  = Temperatur

Gouy und Chapman haben für einen symmetrischen 1:1-Elektrolyten mit  $z_1 = 1$  und  $z_2 = -1$  und  $N_{+,0} = N_{-,0} = N_0$  durch Kombination der Gleichungen (4.17) und (4.18) folgende Beziehung erhalten:

$$\rho(x) = e \cdot N_0 \cdot \left\{ \exp\left(-\frac{z \cdot e \cdot \psi(x)}{kT}\right) - \exp\left(\frac{z \cdot e \cdot \psi(x)}{kT}\right) \right\} \quad (4.19)$$

Die Kombination der Gl. (4.16) und (4.19) liefert die Poisson-Boltzmann Gleichung:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{eN_0}{\varepsilon} \cdot \left\{ \exp\left(-\frac{z \cdot e \cdot \psi(x)}{kT}\right) - \exp\left(\frac{z \cdot e \cdot \psi(x)}{kT}\right) \right\} \quad (4.20)$$

Aus der Beziehung (4.20) folgt mit  $(-2 \sinh y(x)) = \exp y(x) - \exp(-y(x))$  und  $y(x) = (ze\psi(x)/kT)$ :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{2eN_0}{\varepsilon} \cdot \sinh\left(\frac{z \cdot e \cdot \psi(x)}{kT}\right) \quad (4.21)$$

Mit der mathematischen Identität

$$d\left(\frac{d\psi}{dx}\right) = \frac{d^2\psi}{dx^2} dx ; \quad d\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 = 2\left(\frac{d^2\psi}{dx^2}\right) \cdot d\psi \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{d^2\psi}{dx^2}\right) = \frac{1}{2} \cdot \frac{d\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2}{d\psi}$$

sowie den Randbedingungen

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{x \rightarrow d\text{-Ebene}} = -\frac{(\sigma_0 + \sigma_1)}{\varepsilon} = \frac{\sigma_d}{\varepsilon} \quad (4.22)$$

und

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{x \rightarrow \infty} = 0 \quad (4.23)$$

erhält man nach Integration als Lösung (Herleitung s. Anhang 9):

$$\frac{\tanh\left(\frac{ze\psi(x)}{4kT}\right)}{\tanh\left(\frac{ze\psi_d}{4kT}\right)} = \exp(-\kappa \cdot x) \quad (4.24),$$

wobei  $\psi_d$  das Potenzial am Ansatz der diffusen Schicht bei  $x = d$  ist.

Die Debye-Länge  $\kappa$  ist dabei durch Gleichung (4.25) beschrieben:

$$\kappa = \sqrt{\frac{2 N_A e^2}{\epsilon k T}} \cdot \sqrt{I} \quad (4.25)$$

mit der Avogadro-Konstante  $N_A$  und der Ionenstärke  $I$

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_i c_i \cdot z_i^2 \quad \text{mit} \quad c_i = \text{Konzentration der Ionen } i.$$

Der Kehrwert von  $\kappa$  hat die Dimension eines Abstandes und kann als Mass für die Dicke der diffusen Schicht gedeutet werden. Sie ist dem Kehrwert der Wurzel der Ionenstärke der Lösung proportional, d.h. sie wird mit zunehmender Ionenstärke kleiner.

Die Gesamtladungsdichte  $\sigma_d$  der diffusen Schicht ist:

$$\sigma_d = -\sqrt{8\pi\epsilon k N_A T} \cdot \sqrt{I} \cdot \sinh\left(\frac{ze\psi_d}{2kT}\right) \quad (4.26)$$

Für kleine Potenziale, d.h.  $(ze\psi_d/4kT) \leq 0.5$ , gilt näherungsweise  $\tanh(ze\psi(x)/4kT) \approx (ze\psi(x)/4kT)$  und Gleichung (4.24) geht über in

$$\psi(x) \approx \psi_d \cdot \exp(-\kappa \cdot x) \quad (4.27)$$

Für einen symmetrischen Elektrolyten lässt sich mit Gleichung (4.27) die Ladungsdichte bis  $\psi_d \leq 50$  mV gut abschätzen.

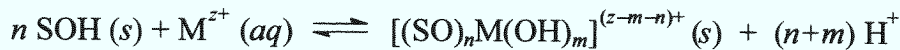
Unter der Annahme, dass die in den Gleichungen (4.1) bis (4.6) definierten Gleichgewichtskonstanten bekannt sind, kann das 16-dimensionale, nicht-lineare, inhomogene Gleichungssystem [Gl. (4.1) bis (4.15) sowie Gl. (4.26)] numerisch gelöst werden. Wie im Ergebnisteil (Kapitel 6) gezeigt wird, lassen sich die Gleichgewichtskonstanten an experimentelle Daten, wie z.B. Ladungs-pH-Kurven und Sorptionsisothermen bei verschiedenen Ionenstärken, anpassen. Dabei ist folgende Eigenschaft des Gleichungssystems für die Auswertung experimenteller Ladungs-pH-Kurven von Bedeutung.

Wenn in Abwesenheit von spezifisch gebundenen Schwermetallionen gleich viele kationische wie anionische Spezies ( $\{\text{SOH}_2^+\} - \{\text{SO}^-\} - \{\text{SO}^- \cdots \text{X}^+\} + \{\text{SOH}_2^+ \cdots \text{Y}^-\} = 0$  an der Grenzfläche existieren, so ist das Potenzial  $\psi_0 = 0$ . An diesem Punkt hat die Ionenstärke keinen Einfluss auf die Flächenladungsdichte [Gl. (4.12)], und es gilt  $\sigma_0 = 0$ . D.h. die bei verschiedenen Ionenstärken aufgenommenen Ladungs-pH-Kurven schneiden sich in einem Punkt, der als Ladungsnullpunkt *pzc* (*point of zero charge*) bezeichnet wird. In Abwesenheit von mehrwertigen Metallkationen gilt für den *pzc*:

$$pzc = \frac{1}{2} \cdot (pK_{a1,int} + pK_{a2,int} - pK_{Na^+,int} - pK_{NO_3^-,int}) \quad (4.28)$$

Die Bestimmung dieses Punktes ist daher ein wertvolles Hilfsmittel bei der Anpassung der Gleichgewichtskonstanten.

Neben den Protonierungs- und Deprotonierungsreaktionen sowie der Gegenionenbindung in den Gleichungen (4.1) bis (4.4), lässt sich die spezifische Bindung der Metallionen, die in der obigen Betrachtung zur Übersichtlichkeit nur als Komplexierung in der *I*-Ebene angenommen wurde [Gleichungen (4.5) und (4.6)], durch folgende Beziehung verallgemeinern und diskutieren:



Der entsprechende konditionelle Gleichgewichtsquotient lautet:

$$Q_M = \frac{\{[(\text{SO})_n M(\text{OH})_m]^{(z-m-n)+}\} \cdot [H^+]^{(n+m)}}{\{\text{SOH}\}^n \cdot [M^{z+}]} \cdot \frac{f_I^{(n+m)}}{f_{II}} \quad (4.29)$$

Für die intrinsische Konstante erhält man:

$$K_{M,int} = Q_M \cdot \frac{f_I^{(n+m)}}{f_{II}} \cdot \exp\left(-\frac{e \cdot \psi_0}{kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{e \cdot \psi_x}{kT}\right) \cdot \exp\left(\frac{ze \cdot \psi_x}{kT}\right) \quad \text{mit } x = 0; 1; z = 2 \quad (4.30)$$

mit

$n$  = Zahl der  $\{\text{SO}^-\}$ -Oberflächengruppen, welche die Metallionen  $M^{z+}$  komplexieren können ( $n = 1; 2$ ).

$m$  = Zahl der am Metallion koordinierten OH-Gruppen ( $0 \leq m \leq 1$ ).

$x$  = Ebene, in der das Metallion bindet, d.h. 0- ( $x = 0$ ) oder *I*-Ebene ( $x = 1$ ).

$z$  = Ladung des Metallions ( $z = 2$ ).

Es können z.B. einzelne Fälle betrachtet werden:

- $x = 0, m = 0, n = 1$  gilt, wenn die Metallspezies M in der 0-Ebene als inner-sphärischer Komplex ( $\{SOM\}^+$ ) bindet.
- $x = 1, m = 1, n = 1$  gilt, wenn die Metallspezies M in der 1-Ebene hydrolysiert und als Hydroxo-Komplex ( $\{SO^-\cdots MOH^+\}$ ) bindet.

Bei inner-sphärischen Komplexen binden die Spezies an der Oberfläche und erfahren das Oberflächenpotenzial  $\psi_0$ . Es herrschen kovalente Wechselwirkungen. Hydroxo-Komplexe sind dagegen durch eine Wasserschicht von der Oberfläche getrennt und in der 1-Ebene fixiert. Sie werden somit durch das Potenzial  $\psi_1$  beeinflusst und ihre Bildung ist vorwiegend durch elektrostatische Kräfte bestimmt.

Zur Auswertung des Ladungsverhaltens und der Metallionenkomplexierung geht man zweckmässigerweise folgendermassen vor:

1. Man bestimmt die Oberflächenladung  $\sigma_0$  als Funktion des pH-Wertes bei verschiedenen Ionenstärken  $I$ , wobei sich die Ladungskurven im Ladungsnullpunkt  $pzc$  schneiden.
2. Die Gleichgewichtskonstanten  $K_{a1,int}$ ,  $K_{a2,int}$ ,  $K_{SOX,int}$ ,  $K_{SOH_2Y,int}$  sowie die Kapazität  $C_1$  werden an diese Kurven durch ein nicht-lineares „*least square fit*“-Verfahren angepasst, wobei die Kapazität  $C_2$  willkürlich festgelegt wird (s. unten).
3. Man bestimmt die gebundene Menge an Metallionen bei einer oder mehreren Ionenstärken als Funktion des pH-Wertes (pH-abhängige Sorptionsisothermen).
4. Im nächsten Schritt findet an diese Kurven eine simultane Anpassung der Konstanten  $K_{SOM^+}$  und  $K_{SOMOH}$  unter Beibehaltung der vorher bestimmten Parameter  $K_{a1,int}$ ,  $K_{a2,int}$ ,  $K_{SOX,int}$ ,  $K_{SOH_2Y,int}$ ,  $C_1$  und  $C_2$  statt.
5. Man variiert die möglichen Bindungsformen bezüglich der verschiedenen Bindungsorte (0-Ebene, 1-Ebene) und wählt diejenige Lösung, welche die kleinste Summe der Abweichungsquadrate  $\chi^2$  ergibt.

Neben dem grossen Vorteil, dass im TLM der erhaltene Satz von Anpassungsparametern eine sehr gute Übereinstimmung der berechneten Werte mit den experimentellen Daten ergibt, hat das TLM-Modell aber auch folgende Nachteile:

- ① Zur Anpassung werden insgesamt sechs Parameter benötigt, wodurch das Modell komplexer wird.
- ② Den nicht-spezifisch gebundenen Ionen ist es nur erlaubt, bis zur  $d$ -Ebene zu diffundieren, obwohl die Kapazität  $C_2$  im TLM üblicherweise auf einen niedrigen Wert von  $0,2 \text{ F/m}^2$  festgesetzt wird, was einer Dicke der Schicht zwischen der  $l$ - und  $d$ -Ebene von ungefähr  $4,0 \text{ nm}$  entspricht, die kein Hindernis für das Eindringen von Ionen darstellen sollte.
- ③ Die Kapazität  $C_2$  kann über einen weiten Bereich variiert werden, ohne dass sie einen Einfluss auf die Anpassung hat.
- ④ Die Auswertungen mit dem TLM-Modell beruhen auf der Näherung, dass die Parameter  $K_{a1,int}$ ,  $K_{a2,int}$ ,  $K_{SOX,int}$ ,  $K_{SOH2Y,int}$ ,  $C_1$  und  $C_2$  von der Sorption der Schwermetallionen unbeeinflusst sind, was nur für kleine Metallionenkonzentrationen zutrifft. Diese Mängel werden durch eine neue Auswertungsmethode nach Kallay, die im nächsten Kapitel ausführlich diskutiert wird, umgangen. Sie basiert auf dem TLM-Modell mit der Annahme, dass die  $l$ - und die  $d$ -Ebene zusammenfallen, berücksichtigt aber als zusätzlich experimentell zugänglichen Parameter das  $\zeta$ -Potenzial in der Scherebene bei niedrigen Ionenstärken.

#### 4.1.1.2 Modifiziertes DLM-Modell und Auswertungsmethode nach Kallay <sup>[44]–[47]</sup>

Der grosse theoretische Nachteil des TLM-Modells ist die Annahme einer ladungsfreien Schicht zwischen der  $l$ - und der  $d$ -Ebene. In der folgenden Auswertungsmethode, das von *Kallay et al.* <sup>[44]</sup> an der Universität von Zagreb entwickelt wurde, wird dieser Nachteil eliminiert. Das Modell beschreibt die Adsorption von Metallspezies an der Grenzfläche fest-flüssig, indem Daten aus Adsorptionsmessungen mit entsprechenden Daten der elektrokinetischen Untersuchungen (s. Kapitel 5.5.2) miteinander kombiniert und zur Auswertung herangezogen werden, wie in den folgenden Seiten ausgeführt wird. In Abbildung 10 ist der Potenzialverlauf im Kallay-Modell dargestellt <sup>[44]</sup>, welches in diesem Sinne identisch mit dem Doppelschicht-Modell nach Stern ist:

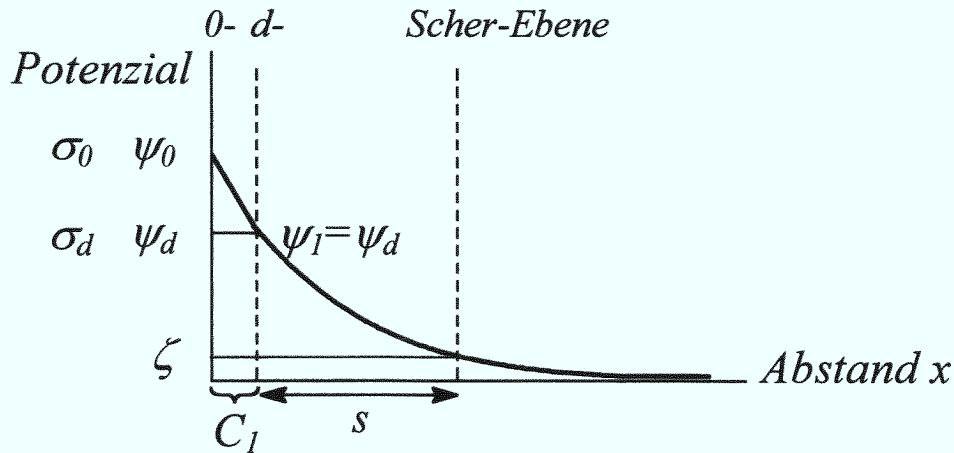


**Abb. 10:** Schematische Darstellung des Potenzialverlaufes im Kallay-Modell <sup>[44]</sup>.

Dem Modell liegen folgende Annahmen zugrunde:

- ① Im Gegensatz zum TLM fallen hier die *l*- und die *d*-Ebene zusammen, sodass  $\psi_l = \psi_d$  ist, d.h. die Ionen können nur bis zur *l*-Ebene diffundieren und dort spezifisch sorbiert werden.
- ② Dies führt dazu, dass sich die Scherebene, charakterisiert durch das  $\zeta$ -Potenzial, in einem Abstand *s* von Beginn der diffusen Schicht befindet.
- ③ Das Modell gilt unter der Annahme, dass die spezifische Adsorption der Ionen des Grundelektrolyten (z.B.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) in der *l*-Ebene vernachlässigt werden kann, d.h. es ist nur für niedrige Ionenstärken gültig.
- ④ Die Schwermetallionen können entweder in der *0*- oder in der *l*-Ebene spezifisch sorbiert sein.

Der Auswertungsprozess bei diesem Modell beinhaltet folgende Schritte <sup>[45],[46]</sup>:

$$\begin{array}{ccccccc}
 \psi_\zeta & \xrightarrow[\text{Gouy-Chapman}]{x = 10-20 \text{ \AA}} & \psi_d & \xrightarrow[\text{Gouy-Chapman}]{} & \sigma_d & \xrightarrow[(3)]{(2\{SO...M\} + \{SO...MOH\})F} & \sigma_0 \xrightarrow[(4)]{C_1} \psi_0 \\
 (1) & & (2) & & (3) & & (4)
 \end{array}$$

Zu (1): Das Potenzial  $\psi_d$  in der *d*-Ebene wird über das gemessene  $\zeta$ -Potenzial und dem Abstand *s* der Scherebene von Beginn der diffusen Schicht bestimmt. *s* ist in früheren Untersuchungen zur Sorption von Salicylsäure an Eisenoxiden zu 15 Å bestimmt worden <sup>[47]</sup>. Es gilt die Gouy-Chapman-Gleichung:

$$\psi_1 = \psi_d = \frac{2 kT}{ze} \cdot \ln \left[ \frac{\exp(-\kappa s) + \tanh(e \cdot \psi_\zeta / 4 kT)}{\exp(-\kappa s) - \tanh(e \cdot \psi_\zeta / 4 kT)} \right] \quad (4.31)$$

mit

$s$  = Abstand der Scherebene vom Beginn der diffusen Schicht

$$\kappa = \text{Debye-Länge} = \sqrt{\frac{2 z^2 e^2 N_A I}{\varepsilon kT}}$$

$\psi_\zeta$  = Zeta-Potenzial (s. Kapitel 5)

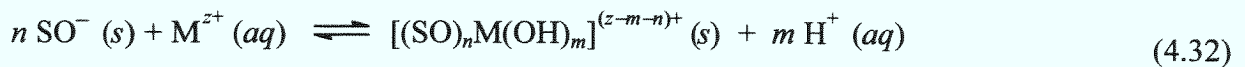
$\varepsilon$  = Dielektrizitätskonstante des Mediums

Zu (2): In diesem Schritt lässt sich aus  $\psi_d$  die Ladungsdichte  $\sigma_d$  der diffusen Schicht nach Gl. (4.26) ableiten, sodass die  $d$ -Ebene nun vollständig bestimmt ist. Unter der Annahme, dass keine Gegenionenbindung stattfindet, also  $[\text{SO}^- \cdots \text{X}^+] = [\text{SOH}_2^+ \cdots \text{Y}^-] = 0$  und  $C_2 \rightarrow \infty$  gilt, sind somit das TLM- und das DLM-Modell identisch.

Zu (3): Bei kleinen Ionenstärken kann man die Gegenionenbindung vernachlässigen. Die sorbierten Schwermetallionen tragen mit  $(2 \{ \text{SO}^- \cdots \text{M}^{2+} \} + \{ \text{SO}^- \cdots \text{MOH}^+ \}) \cdot F$  zur Grenzflächenladung bei, die durch die diffuse Raumladung für  $x \geq d$  ausgeglichen wird:

$$\sigma_0 + (2 \{ \text{SO}^- \cdots \text{M}^{2+} \} + \{ \text{SO}^- \cdots \text{MOH}^+ \}) \cdot F + \sigma_d = 0 \quad ,$$

wobei die Oberflächenladungsdichte  $\sigma_0$  durch Gleichung (4.12) definiert ist, sodass  $\sigma_d = - (\{ \text{SOH}_2^+ \} - \{ \text{SO}^- \} + \{ \text{SO}^- \cdots \text{M}^{2+} \}) \cdot F$  folgt. Analog Gleichung (4.30) lässt sich die allgemeine Beziehung aufstellen:



mit

$$'K_M = \frac{\{((\text{SO})_n \text{M}(\text{OH})_m)^{(z-m-n)+}\} \cdot [\text{H}^+]^m \cdot f_I^m}{\{ \text{SO}^- \}^n \cdot [\text{M}^{z+}] \cdot f_{II}} \quad (4.33)$$

bzw. als intrinsische Konstante

$$'K_{M,int} = K_M \cdot \frac{f_I^m}{f_{II}} \cdot \exp\left(-\frac{e \cdot \psi_x}{kT}\right) \cdot \exp\left(\frac{ze \cdot \psi_x}{kT}\right) \quad \text{mit} \quad x = 0 ; 1 ; z = 2 \quad (4.34)$$

$n$  ist der stöchiometrische Koeffizient der negativ geladenen Oberflächengruppen  $\{SO^-\}$ , die eine Komplexbildung eingehen können. Der Anteil der gebundenen Metallspezies an der Oberflächenladung ist also:

$$(z - m - n) \cdot \{((SO)_n M(OH)_m)^{(z-m-n)+}\} \cdot F \quad (4.35)$$

Zu (4): Das Oberflächenpotenzial  $\psi_0$  ergibt sich für geeignete Werte der Kapazität  $C_1$  der Helmholtz-Schicht zwischen der 0- und 1-Ebene der Metallbindung:

$$C_1 = \frac{\sigma_0}{\psi_0 - \psi_d} \quad (4.36)$$

Das System ist mit der Berechnung der Oberflächenkonzentration  $\{SO^-\}$  in Gleichung (4.33) vollständig beschrieben. Durch Kombination der Gleichungen (4.1), (4.2), (4.33) und (4.36) wird folgende Beziehung erhalten <sup>[45],[46]</sup>:

$$\{SO^-\} = \frac{-\frac{\sigma_d}{F} - (z - n) \cdot \{((SO)_n M(OH)_m)^{(z-m-n)+}\}}{(K_{a1,int} \cdot K_{a2,int})^{-1} \cdot \exp(-2ze\psi_0/kT) \cdot [H^+]^2 - 1} \quad (4.37)$$

$\{((SO)_n M(OH)_m)^{(z-m-n)+}\}$  stellt die experimentell bestimmte Oberflächenkonzentration der adsorbierten Metallspezies dar. Unter Variation der Kapazität  $C_1$  [Gleichung (4.36)], der intrinsischen Gleichgewichtskonstante  $'K_{M,int}$  [Gleichung (4.34)] sowie  $m$  und  $n$  werden die experimentellen Daten aus den pH-abhängigen Sorptionsisothermen und  $\zeta$ -Potenzialmessungen unter der Zuhilfenahme der folgenden fünf Kriterien angepasst:

1.  $K_{a1,int} \cdot K_{a2,int} = 10^{-2pzc}$  (s. Gleichung 4.28).
2. Im gesamten pH-Bereich muss der Wert für  $\{SO^-\}$  positiv sein. Andernfalls muss der angenommene Bindungsmechanismus korrigiert werden.

3. Die Kapazität  $C_1$  muss so gewählt werden, dass die Bedingung  $\left| d\psi_0/dpH \right| \leq \frac{\ln 10 RT}{F}$  erfüllt ist.
4. Die für jeden Messpunkt berechnete Konstante  $'K_{M,int}$  muss statistisch um einen Mittelwert streuen, d.h. es darf kein pH-abhängiger Trend zu beobachten sein.
5. Die Summe der Abweichungsquadrate  $\chi^2 = \sum ('K_{M,i} - \overline{'K_M})$  muss ein Minimum ergeben.

Der oben beschriebene Auswertungsprozess wird für alle an der Komplexierung möglichen Metallspezies (z.B.  $M^{2+}$ ,  $MOH^+$ ) durchgeführt. Werden diese Kriterien nur bei Annahme der Bindung einer Spezies erfüllt, dann ist davon auszugehen, dass diese bevorzugt am Oxid binden wird. In der folgenden Tabelle 3 sind zusammenfassend die Vor- und Nachteile der oben beschriebenen Grenzflächenmodelle gegenübergestellt:

**Tab. 3:** Vor- und Nachteile der Grenzflächenmodelle TLM und DLM.

| Modell                 | Vorteile                                                                                                                                                                                                                    | Nachteile                                                                                                                                                                      |
|------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <i>TLM</i>             | Als 2 pK-Modell berücksichtigt es die Gleichgewichtskonstanten der Protonierung bzw. Deprotonierung. Der Satz von Fit-Parametern ergibt eine sehr gute Übereinstimmung der berechneten Werte mit den experimentellen Daten. | Es werden zur Anpassung der Daten 6 Parameter berücksichtigt, wodurch das Modell komplexer wird. Zudem müssen zur praxisnahen Modellierung zahlreiche Annahmen gemacht werden. |
| <i>DLM</i><br>(Kallay) | Das $\zeta$ -Potenzial als weiterer experimentell zugänglicher Parameter erhöht die Praxisnähe des Modells.                                                                                                                 | Da bei diesem Modell die Gegenionenbindung vernachlässigt wird, ist es nur bei niedrigen Ionenstärken gültig.                                                                  |

## 4.2 Kinetik

### 4.2.1 Transportprozesse

#### 4.2.1.1 Diffusion in einen Zylinder <sup>[48] – [50]</sup>

Im Goethit als porösem Medium wird die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung durch Diffusionsprozesse gesteuert, sodass reaktionskontrollierte Transportprozesse vernachlässigt werden können. Zur Beschreibung dieser Diffusionsprozesse werden die Goethitkristalle als langgestreckte (unendliche) Zylinder modelliert, wie in der folgenden Abb. 11 schematisch dargestellt:

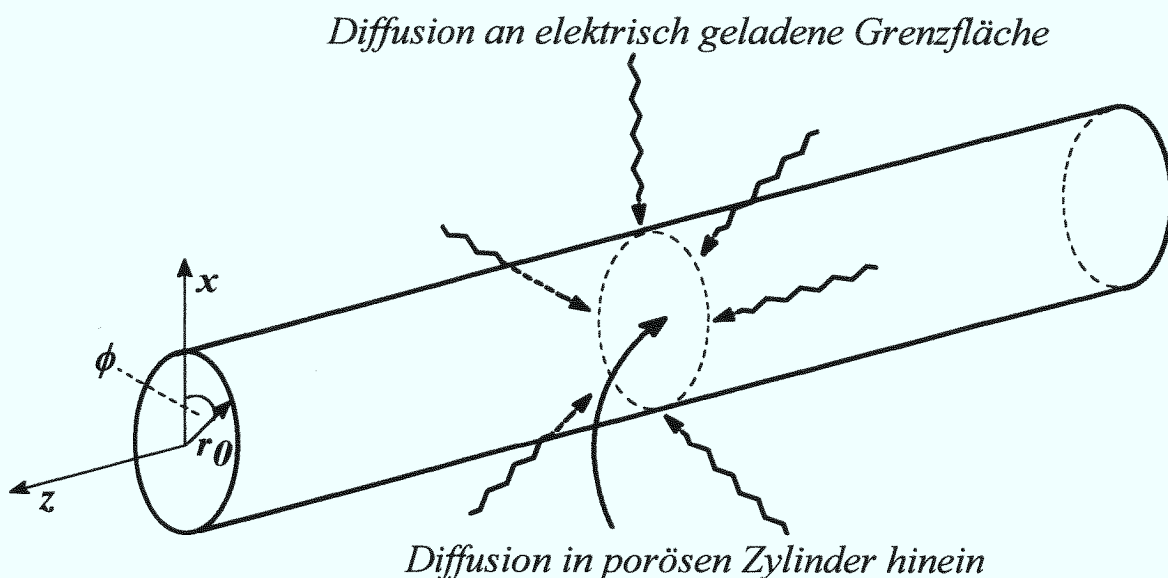


**Abb. 11:** Schematische Darstellung der Diffusion in einen langgestreckten, unendlichen Zylinder.

Man hat zwei Prozesse zu unterscheiden:

- ① Die Schwermetallionen müssen gegen eine gleichsinnig geladene Grenzfläche diffundieren, wobei diese Diffusion gegenüber der Diffusion in Lösung stark verlangsamt ist. Zur Zeit existiert nur ein Modell, welches die Diffusion an einen entgegengesetzt geladenen, kleinen Zylinder beschreibt und ausserdem höhere Ionenstärken nicht berücksichtigt <sup>[50]</sup>. Dieser Schritt kann daher im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter ausgewertet werden.
- ② Der nachfolgende Schritt ist die Diffusion der Metallionen in das poröse Medium Goethit hinein.

Zunächst sollen die Grundlagen der Diffusion näher erläutert werden. In einem System, in welchem örtliche Konzentrationsunterschiede vorliegen, findet ein Transport von Teilchen statt, mit dem Bestreben, die Konzentration auszugleichen. Dieser Materietransport wird allgemein als Diffusion bezeichnet. Er tritt grundsätzlich in jedem Aggregatzustand auf, ist aber von System zu System verschieden schnell. Zur quantitativen Beschreibung der Diffusion dienen die Fickschen Gleichungen. Zur Übersichtlichkeit wird zunächst nur die eindimensionale Diffusion (in  $x$ -Richtung) betrachtet:

$$J_i = -D_i \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (4.38)$$

Diese Beziehung wird 1. Ficksches Gesetz genannt.  $J_i$  gibt die Zahl der Teilchen  $i$  an, die pro Zeiteinheit (in s) durch die Einheitsfläche (in  $m^2$ ) in  $x$ -Richtung durchströmen. Diese Teilchenstromdichte ist proportional zum Konzentrationsgefälle ( $\partial c / \partial x$ ). Der Diffusionskoeffizient  $D_i$  als Proportionalitätsfaktor hat die Masseinheit (in  $m^2 \cdot s^{-1}$ ). Berücksichtigt man zusätzlich die Änderung des Konzentrationsgradienten, so gelangt man zum 2. Fickschen Gesetz. Man nimmt an, dass an der Stelle  $x_1$  des Systems die Teilchenstromdichte  $J_i(x_1)$  gilt, an der Stelle  $x_2$  dagegen  $J_i(x_2)$  mit  $J_i(x_1) > J_i(x_2)$ . Die Differenz der Stromdichten ist der Änderung  $\Delta x = x_2 - x_1$  proportional. Sie entspricht also der Teilchenzahl pro Zeiteinheit im Volumenelement:

$$J_i(x_1) - J_i(x_2) = -\frac{\partial J_i}{\partial x} \cdot \Delta x = \frac{\partial c_i}{\partial t} \cdot \Delta x \quad (4.39)$$

Wenn  $D_i$  also nur von der Zeit abhängt oder konstant ist und angenommen wird, dass Konzentrationsunterschiede während des gesamten Diffusionsvorgangs nur in einer Richtung ( $x$ -Richtung) auftreten, dann erhält man unter Berücksichtigung des 1. Fickschen Gesetzes folgenden Ausdruck:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_i \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x} \right) \quad (4.40)$$

Gleichung (4.40) stellt das 2. Ficksche Gesetz dar. Es ist als Grenzfall für sehr stark verdünnte Lösungen zu betrachten. Sobald höhere Konzentrationsdifferenzen auftreten, kann die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten nicht mehr vernachlässigt werden.

Bei kleinen Konzentrationsdifferenzen, wie sie z.B. bei der Drucksprung-Relaxationsmethode beobachtet werden, ist der Diffusionskoeffizient unabhängig von der Konzentration und damit vom Ort, sodass sich Gleichung (4.40) vereinfacht zu:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \cdot \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} = D_i \cdot \nabla^2 c_i \quad (4.41)$$

Die letzte partielle Differentialgleichung dient als Grundlage für die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten<sup>[49]</sup>.

Bis jetzt wurde, wie oben erwähnt nur die Diffusion in eine Raumrichtung betrachtet. Für den allgemeinen Fall der dreidimensionalen Diffusion in einen zylindrischen Körper (s. Abb. 11) kann der Laplace-Operator  $\nabla^2$  in Zylinderkoordinaten ausgedrückt werden. Man erhält analog zu Gleichung (4.41):

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \cdot \left( r \cdot D \cdot \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \phi} \cdot \left( D \cdot \frac{\partial}{\partial \phi} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \cdot \left( D \cdot \frac{\partial}{\partial z} \right) \right] \cdot c_i \quad (4.42)$$

Die Lösung der Differentialgleichung für die Zylindersymmetrie wurde von Jost<sup>[48]</sup> entwickelt und gestaltet sich wie folgt. Lösungen partieller Differentialgleichungen sind von den Anfangs- bzw. Randbedingungen des Problems abhängig. Die Randwertprobleme, die bei der mathematischen Behandlung von Diffusionsvorgängen auftreten, werden vereinfacht, indem man die Begrenzungen ganz oder teilweise ins Unendliche verlegt. Im Fall der zylindrischen Diffusion bedeutet dies, dass der Zylinder eine unendliche Ausdehnung besitzt, also die Diffusion in z-Richtung durch die Stirnflächen  $[(\partial c_i / \partial z) = 0]$  vernachlässigt wird, und zusätzlich die Diffusion zylindersymmetrisch erfolgt, also unabhängig von  $\phi$   $[(\partial c_i / \partial \phi) = 0]$ . Unter diesen Annahmen geht Gleichung (4.42) über in:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \left( \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (4.43)$$

Unter der Annahme, dass der Radius des Zylinders klein gegenüber seiner Länge ist, kann die obige Differentialgleichung durch Trennung der Variablen  $c(r, t) = P(t) \cdot Q(r)$  gelöst werden. Mit der Variablentrennung ergibt sich:

$$Q \cdot \frac{dP}{dt} = D \cdot \left( P \cdot \frac{d^2 Q}{dr^2} + P \cdot \frac{1}{r} \frac{dQ}{dr} \right) \quad (4.44)$$

Unter Annahme eines stationären Zustandes folgt:

$$\Leftrightarrow \frac{1}{DP} \cdot \frac{dP}{dt} = \frac{1}{Q} \cdot \left( \frac{d^2 Q}{dr^2} + \frac{1}{Q} \frac{dQ}{dr} \right) = -\alpha^2 \quad (4.45)$$

Beide Seiten müssen also den gleichen Wert annehmen. Die linke Seite liefert:

$$P = P_0 \cdot \exp(-\alpha^2 \cdot Dt) \quad (4.46)$$

Demnach hat der Koeffizient  $\alpha$  die Masseinheit ( $m^{-1}$ ). Die rechte Seite führt zu der Differentialgleichung

$$\frac{d^2 Q}{dr^2} + \frac{1}{Q} \frac{dQ}{dr} + \alpha^2 \cdot Q = 0 \quad (4.47)$$

Diese Gleichung stellt eine spezielle Form der allgemeinen Bessel-Funktionen  $n$ -ter Ordnung dar. Eine Transformation mit  $u = \alpha \cdot r$  ergibt die Beziehung:

$$\frac{d^2 Q}{du^2} + \frac{1}{u} \frac{dQ}{du} + Q = 0 \quad (4.48)$$

und somit

$$\frac{d^2 Q}{du^2} + \frac{1}{u} \frac{dQ}{du} + \left(1 - \frac{n^2}{u^2}\right) \cdot Q = 0 \quad (4.49)$$

Die Lösung von Gleichung (4.49) ist demnach eine Bessel-Funktion nullter Ordnung  $J_0$ . Die allgemeine Lösung hat die Form:

$$c(r, t) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cdot J_0(\alpha_n \cdot r) \cdot \exp(-\alpha_n^2 \cdot Dt) \quad (4.50)$$

Der Fourier-Koeffizient  $A_n$  in der unendlichen Reihe ist so zu bestimmen, dass die Randbedingungen erfüllt werden. Mit den Randbedingungen für die Anfangs- bzw. Endkonzentrationen  $c_A$  bzw.  $c_E$

$$\begin{aligned} c &= c_A & \text{für} & \quad 0 < r < r_0 \quad \text{und} \quad t = 0 \\ c &= c_E = 0 & \text{für} & \quad r \geq r_0 \quad \text{und} \quad t > 0 \end{aligned}$$

müssen  $(\alpha_n \cdot r_0) = u_n$  Wurzeln der Bessel-Funktionen sein, die man Tabellen entnehmen kann ( $u_n = 2.405, 5.520, 8.654, 11.792, 14.931, \dots$ ). Da sich die lokalen Konzentrationen nicht praktisch messen lassen, bedient man sich einer mittleren Konzentration  $\bar{c}$ . Durch Angabe der relativen Konzentration  $(\bar{c} - c_E)/(c_A - c_E)$  vereinfacht sich Gleichung (4.50) zu<sup>[49]</sup>:

$$\frac{\bar{c} - c_E}{c_A - c_E} = \frac{\Delta c(t)}{\Delta c_0(t)} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{u_n^2} \cdot \exp\left(-\frac{u_n^2}{r_0^2} \cdot Dt\right) \quad (4.51)$$

Da kleine Konzentrationsänderungen sich direkt nicht genau bestimmen lassen, bietet sich bei geladenen Spezies die Leitfähigkeitsmessung an. Unter der Annahme, dass  $\Delta c \propto \Delta \kappa$  ist, lässt sich Gleichung (4.51) mit der relativen Leitfähigkeit entsprechend umschreiben<sup>[48]</sup>:

$$\frac{\Delta \kappa}{\Delta \kappa_0} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{u_n^2} \cdot \exp\left(-\frac{u_n^2}{r_0^2} \cdot Dt\right) \quad (4.52)$$

Die Gleichung (4.52) beschreibt die Zeitabhängigkeit der Leitfähigkeit für die Annahme einer Diffusion in einen Zylinder mit dem Radius  $r_0$ . Wie zuvor beschrieben, müssen zwei konsekutive Diffusionsprozesse betrachtet werden. Der erste, schnelle Prozess (Diffusion an die Grenzfläche) kann zur Zeit noch nicht theoretisch berechnet werden. Er wird hier unter den Reaktionsbedingungen als einfach abklingende Exponentialfunktion mit der Amplitude  $A_1$  und der Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  beschrieben. Die anschliessende Diffusion in den porösen Zylinder hinein ist durch Gleichung (4.52) gegeben. Die experimentellen Daten der Drucksprungmessungen lassen sich durch Anpassung der Gleichung (4.53) für  $n = 4$  unter Variation von nur vier Parametern, nämlich  $A_1, k_1, A_2, k_2$ , auswerten:

$$\frac{\Delta \kappa}{\Delta \kappa_0} = A_1 \cdot \exp(-k_1 \cdot t) + A_2 \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{u_n^2} \cdot \exp(-u_n^2 \cdot k_2 \cdot t) \quad \text{mit } k_2 = \frac{D}{r_0^2} \quad (4.53)$$

Der erste Term auf der rechten Seite beschreibt also die schnelle Sorption an der äusseren Oberfläche, der zweite Term beschreibt die Diffusion in den Zylinder hinein.

## 5. Materialien und Methoden

Bei allen Experimenten wurde gereinigtes Wasser aus einer Millipore-Filtrationsanlage (Fa. Millipore) verwendet. Die eingesetzten Chemikalien hatten, soweit nicht anders vermerkt, *p.A.* Qualität.

### 5.1 Reiner Goethit

#### 5.1.1 Darstellung und Eigenschaften des Goethits

Der Goethit wurde nach der Methode von Fischer <sup>[51]</sup> hergestellt. Die Verwendung von Glasgeräten muss dabei vermieden werden, um eine Okklusion von Siliziumspuren in den Goethit auszuschliessen. Es wurden zu 200 mL einer 1 M  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung in einem 2 L PP-Gefäss unter starkem Rühren schnell (20 – 30 sec.) und gleichmässig 400 mL einer 3 M NaOH-Lösung, die aus einer 5 M NaOH-Titrisol-Lösung frisch hergestellt wurde, gegeben. Es wurde mit 1400 mL Millipore-Wasser auf insgesamt 2 L aufgefüllt und der Ansatz fest verschlossen. Die Alterung des rotbraunen Reaktionsansatzes erfolgte über einen Zeitraum von zwei Monaten bei 4°C (Kühlschrank), wobei er täglich kurz geschüttelt wurde. Anschliessend wurde die nun gelbbraune Goethit-Suspension mit Millipore-Wasser über vier Wochen dialysiert. Nach Einleiten von Argon in den Ansatz (vier Tage unter leichtem Rühren), wurde der Goethit als wässrige Suspension aufbewahrt und so für die Experimente eingesetzt. Es wurden insgesamt drei Goethit-Chargen (Goethit A, B und C) hergestellt; einige charakteristische Daten sind in Tabelle 4 zusammengefasst:

**Tab. 4:** Charakteristische Daten der synthetisierten Goethit-Chargen.

| Bezeichnung                                                              | Goethit A               | Goethit B | Goethit C    |
|--------------------------------------------------------------------------|-------------------------|-----------|--------------|
| Formel                                                                   | $\alpha\text{-FeO(OH)}$ |           |              |
| Spezifische Oberfläche ( $\text{m}^2/\text{g}$ )<br>( $\text{N}_2$ -BET) | 71,0                    | 59,0      | 69,0         |
| Massenkonzentration (g/L)                                                | 23,6                    | 20,0      | 10,4         |
| pH <sub>pzc</sub> (s. Kap. 6.1.1)                                        | 8,5                     | 8,7       | <i>n. b.</i> |

## 5.1.2 Charakterisierung des Goethits

### 5.1.2.1 FT-IR-Aufnahmen

Der synthetisierte Goethit kann weiter mittels FT-IR-Aufnahmen in Verbindung mit Röntgenbeugungsmessungen eindeutig charakterisiert werden. Die FT-IR-Spektren wurden mit einem Gerät der Fa. Bruker (Modell IF-S55) in einem Wellenzahlenbereich von  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  aufgenommen, wobei die Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform (DRIFT)-Methode zum Einsatz kam. Bei dieser Methode handelt es sich um eine Technik, bei der das eingestrahlte Licht auf eine pulverförmige Probe trifft und diffus in verschiedene Richtungen gestreut wird. Diese schwache Reflexionsstrahlung wird detektiert. Für die Untersuchungen wurde die pulverförmige Probe drei Tage bei  $60^\circ\text{C}$  getrocknet, mit KBr-Pulver auf 5 – 10 % verdünnt und in einen Mikroprobenhalter (Kegel) gefüllt. Die Messungen erfolgten bei verschiedenen Auflösungen. Um Feuchtigkeitsspuren zu eliminieren, wurde der gesamte Probenraum kontinuierlich mit Stickstoff gespült.

In der folgenden Abbildung 12 ist das FT-IR-Spektrum (DRIFT-Methode) für reinen Goethit angeführt. Aufgetragen ist die Reflexion des eingestrahlichten Lichtes (in beliebigen Einheiten) gegen die Wellenzahl  $\nu$  (in  $\text{cm}^{-1}$ ):

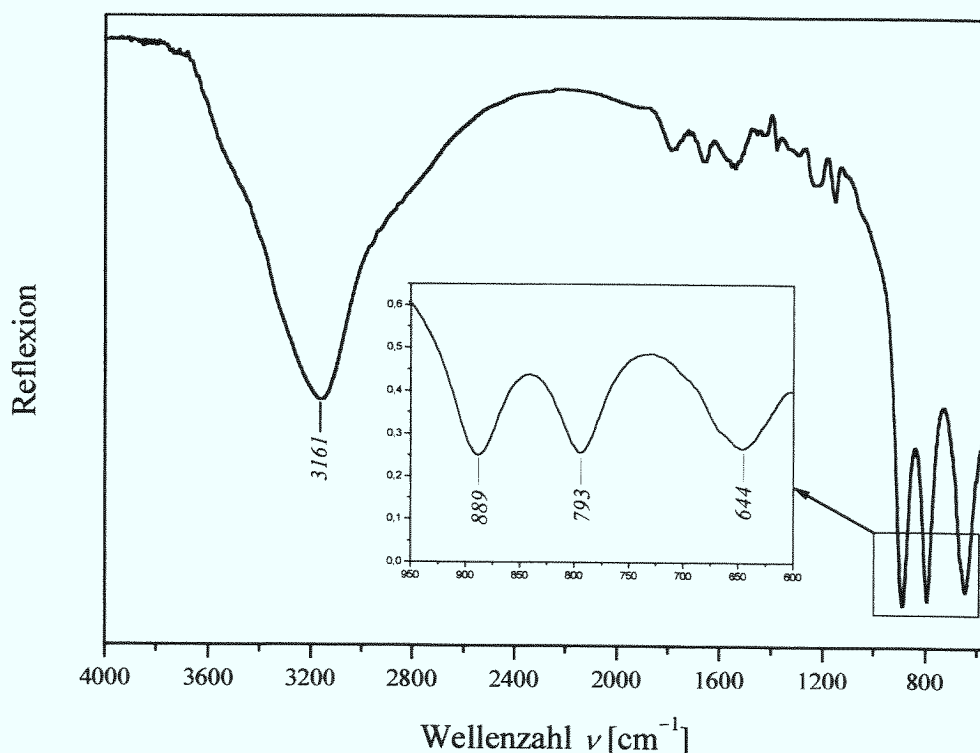


Abb. 12: FT-IR-Spektrum (DRIFT) für reinen Goethit.

Die typischen IR-Banden des reinen Goethits sind mit entsprechenden Literaturwerten in der folgenden Tabelle 5 zusammengefasst:

**Tab. 5:** FT-IR-Schwingungsbanden (DRIFT) für Goethit.

| Schwingung                                         | Wellenzahlen $\nu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] |                                |
|----------------------------------------------------|-----------------------------------------|--------------------------------|
|                                                    | experimentell                           | Literaturwerte <sup>[52]</sup> |
| $\nu_{\text{FeOH}}$ -Streckschwingung              | 3161                                    | 3140                           |
| $\delta_{\text{FeOH}}$ -Biegeschwingung            | 889                                     | 892                            |
| $\gamma_{\text{FeOH}}$ -Biegeschwingung            | 793                                     | 795                            |
| $\tau_{\text{FeO}}$ -symmetrische Streckschwingung | 644                                     | 630                            |

Die IR-Banden im Spektrum des Goethits und allen anderen  $\text{FeO}(\text{OH})$ -Isomorphen sind überwiegend auf Fe–OH- und Fe–O-Schwingungen zurückzuführen. Von den möglichen 36 Fe–O-Schwingungsmoden sind 12 infrarot-aktiv, wogegen von den insgesamt 12 Fe–OH-Schwingungsmoden 5 infrarot-aktiv sind <sup>[53]</sup>. Eine intensive und verbreiterte Bande ist bei  $3161 \text{ cm}^{-1}$  zu beobachten, die auf die  $\nu(\text{OH})$ -Streckschwingung zurückzuführen ist. Es werden zwei Biegeschwingungen  $\delta(\text{OH})$  und  $\gamma(\text{OH})$  bei  $889 \text{ cm}^{-1}$  und  $793 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet, die wichtige Indizien für die Kristallinität des Goethits sind. Für gut kristallisierte Goethite erhält man Differenzen in den Wellenzahlen von  $\delta(\text{OH}) - \gamma(\text{OH}) = 97 \text{ cm}^{-1}$ , wogegen bei schwach kristallisierten Goethiten eine Differenz von  $\delta(\text{OH}) - \gamma(\text{OH}) = 94 \text{ cm}^{-1}$  erhalten wird <sup>[52]</sup>. Für den hier untersuchten Goethit wird eine Wellenzahldifferenz von  $96 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt, d.h. es liegt ein gut kristallisierter Goethit vor.

In diesem Zusammenhang soll auf die Methode der abgeschwächten Totalreflexions-Spektroskopie im infraroten Spektralbereich (ATR-FT-IR-Spektroskopie) eingegangen werden, die bei der Untersuchung des Goethit/PMA-Komplexes zum Einsatz kam. Sie erlaubt allgemein bei Verwendung eines schnell registrierenden Fourier-Transform-Spektrometers *in situ* Untersuchungen an wässrigen Suspensionen zur Identifizierung von Grenzflächenkomplexen. Die Methode vermeidet fast alle Nachteile der üblichen Reflexionsmessungen (z.B. Absorption der Strahlung durch das Lösungsmittel, diffuse Reflexion an der Oberfläche usw.), erfordert allerdings Reflexionselemente aus Materialien mit hohem Brechungsindex (beispielsweise Zink-Selenid), um die Bedingungen für die Totalreflexion zu erfüllen.

Zum Einsatz kam ebenfalls das Spektrometer Modell IF-S55 der Fa. Bruker. Der Detektor arbeitete in einem Wellenzahlenbereich von  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  mit einer Auflösung von  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Zur Erzielung geeigneter stabiler Aufnahmebedingungen wurde das Gerät mit dem Probenhalter kontinuierlich mit  $\text{N}_2$  gespült. Der Detektor ermöglichte die Aufnahme einzelner Interferogramme, wobei die Anzahl der addierten Interferogramme 200 betrug <sup>[53],[54]</sup>.

#### 5.1.2.2 Röntgendiffraktogramm

Eine weitere geeignete Charakterisierungsmethode ist die Röntgendiffraktometrie. Ist bei einer Reflexion der Glanzwinkel  $\theta$ , dann beträgt der Winkel zwischen dem reflektierten Strahl und der Richtung des einfallenden Strahls  $2\theta$ . Bei pulverförmigen Proben wird die monochromatische Röntgenstrahlung durch Mikrokristallite nach der Braggschen Bedingung [Gleichung (5.1)] gebeugt:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (5.1)$$

mit

$\lambda$  = Wellenlänge der Röntgenstrahlung (mit Faktor  $n$ )

$d$  = Netzebenenabstand

$\theta$  = Glanzwinkel

Dazu wurde die Goethit-Suspension (5 mL) für die diffraktometrische Messung 24 Stunden gefriergetrocknet, anschliessend homogenisiert und zwischen zwei dünnen Folien fixiert. Zum Einsatz kam ein Transmissionsdiffraktometer der Firma STOE (Modell STADI) mit einem ortsempfindlichen Detektor. Verwendet wurde als Röntgenquelle eine Kobalt-Röhre mit der Wellenlänge  $\lambda = 178,897 \text{ pm}$ .

Das Röntgendiffraktogramm für den synthetischen Goethit *C* ist in der folgenden Abb. 13 wiedergegeben. Alle anderen Goethit-Chargen zeigen identische Diffraktogramme. Die absolute Intensität der Röntgenstrahlung ist gegen den Winkel  $2\theta$  (in Grad) aufgetragen. Die Werte der JCPDS-ICDD-Datenbank sind als Linien gekennzeichnet:

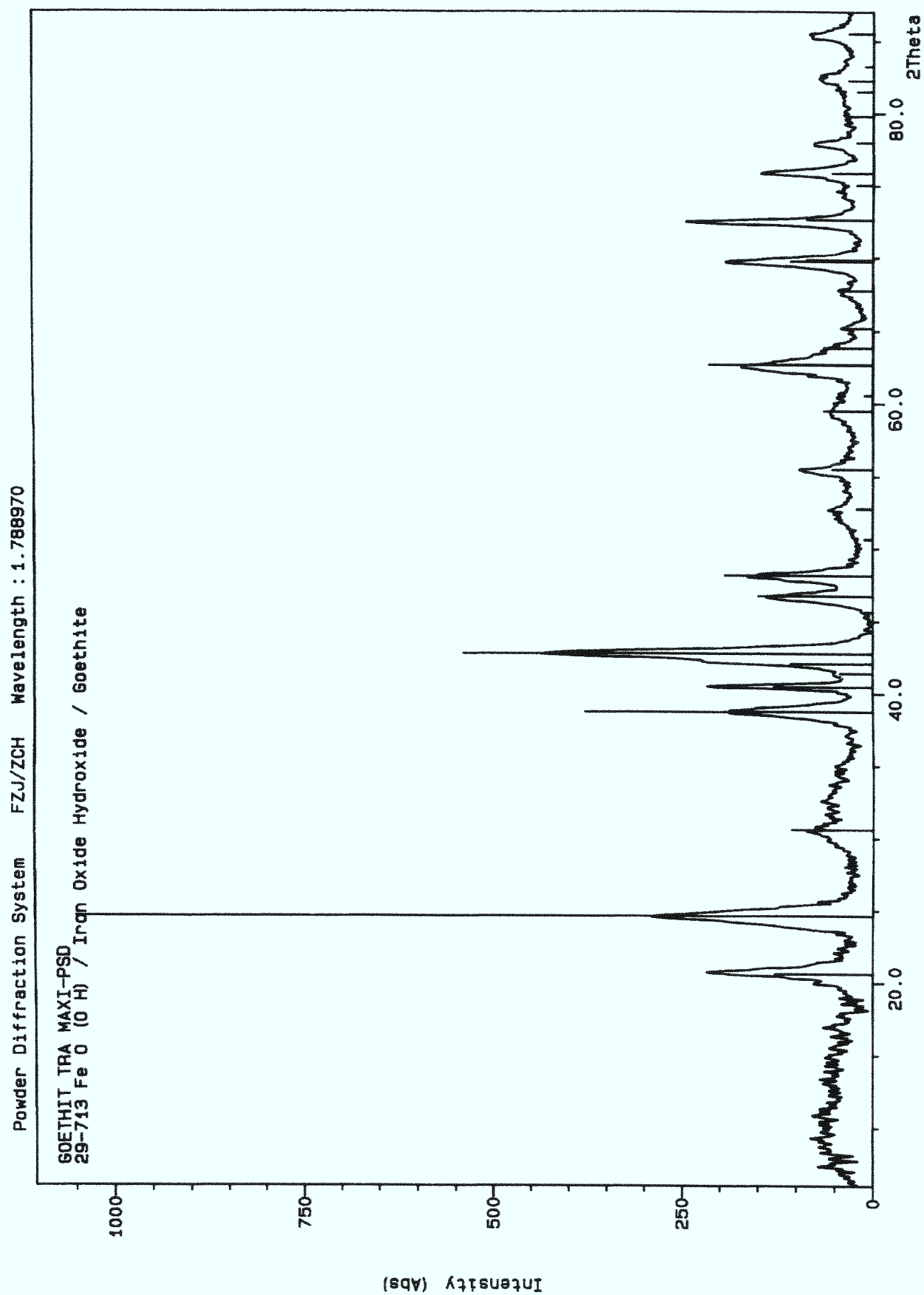


Abb. 13: Röntgendiffraktogramm für reinen Goethit.

Die Ergebnisse sind in der folgende Tabelle 6 zusammengefasst.

**Tab. 6:** Daten aus dem Röntgendiffraktogramm für reinen Goethit.

| <i>experimentell</i> |          | <i>Literatur</i> <sup>[JCPDS-ICDD]</sup> |          |
|----------------------|----------|------------------------------------------|----------|
| $2\theta$ [Grad]     | $d$ [nm] | $2\theta$ [Grad]                         | $d$ [nm] |
| 24,67                | 4,188    | 24,69                                    | 4,183    |
| 38,82                | 2,692    | 38,80                                    | 2,693    |
| 42,75                | 2,454    | 42,83                                    | 2,450    |
| 48,07                | 2,196    | 48,21                                    | 2,190    |
| 62,49                | 1,724    | 62,70                                    | 1,719    |
| 69,66                | 1,566    | 69,78                                    | 1,563    |

Die röntgenographische Untersuchung zeigt im Vergleich mit der Literatur keine Veränderungen in den Lagen der Reflexe von Goethit. Die ermittelten  $d$ -Werte für die Netzebenenabstände stimmen sehr gut mit den Literaturdaten überein, sodass es sich bei der untersuchten Probe eindeutig um Goethit handelt.

## 5.2 Polymethacrylsäure (PMA)

Die Eigenschaften der synthetischen Polymethacrylsäure (PMA) sind in Tabelle 7 aufgeführt:

**Tab. 7:** Charakteristische Daten der Polymethacrylsäure.

|                                 |                                                                                                                    |
|---------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Bezeichnung                     | <i>Polymethacrylsäure</i>                                                                                          |
| Abkürzung                       | PMA                                                                                                                |
| Struktur (Monomer)              | $\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{---CH}_2\text{---C---} \\   \\ \text{COOH} \end{array} \right]$ |
| Summenformel (Monomer)          | $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$                                                                                   |
| Molmasse (Monomer) (g/mol)      | 86,0                                                                                                               |
| Mittlere Molmasse $M_w$ (g/mol) | $\sim 100.000$                                                                                                     |
| Hersteller                      | Polyscience                                                                                                        |

Es handelt sich hier um ein Polymergemisch, das eine breite Molekulargewichtsverteilung aufweist. Die weitere Charakterisierung erfolgt durch potenziometrische Titration, wie in Kapitel 6.1.3 näher beschrieben.

### 5.3 Schwermetalle

Für die Untersuchungen werden die Schwermetalle als Nitratsalze eingesetzt. Die Eigenschaften der Schwermetallverbindungen sind in der folgenden Tabelle 8 zusammengefasst:

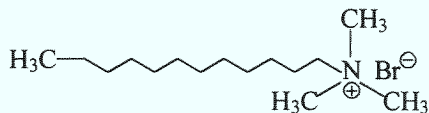
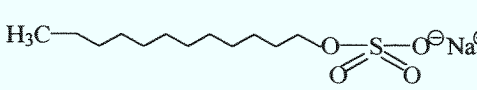
**Tab. 8:** Charakteristische Daten der verwendeten Schwermetallverbindungen.

|                  | <i>Blei</i>                | <i>Cadmium</i>                                        | <i>Nickel</i>                                         |
|------------------|----------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| Schwermetallsalz | Blei(II)-nitrat            | Cadmium(II)-nitrat<br>Tetrahydrat                     | Nickel(II)-nitrat<br>Hexahydrat                       |
| Formel           | $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ | $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ | $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ |
| Molmasse (g/mol) | 331,21                     | 308,47                                                | 290,81                                                |
| Hersteller       | Merck                      |                                                       |                                                       |

### 5.4 Tenside

Die verwendeten Tenside Dodecyltrimethylammoniumbromid ( $\text{DTA}^+\text{Br}^-$ ) und Natriumdodecylsulfat ( $\text{Na}^+\text{DS}^-$ ) haben folgende Eigenschaften (Tabelle 9):

**Tab. 9:** Charakteristische Daten der Tenside DTABr und NaDS.

| Bezeichnung      | <i>Dodecyltrimethylammoniumbromid</i>                                               | <i>Natriumdodecylsulfat</i>                                                          |
|------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| Abkürzung        | $\text{DTA}^+\text{Br}^-$                                                           | $\text{Na}^+\text{DS}^-$                                                             |
| Struktur         |  |  |
| Summenformel     | $\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{NBr}$                                              | $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$                                     |
| Molmasse (g/mol) | 308,35                                                                              | 288,38                                                                               |
| Klasse           | kationisch                                                                          | anionisch                                                                            |
| Hersteller       | Aldrich                                                                             | Merck                                                                                |

## 5.5 Methoden

### 5.5.1 Drucksprung-Relaxationsmethode <sup>[55]–[58]</sup>

Einige der zur Verfügung stehenden kinetischen Methoden sind geeignet, die Konzentrationen und die Geschwindigkeitskonstanten von überwiegend schnellen chemischen Reaktionen zu ermitteln. Mittels der Geschwindigkeitskonstanten lassen sich Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus ziehen. Dieses Ziel kann durch den Einsatz von z.B. Relaxationsmethoden erreicht werden. Der Begriff Relaxation bezeichnet die Rückkehr eines Systems zu einem Gleichgewicht. Die verschiedenen Relaxationsverfahren beruhen also ganz allgemein darauf, den Gleichgewichtszustand eines Systems zu stören oder zu verschieben und den Vorgang der Wiedereinstellung des Gleichgewichtes zu verfolgen <sup>[55]</sup>. Die Voraussetzung für die Anwendung von Relaxationsverfahren ist, dass die Auslenkung aus dem Gleichgewicht hinreichend klein ist, d.h. alle Konzentrationsänderungen klein gegenüber den im Gleichgewicht vorhandenen Konzentrationen sind. Hinsichtlich einer ausführlichen Beschreibung der theoretischen Grundlagen und Lösungsmethoden für solche Probleme wird auf die Literatur <sup>[56],[57]</sup> verwiesen werden.

Es soll näher auf die hier zur kinetischen Untersuchung der Sorption von Schwermetallionen an Goethit eingesetzte Drucksprung-Relaxationsmethode eingegangen werden. Bei dieser Methode wird der Gleichgewichtszustand des Systems durch eine sprungartige Druckänderung gestört und anschliessend der auf die Änderung folgende Reaktionsablauf zeitlich direkt registriert. Das Prinzip der Drucksprungmethode basiert daher auf der Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten  $K$ :

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V}{RT} \quad (5.2),$$

wobei  $\Delta V$  die Änderung des molaren Volumens während der Reaktion,  $p$  der Druck,  $R$  die Gaskonstante und  $T$  die Temperatur sind. Das Volumen ist eine Zustandsfunktion, d.h. sie hängt nur von dem gegenwärtigen Zustand des Systems ab, liefert also keine Informationen darüber, auf welchem Weg dieser Zustand erreicht wurde. Als für den Reaktionsablauf charakteristische Grösse dient bei dem System Goethit/Schwermetallion die elektrische Leitfähigkeit und erlaubt so die Detektion schneller Reaktionen im Sekunden- bis Millisekundenbereich.

Der schematische Aufbau einer Drucksprung-Apparatur ist in der folgenden Abbildung 14 dargestellt <sup>[55],[58]</sup>.

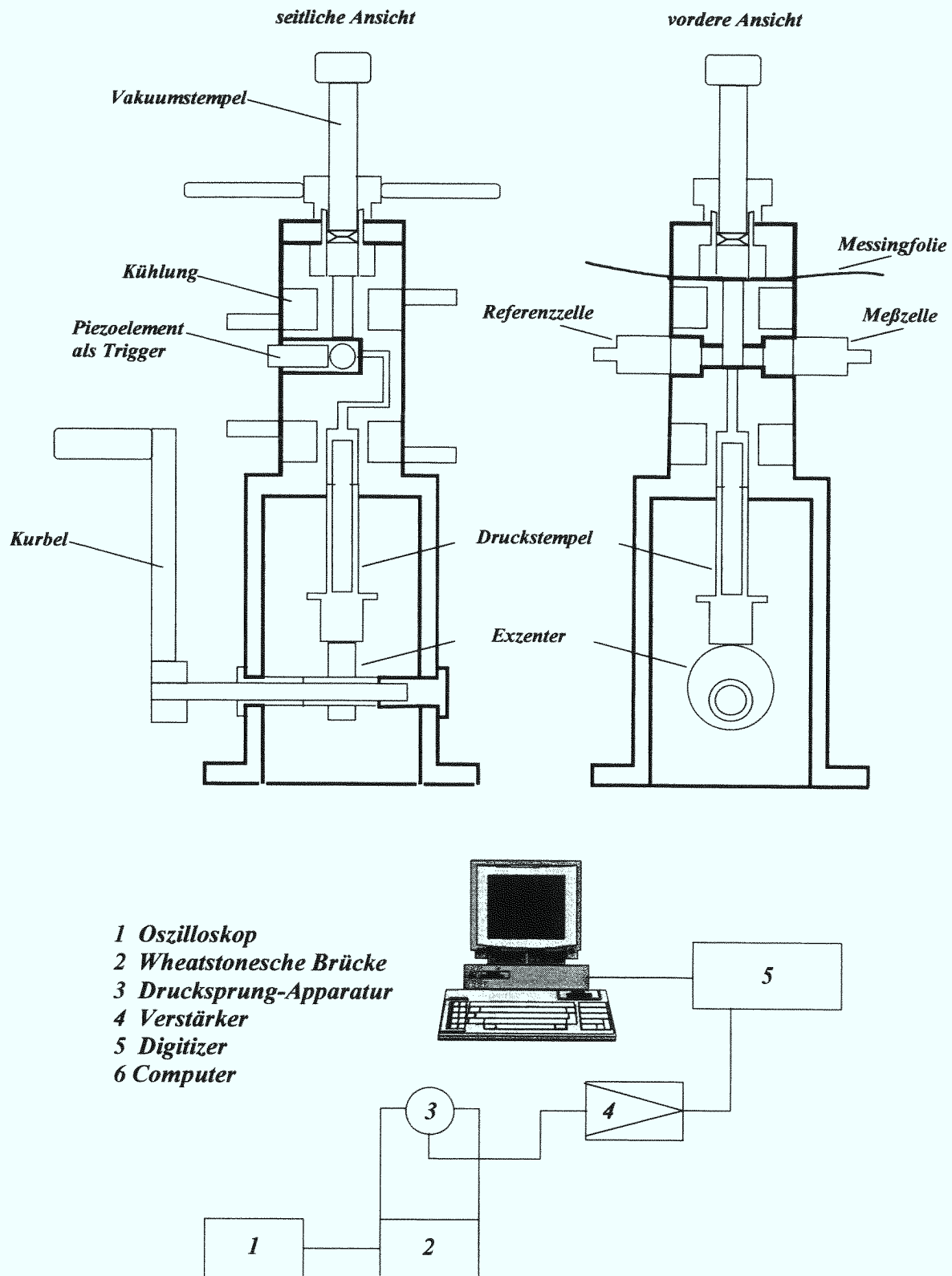


**Abb. 14:** Schematischer Aufbau einer Drucksprung-Relaxationsapparatur mit Blockdiagramm für die Messdatenerfassung <sup>[55],[58]</sup>.

Die Drucksprung-Apparatur (Modell DIA-RPC, Fa. Dialog) besteht aus einem mit Wasser gefüllten Autoklaven, einer Druckpumpe, der Mess- und Referenzzelle und einer Vakuumpumpe. Der Probenraum der Zellen, mit einem Volumen von 1 – 2 mL, besteht aus einem Glasmantel, in den zur Leitfähigkeitsmessung Elektroden eingelassen sind. Der Probenraum kann mit einer flexiblen, dünnen Folie, die Druckänderungen an die Probe weitergibt, versiegelt und mit einer Kappe verschraubt werden. Die Druckänderung wird durch eine Kurbel bewirkt, die einen Stempel vertikal bewegt und somit das im Autoklaven befindliche Wasser komprimiert, wenn sich zwischen dem Autoklaven und der Vakuumpumpe eine Messingfolie befindet. Ist ein Druck von 150 MPa erreicht, so platzt die Messingfolie und der Druck in der Apparatur nimmt innerhalb von ca. 60  $\mu$ s spontan ab. Man verfolgt konduktometrisch die Rückkehr des Systems in den Gleichgewichtszustand in Abhängigkeit von der Zeit. Die Detektion der Leitfähigkeit basiert dabei auf einer Wheatstoneschen Brückenschaltung (Modell DIA-RPM, Fa. Dialog). Die Mess- und Referenzzelle stellen ein Teil der Brücke dar, der andere besteht aus einem regelbaren Widerstand und Kondensator. Wie schon angedeutet, wird durch die Auslenkung des Systems aus dem Gleichgewichtszustand eine Konzentrationsänderung hervorgerufen, die proportional zur gemessenen Leitfähigkeitsänderung ist und an der Brücke als Spannungsdifferenz registriert wird, sodass die Messkurve auf einem Oszilloskopen (Modell 1201B, Fa. Hewlett-Packard) dargestellt werden kann. Beim Platzen der Messingfolie wird mittels eines Triggers die Aufzeichnung der Messung gestartet, wobei das elektrische Signal in einem Digitizer gespeichert und an den Computer (486er PC) zur Auswertung (Software FIT mit Modul DIA-RRC, Fa. Dialog) weitergeleitet wird. Die prinzipielle Funktionsweise einer Drucksprung-Apparatur sowie die Detektion bzw. Auswertung der Messdaten ist in der Literatur<sup>[56],[57]</sup> eingehend beschrieben.

Zur Vorbereitung der Drucksprungexperimente wurde folgendermassen vorgegangen. Alle Proben wurden auf ein Gesamtvolumen von 10 mL angesetzt, mit 0,1 M HNO<sub>3</sub> bzw. 0,1 M NaOH (Fa. Merck) auf den gewünschten pH-Wert eingestellt und 24 Stunden geschüttelt. Nach diesem Zeitraum wurden ca. 2 – 3 mL der Suspension entnommen, mehrmals entgast und anschliessend die Drucksprung-Probenzelle (blasenfrei) beschickt. Die Zelle wurde vorsichtig verschraubt und ihre Leitfähigkeit gemessen (Konduktometer-Modell CDM 83, Fa. Radiometer Kopenhagen). Die zweite Drucksprungzelle beinhaltete eine NaNO<sub>3</sub>-Lösung als Referenz mit derselben Leitfähigkeit wie die Suspension. Diese Referenzlösung zeigte unter den jeweiligen Bedingungen keinen Effekt.

Beide Zellen wurden fest in den Autoklaven eingeschraubt und 30 Minuten auf die gewünschte Temperatur equilibriert. Um zunächst den maximalen Messbereich festzulegen, wurde die Probenzelle gegen die Wheatstonesche Brücke und anschliessend die Zellen gegeneinander abgeglichen. Die Messungen erfolgten bei einem Verstärkungsfaktor von 100 an der Brücke und einem Verstärkungsfaktor von 10, einstellbar über die Software.

Die Messbedingungen für die Drucksprungexperimente an den Systemen Goethit/Blei bzw. Goethit/PMA/Blei sowie an den Systemen Goethit/M<sup>2+</sup> mit M = Cd, Ni sind in den folgenden Tabellen 10 und 11 zusammengefasst:

**Tab. 10:** *Messparameter für die Drucksprungmessungen von Blei an Goethit bzw. Goethit/PMA-Komplexen.*

|                                                 | <i>System</i>                     |                         |
|-------------------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------|
|                                                 | <i>Goethit/Blei</i>               | <i>Goethit/PMA/Blei</i> |
| Massenkonzentration an Suspension (g/L)         | 10,0                              | 5,0                     |
| Konzentration an Bleinitrat (mM)                | 0,5                               | 1,0                     |
| Inertsalz-Konzentration (mM NaNO <sub>3</sub> ) | –                                 | 1,0                     |
| pH-Werte                                        | 4,6 ; 4,8 ; 5,0 ; 5,2 ; 5,4 ; 5,6 |                         |
| Temperaturen (°C)                               | 14 ; 17 ; 20 ; 25 ; 30 ; 35       |                         |
| Messzeiten (s)                                  | 0,05 ; 1,1                        |                         |

**Tab. 11:** *Messparameter für die Drucksprungmessungen von Cadmium und Nickel an Goethit.*

|                                                 | <i>System</i>               |                       |
|-------------------------------------------------|-----------------------------|-----------------------|
|                                                 | <i>Goethit/Cadmium</i>      | <i>Goethit/Nickel</i> |
| Massenkonzentration an Suspension (g/L)         | 10,0                        | 5,0                   |
| Konzentration an Schwermetallsalz (mM)          | 2,5                         | 1,0                   |
| Inertsalz-Konzentration (mM NaNO <sub>3</sub> ) | –                           | –                     |
| pH-Werte                                        | 6,2; 7,0; 7,7; 8,0; 8,6     | 5,3 ; 5,8             |
| Temperaturen (°C)                               | 14 ; 17 ; 20 ; 25 ; 30 ; 35 |                       |
| Messzeiten (s)                                  | 0,05 ; 1,1                  |                       |

### 5.5.2 Elektrophoretische Mobilitätsmessungen <sup>[59]</sup>

Die Elektrophorese als elektrokinetischer Effekt beschreibt allgemein die Wanderung kolloidaler Teilchen in einem elektrischen Feld. Beim Massentransport in Lösung bleibt in der Nähe der fest-flüssigen Grenzfläche stets eine dünne Schicht von Lösungsmittelmolekülen und gelösten Ionen in Ruhe. Die Scherebene entspricht nun der Grenzfläche zwischen der unbewegten Lösungsmittelgrenzschicht und der Lösung, die sich relativ zur Grenzfläche bewegt und durch das  $\zeta$ -Potenzial bestimmt ist. Für kleine kugelförmige Teilchen kann das Zeta-Potenzial über die Wanderungsgeschwindigkeit  $\vec{v}$  der Teilchen, die bei Anlegen eines elektrischen Feldes  $\vec{E}$  resultiert, an Hand der Smoluchowski-Gleichung <sup>[59]</sup> berechnet werden:

$$\zeta = \frac{4\pi\eta\vec{v}}{\varepsilon\cdot\vec{E}} \quad (5.3)$$

mit

$\eta$  = Viskosität des Lösungsmittels

$\varepsilon$  = Dielektrizitätskonstante des Mediums

$\vec{v}$  = Wanderungsgeschwindigkeit der Teilchen

$\vec{E}$  = elektrische Feldstärke

Die elektrophoretischen Messungen wurden an der Universität Zagreb in der Arbeitsgruppe von Prof. Kallay mit einem Gerät der Fa. Otsuka Electronics Co. (Modell ELS-800) durchgeführt. Das Gerät ist durch seinen technischen und optischen Aufbau in der Lage, Teilchen von Durchmessern  $> 5$  nm und in sehr verdünnten Suspensionen zu vermessen. Es konnte so mit einer Feststoffkonzentration von 20 mg/L gearbeitet werden, wobei die Ansätze in 50 mL PE-Fläschchen angesetzt wurden, um die Messzelle mehrmals mit der entsprechenden Suspension zu spülen (Tab. 12).

**Tab. 12:** Messparameter für die  $\zeta$ -Potenzialexperimente.

|                                  | <i>System</i>  |                    |                                |                                    |
|----------------------------------|----------------|--------------------|--------------------------------|------------------------------------|
|                                  | <i>Goethit</i> | <i>Goethit/PMA</i> | <i>Goethit/Pb<sup>2+</sup></i> | <i>Goethit/PMA/Pb<sup>2+</sup></i> |
| Suspensionskonzentration (mg/L)  | 20,0           | 20,0               | 20,0                           | 20,0                               |
| Konzentration an Bleinitrat (mM) | –              | –                  | 0,25                           | 0,25                               |
| Inertsalz-Konzentration (mol/L)) | 0,02           | 0,02               | 0,02                           | 0,02                               |
| pH-Bereich                       | 3,0 – 10,0     | 3,0 – 6,0          | 3,0 – 6,0                      | 3,0 – 6,0                          |

### 5.5.3 Potenziometrische Säure/Base-Titration <sup>[60]–[63]</sup>

#### 5.5.3.1 Titration des reinen und polymermodifizierten Goethits

Mit Hilfe von potenziometrischen Titrations kann der Ladungszustand der Oxid-Oberfläche in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Ionenstärke untersucht werden. Goethit gehört zu den amphoteren Oxiden, d.h. in wässriger Suspension kann er Protonen sorbieren bzw. desorbieren. Unter der Annahme, dass keine spezifische Adsorption von sonstigen Ionen stattfindet, wird die Ladung durch die Reaktionen (4.1) und (4.2) (s. Kapitel 4.1.1.1) bestimmt. Binden zusätzlich Ionen des Hintergrundelektrolyten  $X^+$  und  $Y^-$ , so müssen die Reaktionen (4.3) und (4.4) mitberücksichtigt werden. Die gesamte Suspension muss neutral sein, d.h. es gilt die Gleichung (4.10). Berücksichtigt man die Molbilanzen der zugesetzten starken Säure HY (in diesem Fall  $HNO_3$ ) und Base XOH (in diesem Fall NaOH)

$$[X]_0 = [X^+] + \{SO^- \cdots X^+\} \cdot A_s \cdot E_w \quad (5.4)$$

$$[Y]_0 = [Y^-] + \{SOH_2^+ \cdots Y^-\} \cdot A_s \cdot E_w \quad (5.5),$$

so folgt durch Kombination von Gleichung (4.10) mit den Gleichungen (5.4) und (5.5) bei Abwesenheit spezifisch sorbierender, mehrwertiger Metallionen (z.B.  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ) für die Nettoladung  $Q$ :

$$\begin{aligned} Q &= (\{SOH_2^+\} - \{SO^-\} - \{SO^- \cdots X^+\} + \{SOH_2^+ \cdots Y^-\}) \cdot A_s \cdot E_w \\ &= [Y]_0 - [X]_0 - \frac{1}{f_1} \cdot (10^{-pH} - 10^{(pH-pK_w)}) \end{aligned} \quad (5.6)$$

mit

- $K_W =$  Ionenprodukt des Wassers
- $[Y]_0 =$  Gesamtkonzentration an Säure (z.B.  $\text{HNO}_3$ )
- $[X]_0 =$  Gesamtkonzentration an Base (z.B.  $\text{NaOH}$ )
- $f_I =$  Aktivitätskoeffizient (für einwertige Ionen)
- $A_S =$  spezifische Oberfläche des Oxids (in  $\text{m}^2/\text{g}$ )
- $E_W =$  Suspensionkonzentration (in  $\text{g/L}$ )

Aus der Nettoladung  $Q$  errechnet sich mit der Faraday-Konstante  $F$  die spezifische Ladungsdichte der Goethit-Oberfläche (in  $\text{mol/g}$ ) nach

$$\sigma = Q \cdot \frac{F}{A_S \cdot E_W} \quad (5.7)$$

Trägt man  $\sigma$  für unterschiedliche Ionenstärken  $I$  gegen den pH-Wert auf, so schneiden sich die Kurven im  $pzc$ , wie im Kapitel 4.1.1.1 (Gleichung 4.28) hergeleitet. An diese Ladungskurven wird nun das TLM-Grenzflächenmodell angepasst und so dessen Parameter bestimmt, wie in Kapitel 6.1.1 gezeigt.

Die Säure/Base-Titrationsen erfolgten mit einer Titriereinheit der Fa. Metrohm (Modell Titrino 716), die über ein Softwareprogramm von Visual Designer angesteuert wurde. Über eine Schnittstelle zwischen der Titriereinheit und dem PC konnten sowohl die Argon-Zufuhr als auch die Rührgeschwindigkeit reguliert werden. Zum experimentellen Einsatz kam eine pH-Mikroelektrodenkette (Fa. Metrohm), die mit drei Puffern (pH 4, pH 7, pH 10, Fa. Merck) geeicht wurde. Das Reaktionsgefäß wurde konstant auf  $25^\circ\text{C}$  thermostatisiert.

Die Software steuerte die Basen- bzw. Säurezugabe, wenn eine vorgegebene Spannungsdrift von  $0,02 \text{ mV/min.}$  unterschritten wurde. Gleichzeitig mit der Zugabe wurde der Ansatz gerührt und der Argon-Strom durch die Suspension geleitet. Ansonsten wurde nicht gerührt und der Argon-Strom über die Suspension geführt. Für jede Ionenstärke wurde zuvor eine Elektrolyt-Titration unter denselben Bedingungen, wie die spätere Kolloid-Titration vorgenommen. Diese Titrationsen dienen dazu, die aktuelle Konzentration der  $\text{H}^+$ - bzw.  $\text{OH}^-$ -Ionen in Abwesenheit von Kolloid zu bestimmen. Über den gemessenen pH-Wert lassen sich für jeden Messpunkt die Aktivitäten der  $\text{H}^+$ - und  $\text{OH}^-$ -Ionen angeben. Die graphische Auftragung der Aktivität gegen die  $\text{H}^+$ - und  $\text{OH}^-$ -Ionenkonzentration liefert zwei lineare Abschnitte, aus deren Steigungen man die jeweiligen Aktivitätskoeffizienten entnehmen kann.

Dieses Verfahren wurde von Gran entwickelt, die graphische Darstellung bezeichnet man daher auch als Gran-Plot <sup>[61]–[63]</sup>. Der Schnittpunkt dieser Geraden entspricht dem Äquivalenzpunkt der Titration. Die Ausgeprägtheit des Äquivalenzpunktes bestimmt die Güte der Elektrolyt-Titration.

Den Aufbau der Messanordnung gibt folgende Abbildung 15 schematisch wieder:

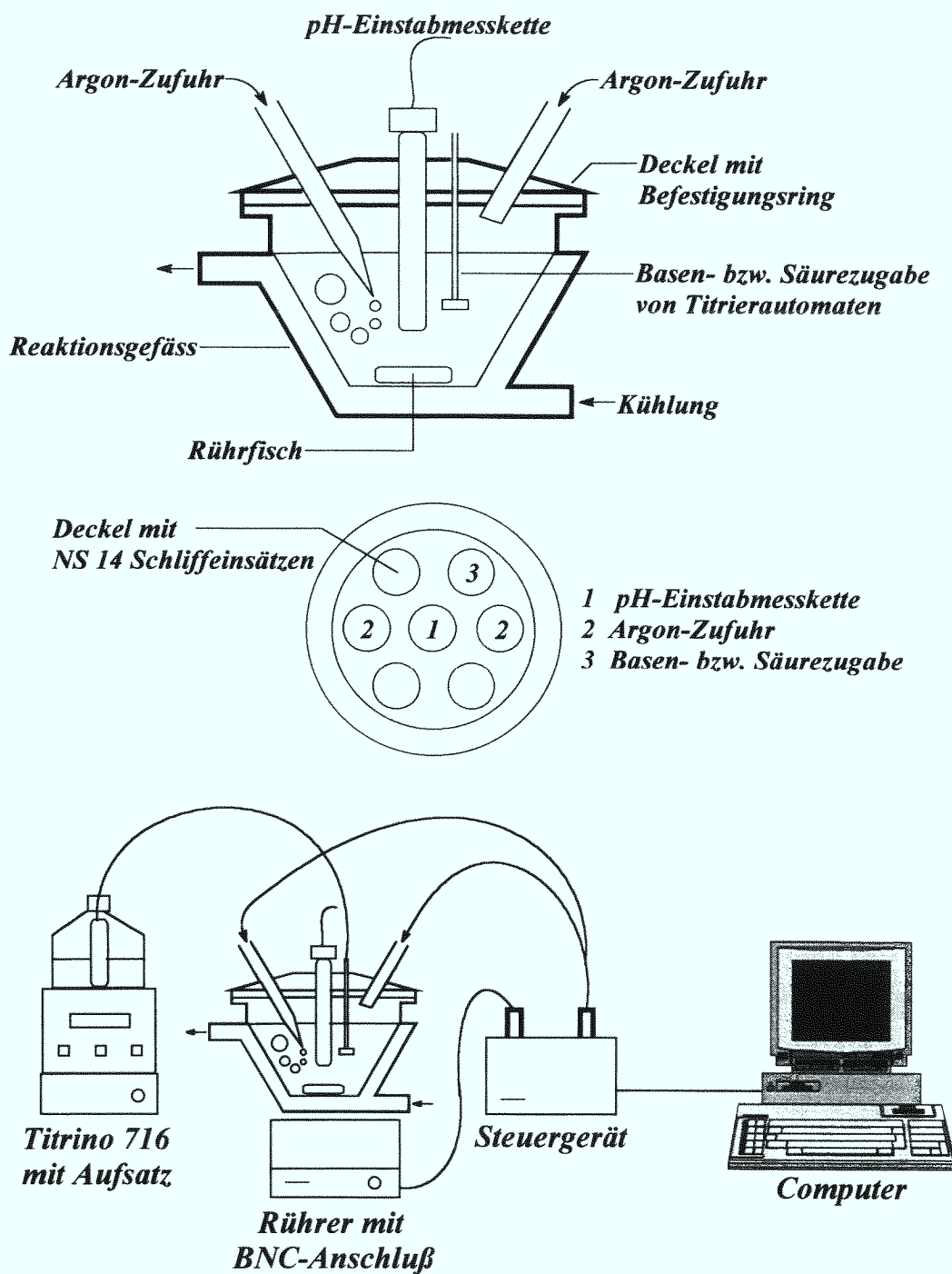


**Abb. 15:** Schematischer Aufbau der Messanordnung für die potenziometrische Titration <sup>[60]</sup>.

Die Titration sowohl des reinen Goethits als auch des Goethit/PMA-Komplexes ( $I^{\pm} = 25 \text{ mg/g}$ ) erfolgte bei verschiedenen Ionenstärken. Ausgehend von einem Startvolumen von 80 mL wurde die Suspension mit 0,1 M oder 1,0 M  $\text{HNO}_3$  auf einen niedrigen Start-pH eingestellt und mit 0,1 M NaOH (Titrisol, Fa. Merck) in 50  $\mu\text{L}$ -Schritten ins Basische titriert. Es wurden jeweils vier verschiedene Ionenstärken untersucht. Die Messbedingungen sowohl für die Suspensions-Titrationsen als auch für die Elektrolyt-Titrationsen sind in Tabelle 13 angeführt:

**Tab. 13:** Messbedingungen für die potenziometrischen Titrationsen.

|                                                | <i>System</i>            |                    |
|------------------------------------------------|--------------------------|--------------------|
|                                                | <i>Goethit</i>           | <i>Goethit/PMA</i> |
| Massenkonzentration an Suspension (g/L)        | 10,0                     |                    |
| Inertsalzkonzentrationen (mM $\text{NaNO}_3$ ) | 1,0 ; 5,0 ; 20,0 ; 100,0 |                    |
| Anfangsvolumen $V_0$ (mL)                      | 80,0                     |                    |

#### 5.5.3.2 Titration der Polymethacrylsäure (PMA)

Um den Einfluss der Polymethacrylsäure auf die Säure/Base-Eigenschaften des belegten Goethits abschätzen zu können, wurde exemplarisch bei einer Ionenstärke von 5,0 mM  $\text{NaNO}_3$  eine 250 mg/L PMA-Lösung titriert, wobei auch hier das Anfangsvolumen 80 mL betrug. Diese Titrationskurve wurde mit der entsprechenden Goethit-Titrationskurve kombiniert und mit der für den Goethit/PMA-Komplex verglichen.

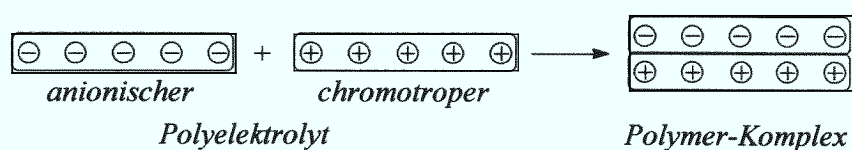
#### 5.5.4 TOC-Methode

Um die Sorptionsisothermen von PMA und Tensiden an Goethit zu bestimmen, wurde im Zentrifugationsüberstand der Gesamt-Kohlenstoffgehalt (*TOC*, *Total Organic Carbon*) mit einem Gerät der Fa. Rosemount Analytical (Modell Dohrmann DC-190) bestimmt. Die Proben wurden über einen Autosampler in das Gerät eingespritzt und bei 680–900°C unter Verwendung eines Universalkatalysators (Platin auf Aluminiumoxid) pyrolysiert. Das Gerät verfügte über einen nichtdispersiven Infrarot-Detektor (NDIR). Vor den Messungen wurde eine Eichung des Gerätes mit einer Kaliumdihydrogenphthalat-Lösung (KHP, 1000 ppm C) vorgenommen. Die Genauigkeit des Gerätes ist dabei mit  $\pm 0,1 \text{ ppm C}$  gegeben.

### 5.5.5 Kolorimetrische Polyelektrolyt-Titration <sup>[64]</sup>

Zur Bestimmung von organischen Polyelektrolyten in wässrigen Lösungen bedient man sich eines kolorimetrischen Titrierverfahrens. Die Methode beruht auf der Komplexbildung zwischen kationischen und anionischen Polymeren und der Endpunktbestimmung durch kooperative Adsorption eines metachromatischen Farbstoffes an einen chromotropen Polyelektrolyten. Für die Komplexbildung zwischen Polykationen und Polyanionen findet man eine ladungsäquivalente Reaktionsweise. Das Reaktionsschema der kolorimetrischen Polyelektrolyt-Titration zeigt folgende Abbildung 16 <sup>[64]</sup>:

#### Polysalz-Reaktion:



#### Indikator-Reaktion:

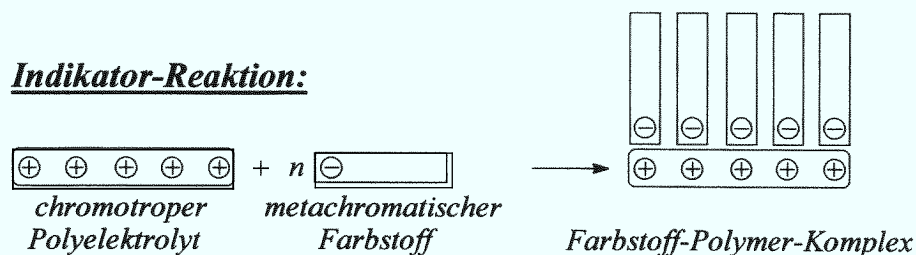


**Abb. 16:** Reaktionsschema zur Bestimmung anionischer Polyelektrolyte durch Komplexbildung mit chromotropen Polyelektrolyten und kolorimetrische Bestimmung mittels eines metachromatischen Farbstoffes <sup>[64]</sup>.

Für die kolorimetrische Polyelektrolyt-Titrationen wurden in einem PP-Gefäß ca. 50 mL Millipore-Wasser vorgelegt und mit 1,0 mL eines Ammoniakpuffers ( $c_{\text{NH}_3/\text{NH}_4^+} = 0,01 \text{ mol/L}$ ) auf einen pH-Wert von  $\approx 10,0$  eingestellt, sodass unter diesen Bedingungen der Polyelektrolyt vollständig dissoziiert vorliegt. Anschliessend wurden nacheinander  $x \text{ mL}$  der zu untersuchenden PMA-Lösung, 1,0 mL 0,1 M EDTA-Lösung zur Komplexbildung von eventuell störenden Metallionen und 1,0 mL einer frisch hergestellten 0,075 M Eriochromschwarz T-Lösung als metachromatischer Farbstoff zugegeben. Es wurde mit Millipore-Wasser auf ca. 100 mL aufgefüllt. Als Titrant dient das Polykation Polybren ( $c_{\text{Polybren}} = 30 \text{ mg/L}$ ). Die Messung erfolgte mit einem Titrator Typ 90 der Fa. BASF nach dem Zweistrahlprinzip (Wellenlängen  $\lambda_{\text{rot}} = 635 \text{ nm}$  und  $\lambda_{\text{grün}} = 565 \text{ nm}$ ).

Als Dosimat diente das Modell 665 der Fa. Metrohm. Nach der Aufnahme einer Eichgeraden mit einer PMA-Stammlösung konnten an Hand der Titrationskurven die Polyelektrolytkonzentrationen direkt ermittelt werden.

#### 5.5.6 Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)

Die analytische Detektion der Metallionenspur  $M^{2+}$  ( $M = Pb, Cd, Ni$ ) im Zentrifugationsüberstand erfolgte mit Hilfe eines Flammen-Atomabsorptionsspektrometers der Fa. Hitachi (Modell 180-80). Die verwendeten Hohlkathodenlampen stammten ebenfalls von der Fa. Hitachi. Als Flammengasgemisch diente Acetylen/Luft. Zur Eichung wurden Standardlösungen bekannter Konzentration, die aus der jeweiligen Metall-Stammlösung (Fa. Merck) hergestellt wurden, benutzt. Für Blei und Cadmium erfolgte die Eichung im Konzentrationsbereich von 1000 – 3000 mg/L, für Nickel in einem grösseren Bereich von 1000 – 5000 mg/L. Alle Adsorptionsmessungen erfolgten nach dem Batch-Verfahren, wobei jeweils 10 mL-Proben mit 0,1 M  $HNO_3$  bzw. 0,1 M  $NaOH$  auf den gewünschten pH-Wert eingestellt und zwei Stunden in einem Überkopfschüttler geschüttelt wurden. Danach wurde der pH-Wert erneut gemessen. Anschliessend wurden die Proben 30 Minuten bei 20000 RPM zentrifugiert (Fa. Kontron AG) und von dem Überstand jeweils 5 mL für AAS-Messungen entnommen. Die Messungen der einzelnen Schwermetalle erfolgten bei folgenden Wellenlängen:  $\lambda_{Pb} = 217,0$  nm,  $\lambda_{Cd} = 228,8$  nm,  $\lambda_{Ni} = 232,0$  nm. Aus der Differenz der gemessenen Metallionenkonzentration zur Gesamtkonzentration wurde der sorbierte Anteil berechnet. In der folgenden Tabelle 14 sind die Messbedingungen für die Sorption der untersuchten Schwermetallionen an Goethit bzw. Goethit/PMA-Komplexen zusammengefasst:

**Tab. 14:** Messparameter für die Adsorptionsmessungen von Schwermetallionen an Goethit bzw. Goethit/PMA.

|                                                 | <i>System</i>         |                    |
|-------------------------------------------------|-----------------------|--------------------|
|                                                 | <i>Goethit</i>        | <i>Goethit/PMA</i> |
| Schwermetall                                    | <b><i>Blei</i></b>    |                    |
| Massenkonzentration an Suspension (g/L)         | 10,0                  | 10,0               |
| Konzentration an Bleinitrat (mM)                | 0,25                  | 0,25               |
| Inertsalz-Konzentration (mM NaNO <sub>3</sub> ) | 1,0 ; 20,0            | 20,0               |
| pH-Bereich                                      | 3,0 – 6,0             | 3,0 – 6,0          |
| Schwermetall                                    | <b><i>Cadmium</i></b> |                    |
| Massenkonzentration an Suspension (g/L)         | 10,0                  |                    |
| Konzentration an Cadmiumnitrat (mM)             | 0,25                  |                    |
| Inertsalz-Konzentration (mM NaNO <sub>3</sub> ) | 1,0                   |                    |
| pH-Bereich                                      | 4,0 – 8,0             |                    |
| Schwermetall                                    | <b><i>Nickel</i></b>  |                    |
| Massenkonzentration an Suspension (g/L)         | 5,0                   |                    |
| Konzentration an Nickelnitrat (mM)              | 0,125                 |                    |
| Inertsalz-Konzentration (mM NaNO <sub>3</sub> ) | 1,0 ; 20,0            |                    |
| pH-Bereich                                      | 4,0 – 7,5             |                    |

#### 5.5.7 AFM-Mikroskopie <sup>[65]</sup>

Um die topographische Beschaffenheit, die Grösse und Gestalt der Goethit-Kristalle im nm-Bereich eingehend zu untersuchen, bediente man sich als Methode der Atomic Force Microscopy (AFM). Zum Einsatz kam ein Gerät der Fa. Digital Instruments (Modell NanoScope III). Wenige Tropfen einer verdünnten Goethit-Suspension (1,0 g/L) wurden direkt auf ein kleines, dünnes Glasplättchen als Objektträger gegeben, vier Stunden bei 60°C getrocknet und anschliessend untersucht.

#### 5.6 Adsorption von PMA an Goethit

Zur Aufnahme der Adsorptionsisotherme von PMA an Goethit wurden ebenfalls 10 mL-Ansätze 24 Stunden im Überkopfschüttler geschüttelt und 30 Minuten bei 20000 RPM zentrifugiert.

Von den Überständen wurden jeweils 5 mL entnommen und mittels TOC auf freies PMA untersucht. Die Messbedingungen sind in der folgenden Tabelle 15 zusammengefasst:

**Tab. 15:** Messbedingungen für die Adsorptionsisotherme von PMA an Goethit.

|                                                    |                                                   |
|----------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| Massenkonzentration an Goethit (g/L)               | 10,0                                              |
| Zugabe mL an PMA-Stammlösung (1,0 g/L)             | 3,0 ; 3,5 ; 4,0 ; 4,5                             |
| Zugabe mL an PMA-Stammlösung (1,5 g/L)             | 0,25 ; 0,50 ; 0,75 ; 1,0 ; 1,25 ; 3,5 ; 4,0 ; 4,5 |
| Inertsalz-Konzentration (mol/L NaNO <sub>3</sub> ) | 0,02                                              |
| pH-Wert                                            | 5,80 ± 0,05                                       |

## 5.7 Belegung des Goethits mit PMA

Wie in der Problemstellung beschrieben ist ein Ziel der Arbeit, den Einfluss von PMA auf die Sorption von Schwermetallionen an Goethit zu untersuchen. Dazu wurde für die Adsorptionsmessungen ein polymermodifizierter Goethit präpariert, wobei die Belegung 50 % der maximal adsorbierbaren Menge an PMA betrug, entsprechend einem Wert von 25 mg PMA/Gramm Goethit (s. Kapitel 6.1.2). Für die Adsorptionsuntersuchungen wurden insgesamt zwei Chargen an PMA-belegtem Goethit mit folgenden Eigenschaften hergestellt (Tabelle 16):

**Tab. 16:** Eigenschaften der PMA-belegten Goethit-Suspensionen.

|                                                            | <i>Goethit/PMA I</i>              | <i>Goethit/PMA II</i>          |
|------------------------------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|
| Massenkonzentration an Goethit (g/L)                       | 20,0                              | 10,4                           |
| Suspensionsvolumen (mL)                                    | 240                               | 120                            |
| Zugabe an PMA-Lösung (mg/mL)                               | 120 mg PMA/60 mL H <sub>2</sub> O | 31,2 mg/36 mL H <sub>2</sub> O |
| Gesamtvolumen (mL)                                         | 300                               | 156                            |
| Massenkonzentration an Goethit/PMA<br>(nach Waschung, g/L) | <b>16,0</b>                       | <b>8,0</b>                     |
| pH-Wert                                                    | 5,8                               | 5,8                            |

Bei der Belegung mit Polyelektrolyt war es notwendig, die Proben solange zu waschen, bis nahezu kein Polyelektrolyt mehr im Überstand nachweisbar war. Dazu wurden die Ansätze in identische Portionen in 50 mL PA-Zentrifugenröhrchen aufgeteilt.

Nach 24 h im Überkopfschüttler wurden die Proben 30 Minuten bei 20000 RPM zentrifugiert und vom Überstand jeweils 30 mL für spätere TOC- oder Polyelektrolyt-Titrationen entnommen. Es wurde jeweils mit 30 mL Millipore-Wasser aufgefüllt und resuspendiert. Dieser Vorgang wurde bis zu viermal wiederholt, sodass sich in den entnommenen Überständen kein Polyelektrolyt mehr nachweisen liess. Eine Bilanzrechnung zeigt, dass mehr als 90 % der eingesetzten Menge an PMA irreversibel an Goethit sorbiert ist. Die polymerbelegten Goethit-Suspensionen konnten bis zu zwei Wochen im Kühlschrank aufbewahrt werden.

## 5.8 Adsorption ionischer Tenside

Die Adsorptionsisothermen von  $\text{DTA}^+\text{Br}^-$  und  $\text{Na}^+\text{DS}^-$  an Goethit wurden in Gegenwart von Blei-Ionen bei einem pH-Wert von 5,0 aufgenommen (Tabelle 17).

**Tab. 17:** Bedingungen für die Adsorptionsisothermen von DTABr und NaDS an Goethit.

|                                               |                 |
|-----------------------------------------------|-----------------|
| Massenkonzentration an Goethit (g/L)          | 5,0             |
| Konzentration an Bleinitrat (mM)              | 0,125           |
| Inertsalz-Konzentration (mM $\text{NaNO}_3$ ) | 1,0             |
| Konzentrationen an DTABr bzw. NaDS (mol/L)    | 0 – 0,025       |
| pH-Wert                                       | $5,00 \pm 0,05$ |

Die Ansätze (jeweils 10 mL) wurden 24 Stunden geschüttelt und 30 Minuten bei 20000 RPM zentrifugiert. Von den Überständen wurden jeweils 5 mL für TOC-Messungen, weitere 2 mL für AAS-Messungen auf Blei entnommen.

## 6. Ergebnisse und Diskussion

Zur Auswertung der Gleichgewichtsdaten bedient man sich des Dreiebenen-Modells TLM als Grenzflächenmodell. Wie in Abschnitt 4.1.1.1 beschrieben, wird dabei ein Satz von insgesamt sechs Parametern an die experimentellen Sorptionsdaten angepasst.

Die Auswertungsmethode nach Kallay (Kapitel 4.1.1.2), die ein modifiziertes DLM-Modell zur Grundlage hat, beschreibt die Sorption von Metallspezies an der Grenzfläche fest-flüssig. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse werden schliesslich mit denen aus der TLM-Anpassung verglichen und diskutiert.

### 6.1 Ladungseigenschaften der Ausgangssubstanzen

#### 6.1.1 Säure/Base-Eigenschaften des Goethits <sup>[66]–[70]</sup>

Mittels potenziometrischer Titration des Goethits bei verschiedenen Ionenstärken erhält man Informationen über den Ladungszustand der Goethit-Oberfläche in Abhängigkeit vom pH-Wert [s. Gl. (5.6)]. In der folgenden Abbildung 17 ist exemplarisch die Ladung der Goethit-Oberfläche  $\Delta Q$ , ausgedrückt in effektiv protonierbare Oberflächengruppen (in mol/g), in Abhängigkeit vom experimentellen pH-Wert und verschiedenen Ionenstärken aufgetragen.  $\Delta Q$  bezieht sich auf die Differenzladung bezüglich des Ladungsnullpunktes  $pzc$ , der als der Schnittpunkt der Ladungskurven bei verschiedenen Ionenstärken definiert ist. Da der Schnittpunkt nicht bei  $Q = 0$  liegt, verursacht durch die Mittitration geringer Mengen an Verunreinigungen (z.B. Reste von NaOH), muss ein kleiner Korrekturbetrag  $B$  abgezogen werden. Weiterhin ist  $\Delta Q$  auf die Einwaage an Feststoff skaliert:

$$\Delta Q = \frac{Q}{E_w} - B \quad (6.1)$$

mit

$Q$  = Ladungskonzentration (in mol/L) nach Gleichung (5.6)

$E_w$  = Suspensionskonzentration (in g/L)

$B$  = Korrekturbetrag ( $\approx 8,0 \cdot 10^{-6}$  mol/g)

Die durchgezogenen Linien stellen die bestmöglichen TLM-Anpassungen dar, wie unten näher beschrieben.

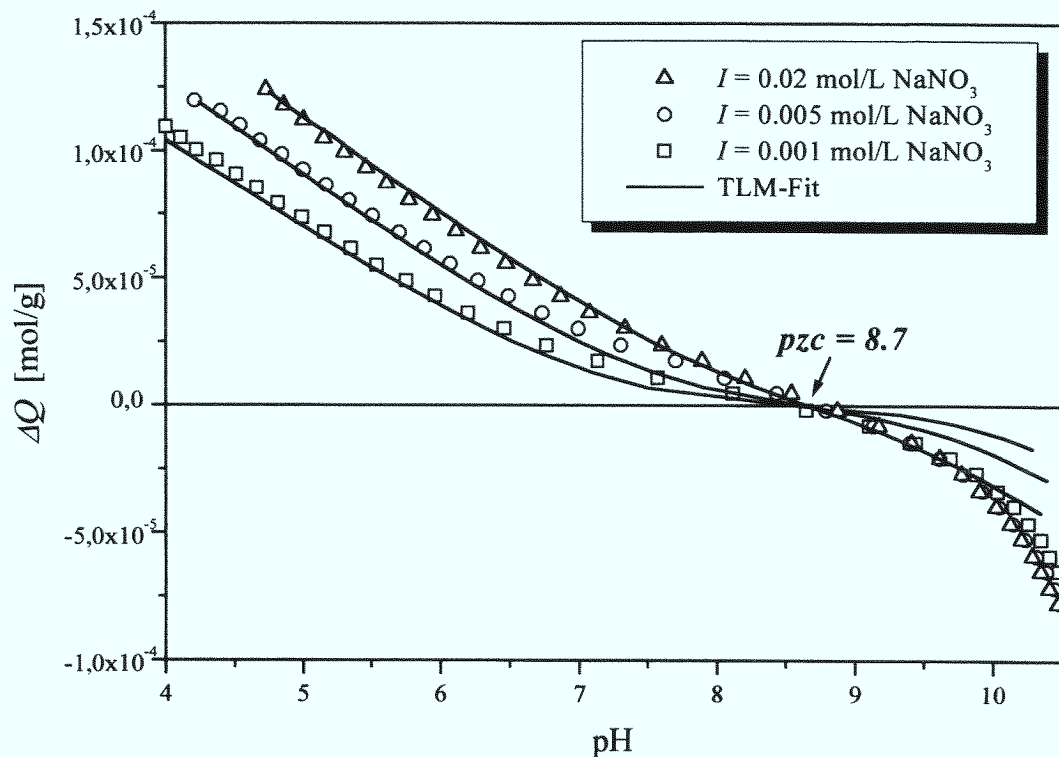


**Abb. 17:** Goethit-Ladungskurven bei verschiedenen Ionenstärken.

Die mit dem TLM-Modell angepassten Kurven (—) sind mit folgenden Parametern berechnet worden :  $\log K_{a1} = -5.5$ ;  $\log K_{a2} = -11.5$ ;  $\log K_{\text{Na}^+} = -8.5$ ;  $\log K_{\text{NO}_3^-} = 8.7$  mit  $C_1 = 1.5 \text{ F/m}^2$ ;  $N_S = 2.0/\text{nm}^2$ ;  $C_2 = 0.2 \text{ F/m}^2$ ;  $c_{0,\text{Goe}} = 10.0 \text{ g/L} = 2.0 \text{ mM}$ ,  $A_S = 59.0 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Diese Ladungskurven schneiden sich in Abwesenheit spezifischer Adsorption in einem für jedes Oxid charakteristischen Punkt, dem Ladungsnullpunkt  $pzc$ . An diesem Punkt wird die Oberflächenladung Null, d.h. die Summen der positiven und negativen Ladungen auf der Oberfläche sind ausgeglichen, sodass die elektrische Wechselwirkung zwischen den Partikeln aufgehoben ist. Der hier erhaltene  $pzc$  von 8,7 stimmt gut mit den in der Literatur <sup>[7],[30],[39]</sup> angegebenen Werten von 9,0 bis 9,3 für gut kristallisierte Goethite überein. In früheren Untersuchungen <sup>[31],[66]</sup> sind dagegen oft niedrigere  $pzc$ -Werte zwischen 7,5 und 8,0 ermittelt worden. Es ist bekannt, dass der  $pzc$  sich zu höheren Werten verschiebt, wenn die Goethit-Suspension mit Inertgas durchspült wird.

Dadurch wird eventuell an der Oberfläche adsorbiertes  $\text{CO}_2$  entfernt, welches vermutlich als Carbonat-Anion einen einzähnigen, inner-sphärischen Komplex auf der Oxid-Oberfläche bildet <sup>[67]</sup>.

Es lassen sich nun zwei Bereiche diskutieren: für  $\text{pH} < pzc$  hat Goethit für alle Ionenstärken eine positive Nettoladung, d.h.  $\Delta Q > 0$ . Für  $\text{pH} > pzc$  dagegen ist die Nettoladung der Goethit-Oberfläche negativ, d.h.  $\Delta Q < 0$ . An diese Ladungskurven wird das TLM-Modell unter Variation der Parameter  $K_{a1,int}$ ,  $K_{a2,int}$ ,  $K_{Na^+,int}$ ,  $K_{NO_3^-,int}$  sowie der Kapazität  $C_1$  und der Anzahl der Bindungsstellen  $N_s$  angepasst. Der Effekt von  $N_s$  auf die Anpassung an die Titrationsdaten ist gering, sodass oft Werte zwischen 2 und 20 Bindungsstellen pro  $\text{nm}^2$  gefunden werden. Die Kapazität  $C_2$  kann ebenfalls über einen weiten Bereich ( $< 100 \text{ F/m}^2$ ) variiert werden, ohne dass sie Einfluss auf die Anpassung an die Ladungskurven hat. Die Wahl des niedrigen Wertes für  $C_2$  von  $0,2 \text{ F/m}^2$  basiert auf der Annahme, dass die Kapazität am Ansatz der diffusen Doppelschicht vergleichbar ist mit der Kapazität, die bei Oberflächen wie AgI gefunden wurde <sup>[69],[70]</sup>.

Die Parameter der TLM-Auswertung sind in der folgenden Tabelle 18 zusammengefasst:

**Tab. 18:** Parameter der TLM-Anpassung für die Protonierung/Deprotonierung von Goethit.

| <i>TLM-Parameter</i>        |                 |
|-----------------------------|-----------------|
| $\log K_{a1,int}$           | $-5,5 \pm 0,3$  |
| $\log K_{a2,int}$           | $-11,5 \pm 0,3$ |
| $\log K_{Na^+,int}$         | $-8,5 \pm 0,3$  |
| $\log K_{NO_3^-,int}$       | $8,7 \pm 0,3$   |
| $C_1 [\text{F/m}^2]$        | $1,5 \pm 0,1$   |
| $C_2 [\text{F/m}^2]$        | 0,2             |
| $c_{0,Goe} [\text{g/L}]$    | 10,0            |
| $N_s [\text{nm}^{-2}]$      | 2,0             |
| $A_s [\text{m}^2/\text{g}]$ | 59,0            |

Es ist zu beobachten, dass bei konstantem pH-Wert mit steigender Ionenstärke  $\Delta Q$  ebenfalls zunimmt, denn mit grösserwerdender Elektrolytkonzentration wird eine verstärkte Abschirmung der Oberflächenladung bewirkt, wodurch eine erhöhte Adsorption von  $\text{H}^+$ - oder  $\text{OH}^-$ -Ionen an der Oberfläche möglich wird.

Dem Einfluss des Elektrolyten auf die Oberflächenladung und den  $pzc$  wird mit den Konstanten der Natrium- und Nitrat-Sorption  $\log K_{Na^+,int}$  bzw.  $\log K_{NO_3^-,int}$  Rechnung getragen. In den Konstanten  $\log K_{Na^+,int} = -8.5$  bzw.  $\log K_{NO_3^-,int} = 8.7$ , wie sie in den Gleichungen (4.4) und (4.3) definiert sind, und die gut mit den in der Literatur gefundenen Werten übereinstimmen <sup>[7],[39]</sup>, spiegelt sich der geringe Einfluss des Inertsalzes wieder. Sie beschreiben die Bindung der Gegenionen  $Y^-$  bzw.  $X^+$  bei gleichzeitiger Protonierung bzw. Deprotonierung und sind somit ein Mass für das Ladungsverhalten des Goethits in Gegenwart des Inertelektrolyten. Die Restladung, d.h. die Konzentration der freien Oberflächengruppen (ohne Gegenionen in der  $I$ -Ebene) wird durch die Werte von  $\log K_{a1,int}$  und  $\log K_{a2,int}$  bestimmt, deren Differenz über einen weiten Bereich ( $2.0 < \Delta \log K < 6.0$ ) bei gleicher Güte der Anpassung variierbar ist. Für die Speziation, d.h. die relativen Anteile der Gruppen  $\{SOH_2^+\}/\{SOH_2^+ \cdots NO_3^-\}$  bzw.  $\{SO^-\}/\{SO^- \cdots Na^+\}$ , bedeutet dies, dass mit einer geringeren Differenz zwischen  $\log K_{a1,int}$  und  $\log K_{a2,int}$  der gebundene Anteil der Gegenionen abnimmt. Dies ist ein impliziter Nachteil des TLM-Modells, nämlich dass es die wahren Konzentrationen der gebundenen Gegenionen nicht exakt bestimmen kann <sup>[39]</sup>.

Mit dem TLM-Modell werden die Ladungskurven für  $pH < pzc$  für alle Ionenstärken gut beschrieben. Für  $pH > pzc$  dagegen ist die Anpassung nicht zufriedenstellend. Diese Beobachtung ist darauf zurückzuführen, dass das TLM-Modell einen symmetrischen Kurvenverlauf um den  $pzc$  annimmt, was experimentell nicht realisierbar ist, denn ab  $pH 10.0$  liegt ein signifikanter Anteil der Oberflächengruppen deprotoniert vor, als durch die Konstanten  $K_{a2,int}$  und  $K_{Na^+,int}$  im TLM erfasst werden. Zudem besitzt die pH-Elektrode einen nicht korrigierbaren Basenfehler, sodass bei hohen pH-Werten eine grössere Abweichung zu beobachten ist.

Das Ziel dieser Arbeit ist jedoch nicht die Bestimmung des Ladungsverhaltens des Goethits, sondern die Beschreibung der Bindung von Schwermetallionen. Da diese im pH-Bereich weit unterhalb des  $pzc$  untersucht wird, genügt die Charakterisierung im umweltrelevanten Bereich von  $pH = 3.0$  bis  $pH = 7.0$ , wo die vorliegende Beschreibung genügend gut ist.

### 6.1.2 Adsorption von PMA an Goethit <sup>[71]–[75]</sup>

In der folgenden Abbildung 18 ist die Adsorptionsisotherme von PMA an Goethit wiedergegeben. Aufgetragen ist die Belegung  $\Gamma$  in [mg/g] gegen die Gleichgewichtskonzentration an Polyelektrolyt bei pH = 5,8 und einer Ionenstärke von  $I = 0,02 \text{ M NaNO}_3$ :

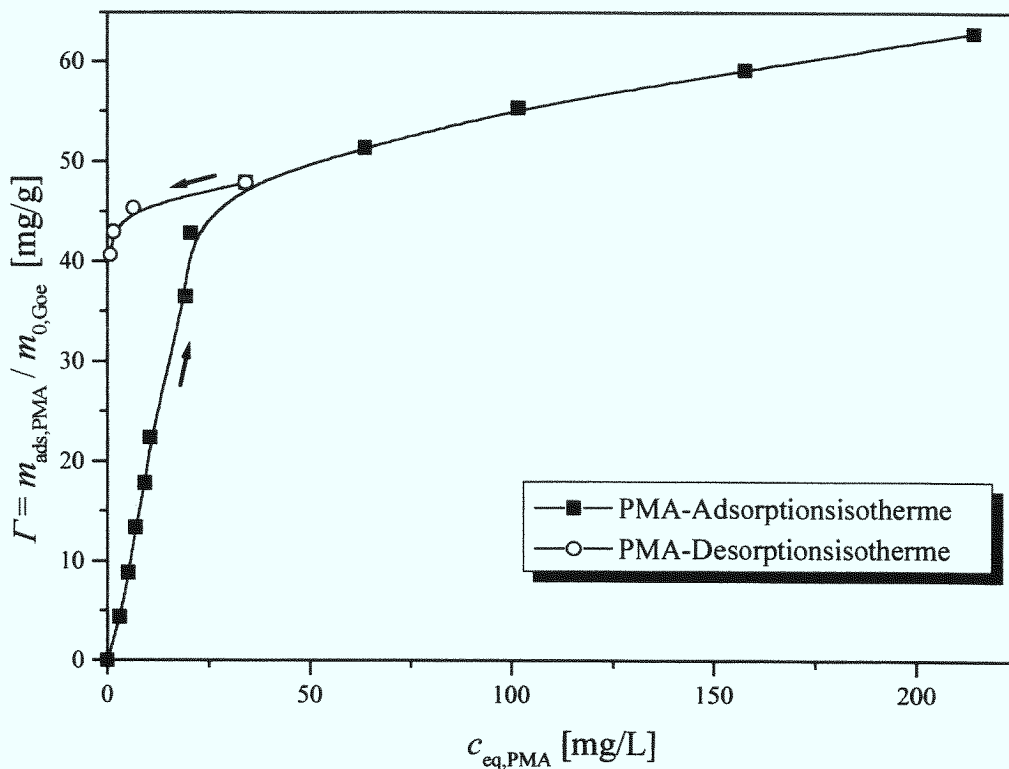


**Abb. 18:** Adsorptions- und Desorptionsisotherme von PMA an Goethit.

$[c_{0,\text{Goe}} = 10.0 \text{ g/L} = 2.0 \text{ mM}, \text{pH} = 5.8, \text{Reaktionszeit } t = 24 \text{ h}]$ .

Bei der Adsorption von Polymeren an Oberflächen werden im Allgemeinen Adsorptionsisothermen vom H-Typ beobachtet. In dem hier betrachteten Fall erhält man näherungsweise eine Isotherme vom Langmuir-Typ. Dieser Verlauf ist dadurch zu erklären, dass es sich bei der verwendeten Polymethacrylsäure um ein Polymergemisch handelt, das eine breite Molekulargewichtsverteilung aufweist. Man beobachtet daher einen Fraktionierungseffekt der Polymerketten auf der Oxid-Oberfläche. Bei Zugabe der PMA-Lösung zur Goethit-Suspension, werden zunächst bevorzugt die kleineren Polymerketten auf Grund ihrer grösseren Beweglichkeit an der Oberfläche adsorbieren. Diese werden jedoch allmählich durch Polymerketten mit höherem Molekulargewicht verdrängt, welche schliesslich irreversibel an der Oberfläche binden <sup>[71]</sup>.

Bei hohen Konzentrationen flacht die Isotherme ab, wobei jedoch die Kurve keinen Sättigungswert erreicht. Der Grund dafür ist wahrscheinlich eine schwache Sorption weiterer Polymerketten in einer zweiten Sorptionsschicht oder die Ausbildung von *loops* und *tails*. Legt man eine Belegung  $\Gamma$  von 50 mg/g zugrunde und nimmt einen Platzbedarf von 0,16 nm<sup>2</sup> pro PMA-Monomer bzw. 6 Monomereinheiten/nm<sup>2</sup> an, so lässt sich abschätzen, dass bei dieser Belegung die Goethit-Oberfläche gerade vollständig mit PMA bedeckt ist. Somit ist davon auszugehen, dass im ansteigenden Bereich der Adsorptionsisotherme eine flache Anordnung der Polymerketten auf der Goethit-Oberfläche resultiert <sup>[26]</sup>. Erst mit weiterer Adsorption von PMA an Goethit werden *loops* und *tails* ausgebildet, wobei die hydrophoben Methylgruppen im PMA befähigt sind, die *loops* und *tails* durch hydrophobe Wechselwirkungen zu stabilisieren. Es resultiert insgesamt eine dichtere Anordnung der PMA-Ketten. Neben der Adsorption ist auch ihre Umkehrung, die Desorption, zu berücksichtigen, die Aufschluss über die Bindungsstärke und somit über die Stabilität der Adsorbatschicht zwischen Polyelektrolyt und Oxid geben kann. Die in Abbildung 18 dargestellte Desorptionsisotherme (—○—) zeigt, dass die Sorption bzw. Desorption von PMA an Goethit eine starke Hysterese aufweist, d.h. sie verläuft irreversibel. Somit ist es möglich, die Goethit-Oberfläche für Belegungen  $\Gamma < 40$  mg/g definiert mit Polyelektrolyt zu präparieren. Das so erhaltene Produkt wird im Folgenden als Goethit/PMA-„Komplex“ bezeichnet.

### 6.1.3 Charakterisierung des Goethit/PMA-Komplexes

In der folgenden Abbildung 19 ist ein Ausschnitt einer AFM-Aufnahme vom Goethit/PMA-Komplex ( $\Gamma = 25$  mg/g) wiedergegeben. Diese Belegung entspricht 50 % der abgeschätzten maximal adsorbierbaren Menge an PMA. Im Vergleich zu der nadelförmigen Struktur des reinen Goethits (s. Abb. 2a) zeigen die Goethit-Partikel hier eine deutliche Aggregation zu plättchenförmigen Domänen, sodass durch die Polymerbelegung die Goethit-Oberfläche „geglättet“ erscheint.

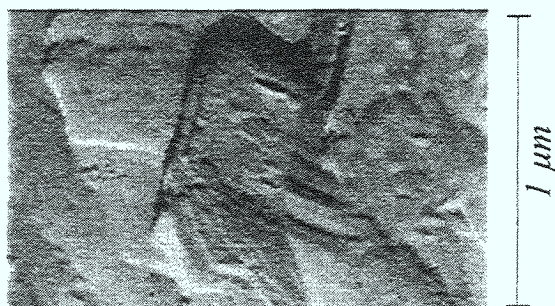


**Abb. 19:** AFM-Aufnahme (Ausschnitt) vom Goethit/PMA-Komplex ( $\Gamma = 25$  mg/g).

Die partielle Belegung der Goethit-Oberfläche mit PMA hat Auswirkungen sowohl auf den  $pzc$  als auch auf den isoelektrischen Punkt (*isoelectric point, iep*). In der folgenden Abbildung 20 sind Ladungskurven für verschiedene Ionenstärken des Goethit/PMA-Komplexes dargestellt:

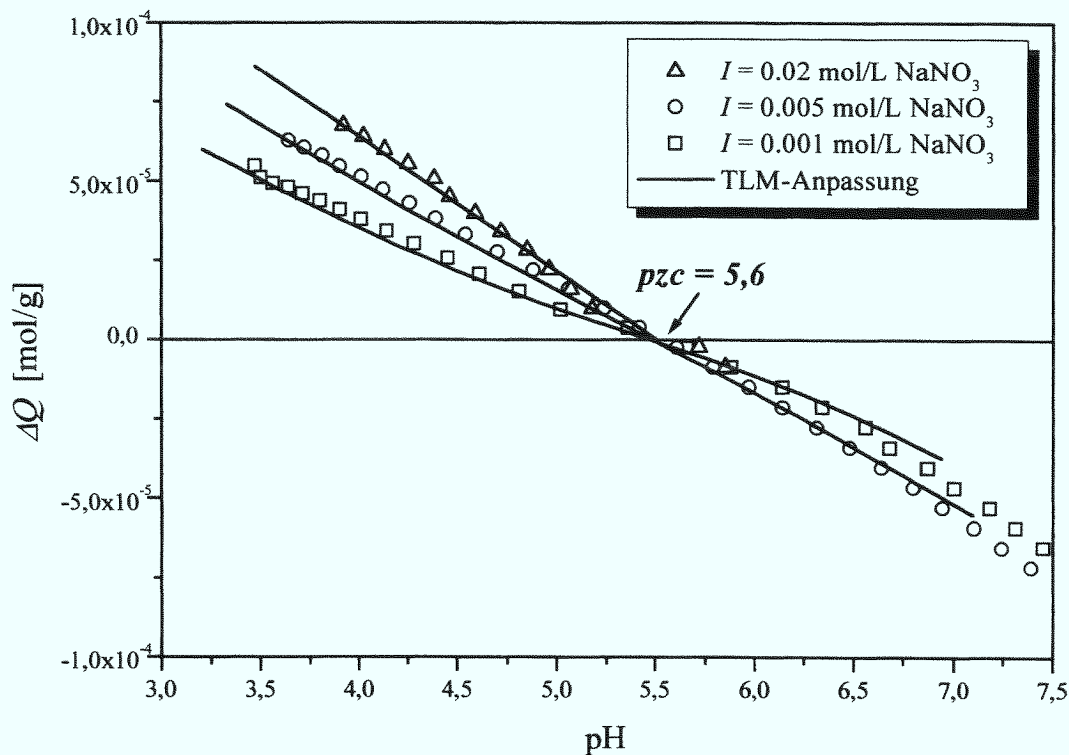


**Abb. 20:** Ladungskurven des Goethit/PMA-Komplexes ( $\Gamma = 25 \text{ mg/g}$ ) bei verschiedenen Ionenstärken. Die mit dem TLM-Modell angepassten Kurven (—) sind mit folgenden Parametern berechnet worden :  $\log K_{a1} = -2.6$ ,  $\log K_{a2} = -8.6$ ,  $\log K_{Na^+} = -4.3$ ,  $\log K_{NO_3^-} = 6.6$  mit  $C_1 = 1.5 \text{ F/m}^2$ ,  $N_S = 2.0/\text{nm}^2$ ;  $C_2 = 0.2 \text{ F/m}^2$ ,  $c_{0,Goethit} = 10.0 \text{ g/L}$ ,  $A_S = 59.0 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Der  $pzc$  beträgt hier 5,6 und ist somit um 3 pH-Einheiten vom  $pzc$  des reinen Goethits verschoben. Der Grund für diesen Befund liegt darin, dass durch die Belegung der überwiegend positiv geladenen Goethit-Oberfläche mit anionischem Polymer die Oberflächenladung teilweise kompensiert wird. Diese Ladungskompensation resultiert in einer Abnahme von  $\Delta Q$  und führt somit zu einer Verschiebung der Ladungskurven sowohl entlang der Ordinate, als auch zu einer Verschiebung der Kurven entlang der Abszisse zu niedrigeren pH-Werten.

Desweiteren wird bei hohen Ionenstärken durch die Abschirmung der elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den belegten Goethit-Partikeln eine Aggregation der Teilchen beobachtet. In diesem Stadium zeigen die Ladungskurven einen unregelmässigen Verlauf, sodass die Kurve für die Ionenstärke  $I = 0,02 \text{ M NaNO}_3$  oberhalb eines pH-Wertes von 6,0 nicht berücksichtigt wird. Da das in Kapitel 4.1.1.1 erwähnte TLM-Modell das Ladungsverhalten an der fest-flüssigen Grenzfläche ohne Annahmen über den spezifischen Reaktionsmechanismus beschreibt, kann es auch zur Charakterisierung des Ladungsverhaltens an der Grenzfläche Goethit/PMA-Elektrolyt angewandt werden. Die aus der TLM-Anpassung erhaltenen Parameter sind in der folgenden Tabelle 19 zusammengefasst:

**Tab. 19:** *Parameter der TLM-Anpassung für die Protonierung/Deprotonierung von PMA-belegtem Goethit.*

| <i>TLM-Parameter</i>        |                |
|-----------------------------|----------------|
| $\log K_{a1,int}$           | $-2,6 \pm 0,3$ |
| $\log K_{a2,int}$           | $-8,6 \pm 0,3$ |
| $\log K_{Na^+,int}$         | $-4,3 \pm 0,3$ |
| $\log K_{NO_3^-,int}$       | $6,6 \pm 0,3$  |
| $C_1 [\text{F/m}^2]$        | $1,5 \pm 0,1$  |
| $C_2 [\text{F/m}^2]$        | 0,2            |
| $c_{0,Goe} [\text{g/L}]$    | 10,0           |
| $N_s [\text{nm}^{-2}]$      | 2,0            |
| $A_s [\text{m}^2/\text{g}]$ | 59,0           |

Auf Grund des deutlich niedrigeren  $pzc$  zeigt der polymerbelegte Goethit mit  $\log K_{a1,int} = -2,6$  bzw.  $\log K_{a2,int} = -8,6$  eine grössere Azidität als reiner Goethit. Im Gegensatz dazu hat die Sorption von Gegenionen bei der Titration mit belegtem Goethit einen grösseren Einfluss, was sich in den Konstanten mit  $\log K_{Na^+,int} = -4,3$  und  $\log K_{NO_3^-,int} = 6,6$  widerspiegelt.

Mit geeigneten spektroskopischen Methoden können Aussagen über die Konformation des Polymers bei Belegung der Goethit-Oberfläche getroffen werden. In der folgenden Abbildung 21 ist das ATR-Spektrum für den Goethit/PMA-Komplex bei  $\text{pH} = 5,8$  dargestellt. Aufgetragen ist die Transmission (in %) gegen die Wellenzahl (in  $\text{cm}^{-1}$ ):

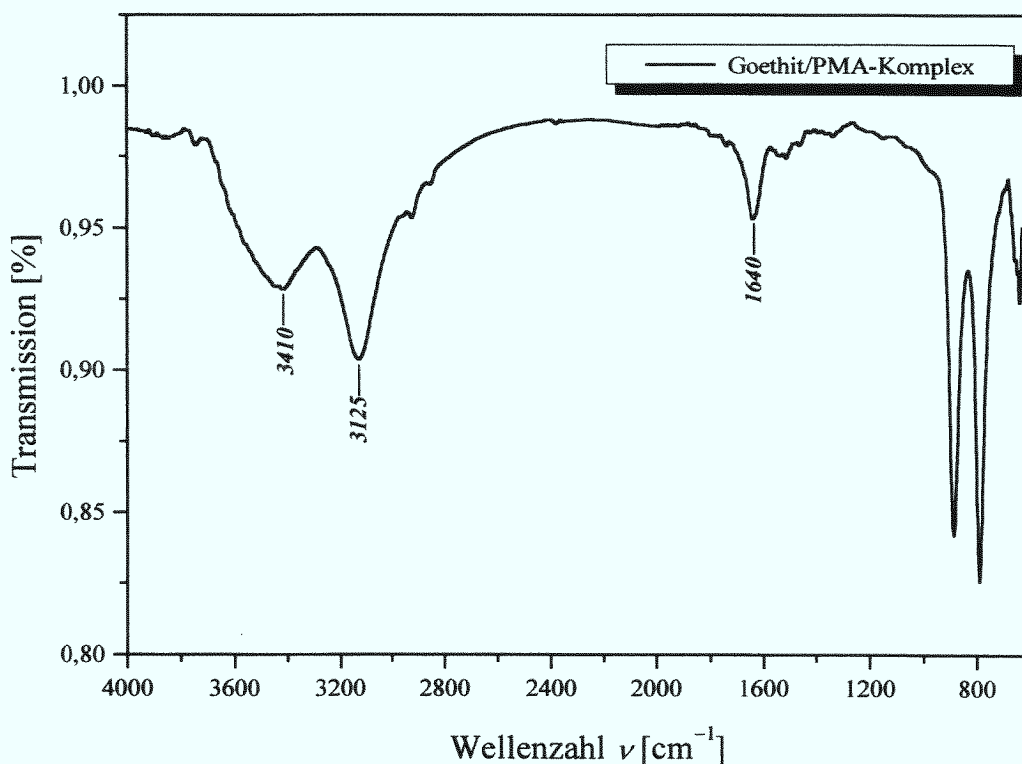


**Abb. 21:** ATR-Spektrum für den Goethit/PMA-Komplex bei  $\text{pH} = 5,8$ .

Im ATR-Spektrum des polymermodifizierten Goethits weist die Bande bei  $3410\text{ cm}^{-1}$  auf Oberflächen-Hydroxylgruppen im Goethit hin. Die Bande bei  $3125\text{ cm}^{-1}$  ist auf Kettengerüstschwingungen des adsorbierten Polymers zurückzuführen. Im Wellenzahlenbereich von  $3000\text{ cm}^{-1}$  bis  $2800\text{ cm}^{-1}$  sind die  $\nu(-\text{CH}_2)$ - und  $\nu(-\text{CH}_3)$ -Streckschwingungen sowie die  $\nu(-\text{CH})$ -Deformationsschwingungen anzutreffen, die jedoch nur sehr schwach ausgeprägt sind. Dagegen ist die asymmetrische  $\nu_{\text{as}}(\text{R}-\text{COO}^-)$ -Valenzschwingung der Carboxylatgruppe im PMA bei  $1640\text{ cm}^{-1}$  eindeutig zu identifizieren. Die Belegung der Goethit-Oberfläche mit Polymer hat erwartungsgemäss keinen Einfluss auf die Goethit-Gerüstschwingungen bei  $889\text{ cm}^{-1}$ ,  $791\text{ cm}^{-1}$  und  $640\text{ cm}^{-1}$ .

Informationen über den Bindungszustand der am Goethit sorbierten PMA erhält man durch Vergleich mit ATR-Spektren der reinen Polymethacrylsäure, wie in Abbildung 22 angeführt [76],[77].

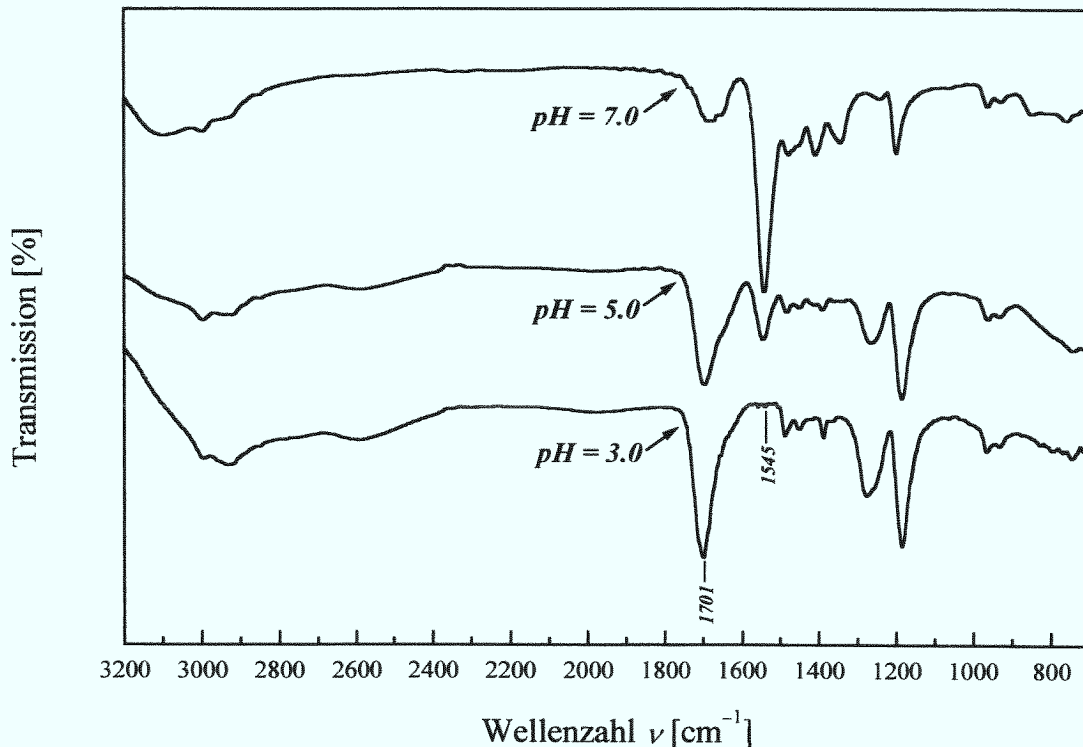


**Abb. 22:** ATR-Spektren für PMA bei verschiedenen pH-Werten.

Wie an Hand der Spektren zu erkennen ist, liegen dissoziierte und undissoziierte Carboxyl-Gruppen in der PMA nebeneinander vor. Bei pH = 3,0 ist die freie, undissoziierte Säure der PMA anzutreffen und es wird eine stark ausgeprägte, asymmetrische Bande bei 1701 cm<sup>-1</sup> beobachtet, die auf die asymmetrische  $\nu(-C=O)$ -Valenzschwingung der R-COOH-Gruppe zurückzuführen ist. Mit zunehmendem pH-Wert tritt eine zusätzliche Bande bei 1545 cm<sup>-1</sup> auf, die von der asymmetrischen Carboxylatschwingung  $\nu_{as}(R-COO^-)$  resultiert. Schliesslich werden bei einem pH-Wert von 7,0 überwiegend dissoziierte Carboxylgruppen vorgefunden und die Intensität der asymmetrischen Carboxylatgruppe ist sehr stark ausgeprägt. Die beiden Banden bei 1280 cm<sup>-1</sup> und 1184 cm<sup>-1</sup> sind auf Kettengerüstschwingungen des Polymers zurückzuführen [25]. Die Bande bei 1545 cm<sup>-1</sup> verschiebt sich bei der Adsorption des Polymers auf der Goethit-Oberfläche deutlich zu höheren Wellenzahlen und wird, wie Abbildung 21 zeigt, bei 1640 cm<sup>-1</sup> beobachtet. Eine analoge Verschiebung wurde durch Modellrechnungen für die Sorption von PAA an Aluminiumoxid gefunden [26].

Dieser Effekt deutet auf einen signifikanten Einfluss der Goethit-Oberfläche hin, sodass starke Wechselwirkungen zwischen Oxid-Oberfläche und adsorbiertem Polyelektrolyt anzunehmen sind, wobei die PMA über die deprotonierten  $\text{COO}^-$ -Gruppen an die Fe-Ionen des Goethits in Form eines inner-sphärischen Komplexes chemisorbiert ist.

Der Befund aus den spektroskopischen Untersuchungen, nämlich dass PMA als Anion an der Oberfläche bindet, kann durch entsprechende Titrationsexperimente erhärtet werden. Die Polyelektrolytadsorption an geladenen Grenzflächen wie Goethit, wird hauptsächlich von drei Faktoren bestimmt: der Oberflächenladungsdichte  $\sigma_0$ , der Polymerladung und der Ionenstärke  $I$  [26]. Um Aussagen über die Polymerladung treffen zu können, wird exemplarisch für eine Ionenstärke von  $I = 0,005 \text{ M NaNO}_3$  eine PMA-Lösung unter denselben Bedingungen, wie die Suspension titriert. Aus den Säure/Base-Titrationen erhält man die Konzentration der deprotonierten PMA-Gruppen. Diese Ladungskurve wird zu der Goethit-Ladungskurve addiert und anschliessend mit der entsprechenden Ladungskurve für den Goethit/PMA-Komplex verglichen. In der folgenden Abbildung 23 ist für eine Ionenstärke von  $I = 0,005 \text{ M NaNO}_3$  die Ladung  $Q$  für die verschiedenen Systeme gegen den pH-Wert aufgetragen.

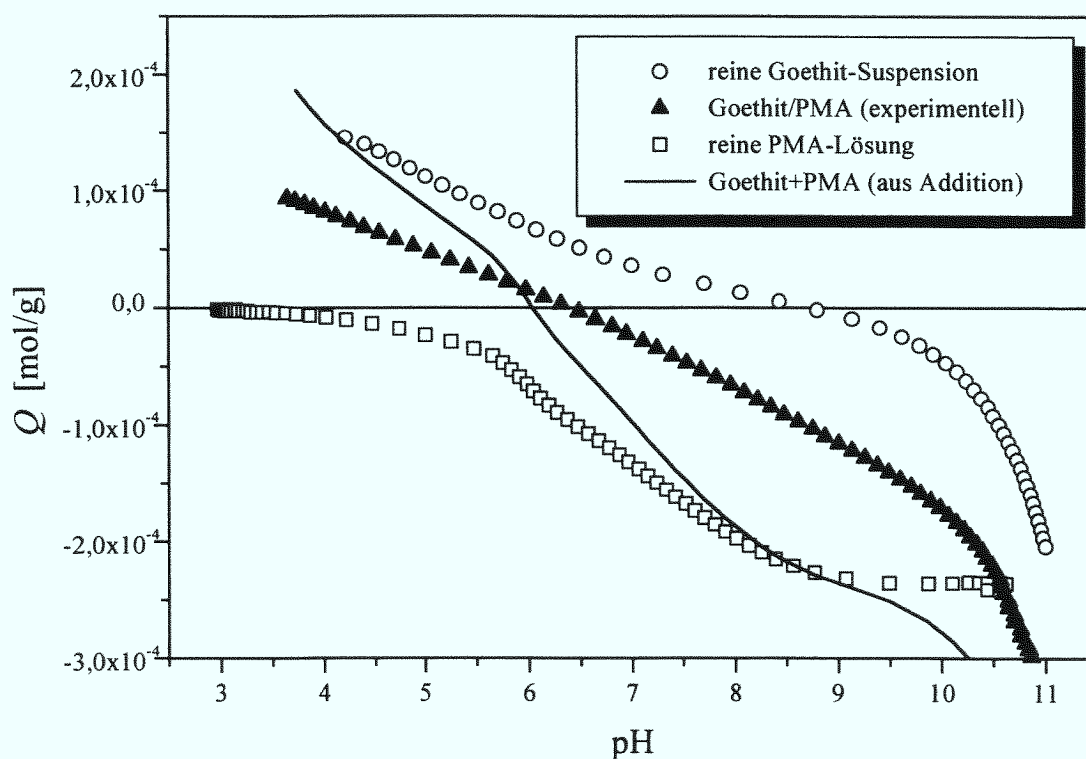


**Abb. 23:** Ladungskurven für die Systeme: reine Goethit-Suspension ( $\circ$ ), Goethit/PMA-Komplex ( $\Gamma = 25 \text{ mg/g}$ ) ( $\blacktriangle$ ) sowie einer reinen PMA-Lösung ( $\square$ ) und für die Addition (—) bei einer Ionenstärke von  $I = 0.005 \text{ M NaNO}_3$ .

Unter der Annahme, dass über den gesamten pH-Bereich die Wechselwirkung zwischen positiv geladenen Oberflächengruppen  $\{\text{SOH}_2^+\}$  des Goethits mit Carboxylatgruppen  $\text{RCOO}^-$  der PMA vorherrschend ist, lassen sich zwei Abschnitte diskutieren:

Für  $\text{pH} < 5,5$  weist die experimentelle Goethit/PMA-Kurve eine geringere positive Ladung auf, als die aus der Addition ermittelte Ladungskurve, und es gilt:  $\sigma_{\text{Goe/PMA,exp}} < \sigma_{\text{Goe+PMA,ber}}$ . D.h. es resultiert aus der Addition eine höhere Ladung der Grenzfläche als experimentell beobachtet wird. Dies ist ein Indiz dafür, dass das System  $\text{H}^+$  abspaltet und somit die Ladung des Systems abnimmt. Dabei können die Protonen entweder vom Goethit oder aber von der PMA freigesetzt werden. Die letztere Möglichkeit ist wahrscheinlicher, da in diesem Fall eine zusätzliche Coulomb-Anziehung zwischen Polymer und der Goethit-Oberfläche wirkt. Für  $\text{pH} > 5,5$  liegen die Verhältnisse umgekehrt. Hier weist die experimentell erhaltene Goethit/PMA-Ladungskurve eine positivere Ladung auf, als aus der Addition ermittelt wird, und es gilt:  $\sigma_{\text{Goe/PMA,exp}} > \sigma_{\text{Goe+PMA,ber}}$ . Dieser Zustand kann nur dadurch erreicht werden, wenn das System durch Aufnahme von Protonen aus der Umgebung seine positive Ladung erhöht. Dieses Ergebnis lässt sich interpretieren, wenn angenommen wird, dass vermutlich die Goethit-Oberfläche nun Protonen aufnimmt, wobei wieder die zusätzliche Coulomb-Anziehung wirkt.

Die Polymerbelegung hat auch Einfluss auf das  $\zeta$ -Potenzial, was in der folgenden Abbildung 24 wiedergegeben ist. Aufgetragen ist das  $\zeta$ -Potenzial (in mV) gegen den pH-Wert sowohl für reinen Goethit als auch für den Goethit/PMA-Komplex:

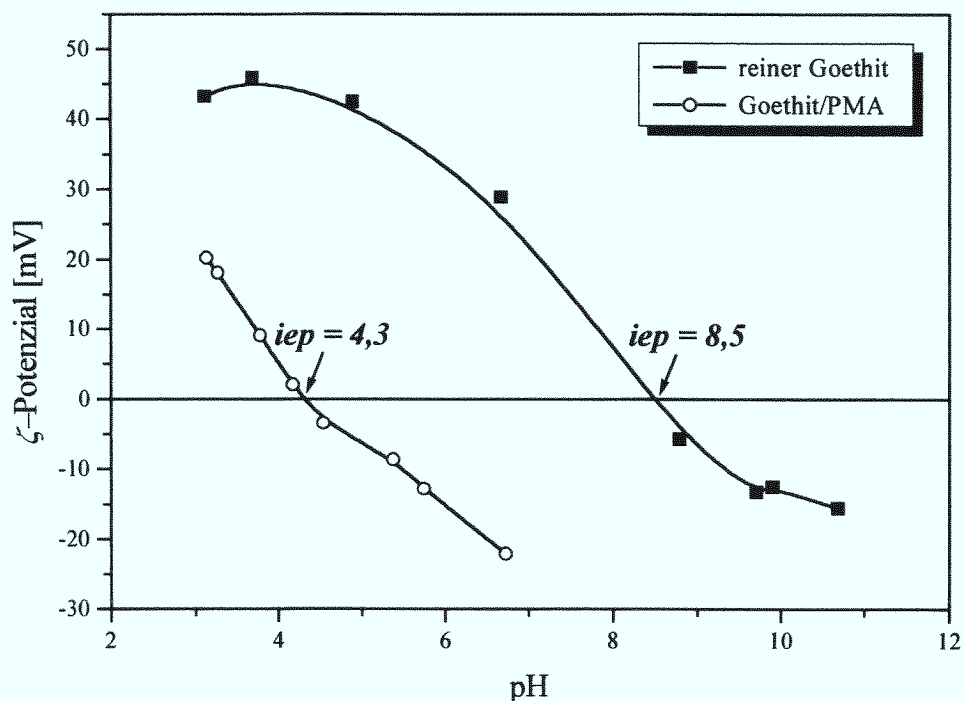


**Abb. 24:**  $\zeta$ -Potenzialkurven für reinen Goethit und den Goethit/PMA-Komplex ( $\Gamma=25\text{mg/g}$ ) bei verschiedenen pH-Werten [ $c_{0,\text{Goe}} = c_{0,\text{Goe/PMA}} = 20.0 \text{ mg/L}$ ,  $I = 0.02 \text{ M}$ ].

Bei partieller Belegung der Goethit-Oberfläche mit Polymer wird eine deutliche Verschiebung des isoelektrischen Punktes  $iep$  beobachtet. Im Vergleich zu reinem Goethit mit einem  $iep = 8,5$ , beträgt dieser beim Goethit/PMA-Komplex  $iep = 4,3$ . Durch die chemische und elektrostatische Wechselwirkung der  $\text{RCOO}^-$ -Gruppen mit  $\{\text{SOH}_2^+\}$ -Oberflächengruppen des Oxids stehen relativ mehr deprotonierte  $\{\text{SO}^-\}$ -Gruppen zur Verfügung, sodass die Umladung der Goethit-Partikel bei einem niedrigeren pH-Wert erfolgt. Die Ausbildung von „loops“ und „tails“ verschiebt zusätzlich die Scherebene in das Lösungsmittelinnere und verkleinert dadurch die elektrophoretische Mobilität bzw. das  $\zeta$ -Potenzial der Goethit-Partikel.

## 6.2 Gleichgewichtsuntersuchungen am System Goethit/Schwermetallion

### 6.2.1 Adsorption von Blei-Ionen an Goethit und Goethit/PMA-Komplexen

Die prinzipielle Vorgehensweise im folgenden Kapitel geht von den Gleichgewichtsuntersuchungen der Sorption von Blei-Ionen sowohl an reinem Goethit als auch am Goethit/PMA-Komplex aus, wobei an diese experimentelle Daten eine Anpassung mittels des TLM-Modells erfolgt.

### 6.2.1.1 pH-abhängige Sorptionsisothermen

Unter den gewählten Bedingungen stehen mit ungefähr  $2,0 \cdot 10^{-4}$  mol/g Oberflächenbindungsstellen (mit  $N_s = 2,0/\text{nm}^2$ ,  $A_s = 59,0 \text{ m}^2/\text{g}$ ) gegenüber einer Blei-Ionenkonzentration von insgesamt  $2,5 \cdot 10^{-5}$  mol/g ein grosser Überschuss an Bindungsstellen zur Verfügung. In der folgenden Abbildung 25 ist die pH-abhängige Sorptionsisotherme für die Bindung von Blei-Ionen an Goethit bei verschiedenen Ionenstärken dargestellt. Aufgetragen ist die adsorbierte Menge an Blei-Ionen (in mol/g) gegen den pH-Wert.

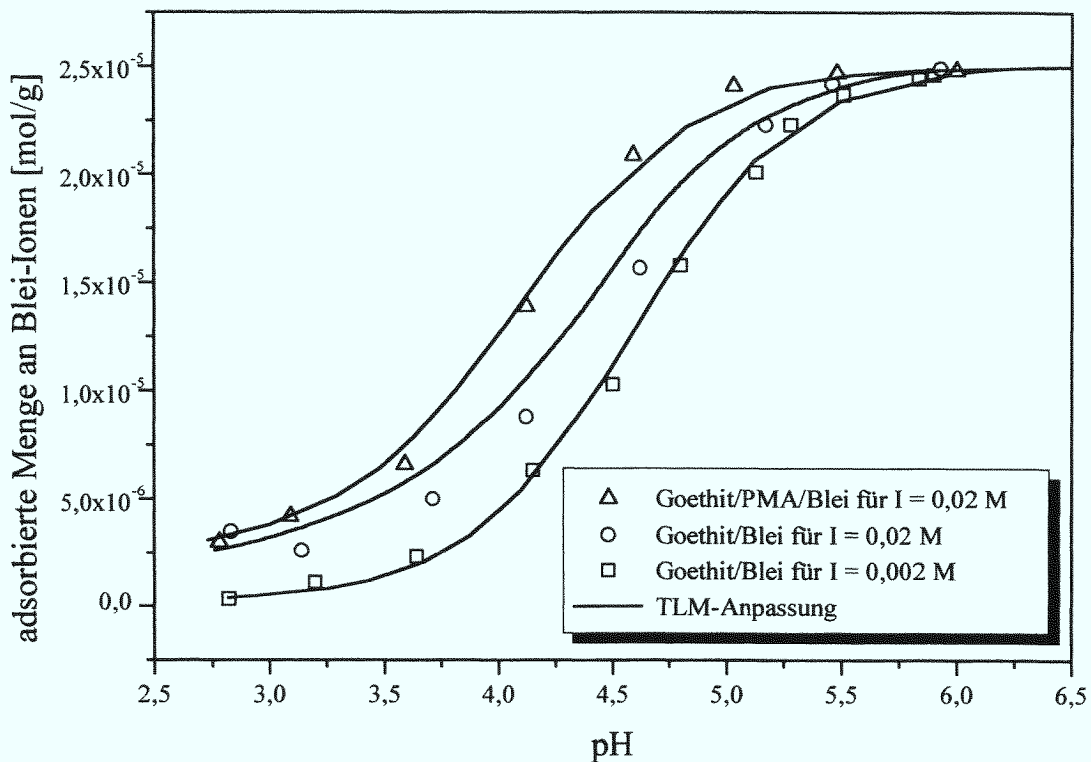


**Abb. 25:** *pH-abhängige Sorptionsisothermen für die Bindung von Blei-Ionen an Goethit bei verschiedenen Ionenstärken und am Goethit/PMA-Komplex. Die Linien stellen TLM-Anpassungen dar.*

Man erhält Kurven mit einem sigmoidalen Verlauf innerhalb eines engen pH-Bereiches von ungefähr 3 pH-Einheiten. Bei einem pH-Wert von 6,0 ist die gesamte Menge an Blei-Ionen am Goethit sorbiert. Desweiteren wird beobachtet, dass der adsorbierte Anteil an Blei-Ionen mit steigender Ionenstärke zunimmt, was auf die erhöhte elektrostatische Abschirmung der Oberflächenladung durch Gegenionen zurückzuführen ist; jedoch ist der Einfluss des Inertsalzes mässig ausgeprägt.

Dagegen hat die partielle Belegung der Goethit-Oberfläche mit Polymer einen grösseren Einfluss auf die Bindung von Blei-Ionen, wobei der adsorbierte Anteil an Blei-Ionen bei gegebenem pH-Wert dabei deutlich zunimmt. Durch die PMA-Belegung des Goethits werden über die Carboxylatgruppen zusätzliche Bindungsstellen zur Verfügung gestellt und die Ladung auf der Oberfläche wird insgesamt negativer, sodass mehr Blei-Ionen adsorbiert werden können.

#### 6.2.1.2 TLM-Modellanpassung der Sorptionsisothermen

Weiteren Aufschluss über die Sorptionsprozesse liefert die Anpassung des TLM-Modells an die pH-abhängigen Sorptionsisothermen, unter Variation der Konstanten  $K_{\text{SOPb}^+, \text{int}}$  und  $K_{\text{SOPbOH}, \text{int}}$  bei Annahme der Sorption in der *I*-Ebene. Die Konstanten der Protonierung, Deprotonierung und Gegenionenbindung werden dabei aus Tabelle 18 bzw. 19 übernommen. Wie in Abbildung 25 gezeigt, ist die TLM-Anpassung an die experimentelle Kurve, insbesondere bei niedrigen Ionenstärken, gut. Die bestmöglichen Parameter sind in Tabelle 20 zusammengefasst:

**Tab. 20:** Parameter der TLM-Anpassung für die Bindung von Blei an Goethit bzw. Goethit/PMA-Komplex.

|                                      | <i>System</i>       |      |                         |
|--------------------------------------|---------------------|------|-------------------------|
|                                      | <i>Goethit/Blei</i> |      | <i>Goethit/PMA/Blei</i> |
| Ionenstärke (mol/L)                  | 0,002               | 0,02 | 0,02                    |
| $\log K_{\text{SOPb}^+, \text{int}}$ | $-3,3 \pm 0,2$      |      | $-2,2 \pm 0,2$          |
| $\log K_{\text{SOPbOH}, \text{int}}$ | $-4,5 \pm 0,3$      |      | $-4,0 \pm 0,2$          |

Für die Sorption von  $\text{Pb}^{2+}$  am Goethit/PMA-Komplex werden mit  $\log K_{\text{SOPb}^+, \text{int}} = -2,2$  und  $\log K_{\text{SOPbOH}, \text{int}} = -4,0$  insgesamt grössere Werte gefunden als für die Bindung der Bleispezies an reinem Goethit ( $\log K_{\text{SOPb}^+, \text{int}} = -3,3$  und  $\log K_{\text{SOPbOH}, \text{int}} = -4,5$ ). D.h. die partielle Belegung des Goethits mit PMA bewirkt eine verstärkte Bindung von Blei-Ionen und bestätigt somit die experimentelle Beobachtung.

Analog der Bindung von  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen an reinem Goethit ist  $\text{PbOH}^+$  die bevorzugt sorbierte Spezies, auch wenn der Anteil der sorbierten  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen etwas grösser ist. Die Werte der intrinsischen Konstanten  $K_{\text{SOM}^+}$  bzw.  $K_{\text{SOMOH}}$ , die nur die chemische Wechselwirkung der Blei-Ionen mit der Oberfläche beschreiben, sind für die Sorption von Blei an Goethit/PMA-Komplexen grösser als an reinem Goethit. Dies zeigt, dass die verstärkte Sorption nicht allein durch Verringerung der elektrostatischen Abstossung erklärt werden kann. Vielmehr müssen zusätzliche Bindungskräfte wirken, deren Natur den Rahmen dieser Arbeit übersteigt. Die mit Hilfe des TLM-Modells erhaltene Verteilung der Oberflächen-Spezies an reinem Goethit (Speziationsdiagramm) ist in der folgenden Abbildung 26 dargestellt:

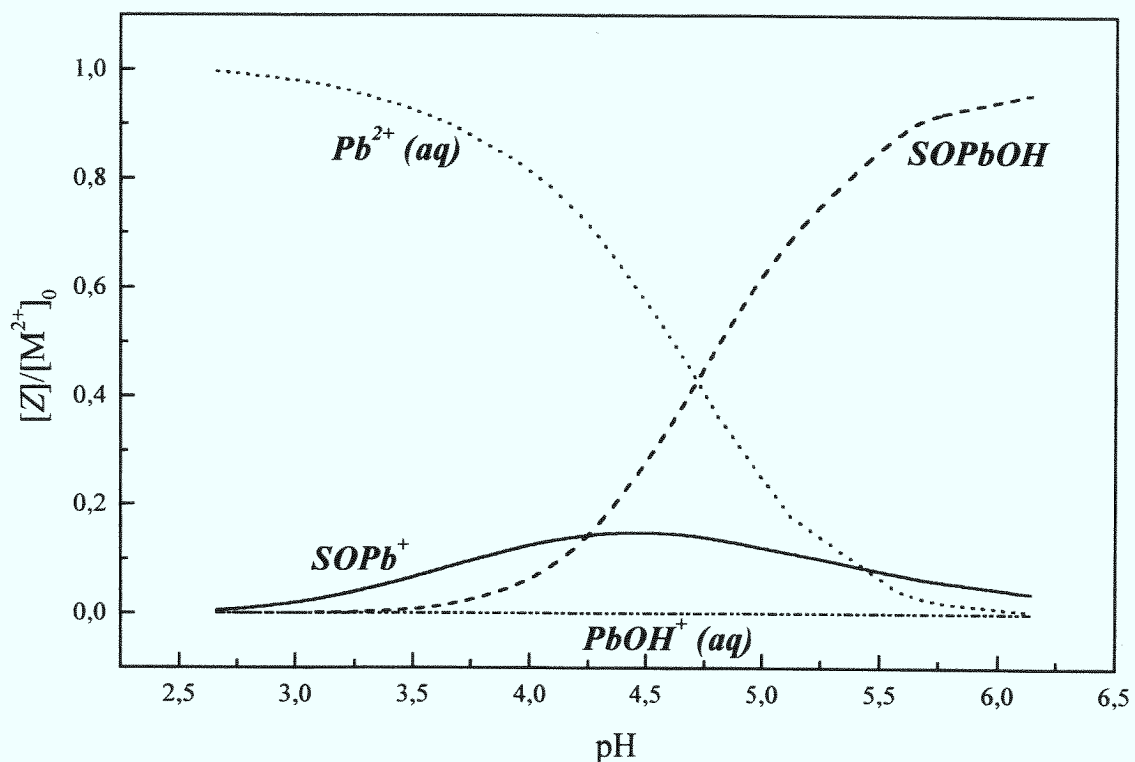


**Abb. 26:** Speziationsdiagramm für verschiedene Bleispezies  $Z$  ( $Z \equiv \text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{PbOH}^+$ ,  $\text{SOPb}^+$ ,  $\text{SOPbOH}$ ).

Es ist zu erkennen, dass bei den hier untersuchten niedrigen Blei-Ionenkonzentrationen von  $2,5 \cdot 10^{-4}$  mol/L und des pH-Bereiches von 3,0 bis 6,0 überwiegend die Hydroxo-Spezies vorherrschend ist <sup>[78]</sup> und bevorzugt  $\text{PbOH}^+$  an negativ geladenen Oberflächengruppen  $\{\text{SO}^-\}$  bindet, auch wenn in Lösung das freie, solvatisierte  $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$ -Ion die dominante Spezies darstellt.

Die spezifische Sorption der Blei-Ionen an Goethit ist durch deren Azidität zu erklären. Dies wird zum einen durch die Abnahme der  $H^+$ -Konzentration an der kationischen Oberfläche und zum anderen durch eine zusätzliche oberflächeninduzierte Hydrolyse von  $Pb^{2+}$  bewirkt, was auch durch die höheren Hydrolysekonstanten ( $\log K_{PbOH} = -7,71$ ,  $\log K_{SOPbOH,int} = -4,5$ ) deutlich wird. Das genauere Verständnis dieses Prozesses erfordert jedoch Simulationsrechnungen, für die zur Zeit die Rechnerkapazitäten nicht ausreichen.

Dass die Metallspezies in der Tat als Hydroxo-Komplex in der *l*-Ebene sorbiert, wird durch folgende Modellrechnung unterstützt. In der Abbildung 27 ist exemplarisch die experimentelle Sorptionsisotherme (s. Abb. 25) für die Bindung von Blei-Ionen an Goethit für  $I = 0,002 \text{ M NaNO}_3$  mit dem TLM-Modell sowohl unter der Annahme der Bindung in der *l*-Ebene als auch in der *o*-Ebene in Form eines inner-sphärischen Bleikomplexes angepasst. Aufgetragen ist der adsorbierte Anteil an Blei-Ionen (in mol/g) gegen den pH-Wert.

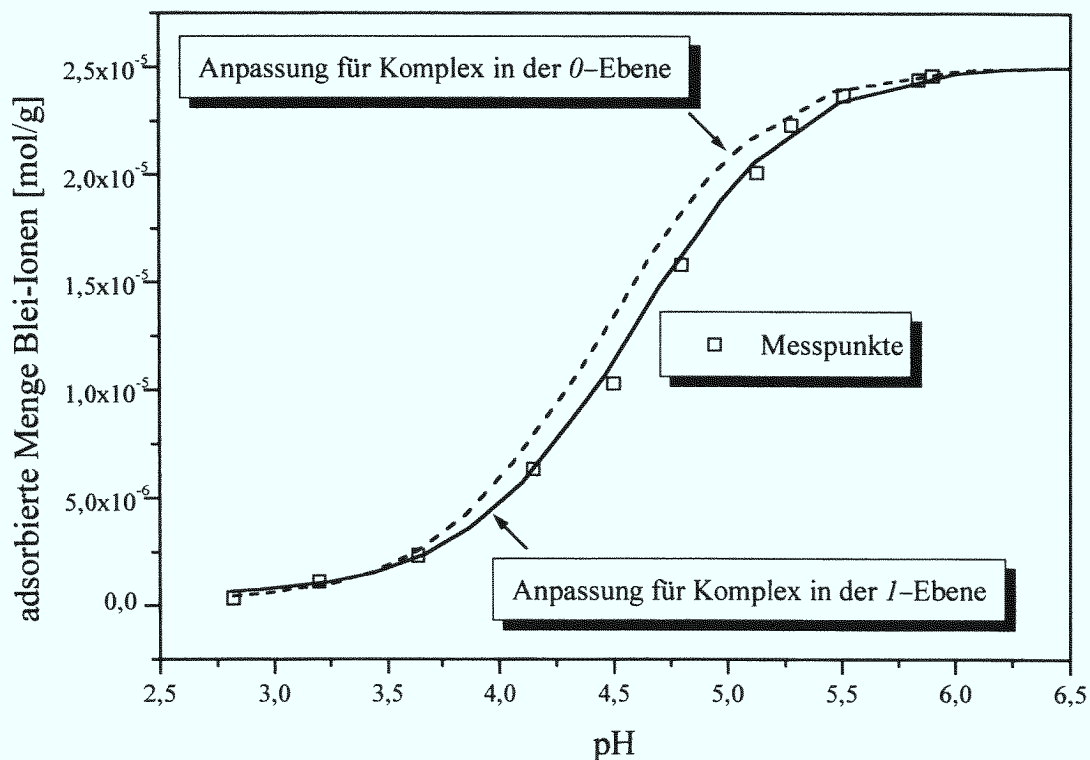


**Abb. 27:** *pH-abhängige Sorptionsisotherme für die Bindung von Bleispezies an Goethit bei einer Ionenstärke von  $I = 0.002 \text{ M NaNO}_3$ . Vergleich der TLM-Anpassungen für inner-sphärischen Komplex und Komplex in der *l*-Ebene (aus Abb. 25).*



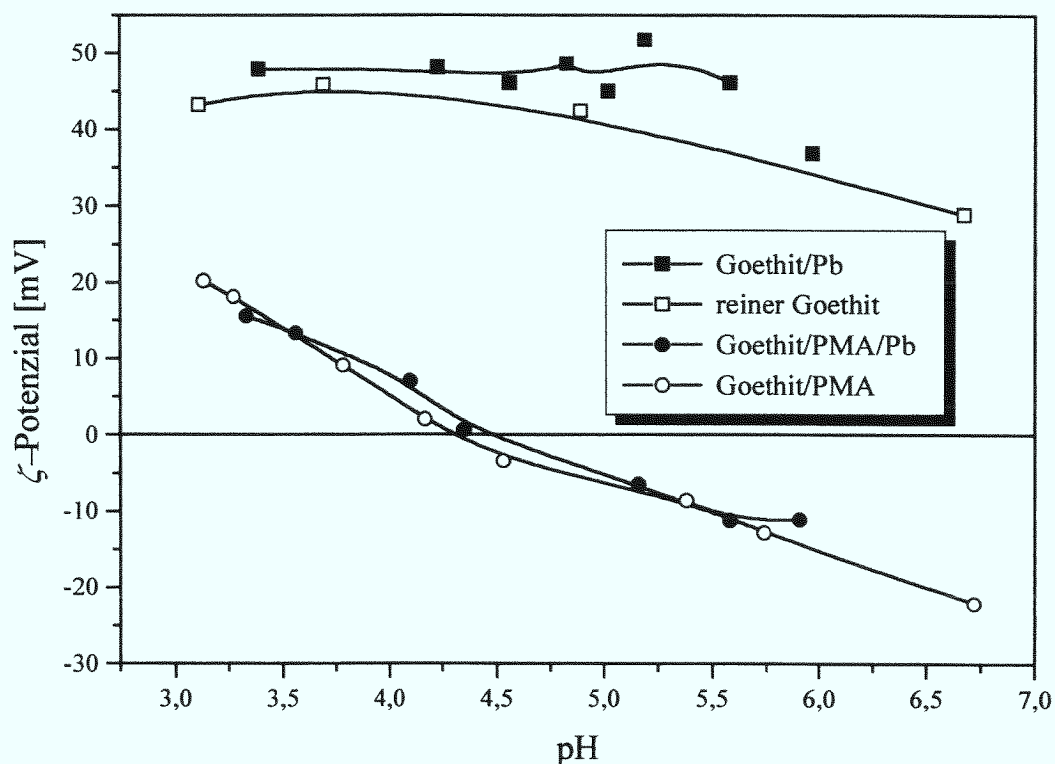


**Abb. 29:**  $\zeta$ -Potenzialkurven für die Systeme reiner Goethit, Goethit/PMA-Komplex bzw. Goethit/Blei und Blei am Goethit/PMA-Komplex.

$[c_{0,Goe} = c_{0,Goe/PMA} = 20.0 \text{ mg/L}, c_{0,Pb} = 0.25 \text{ mM Pb(NO}_3)_2, I = 0.02 \text{ M}]$ .

Die Anwesenheit von Blei-Ionen hat in dem betrachteten pH-Bereich sowohl auf den  $\text{iep}$  des reinen als auch des polymerbelegten Goethits keinen signifikanten Einfluss. Auch eine 10-fache Menge an Blei-Ionen wirkt sich nicht auf den  $\text{iep}$  der entsprechenden Systeme aus. Zudem ist das  $\zeta$ -Potenzial bei der Bindung von Blei-Ionen an Goethit über einen gewissen pH-Bereich nahezu pH-unabhängig. Dieser Befund kann dadurch erklärt werden, dass das Blei als Hydroxo-Spezies  $\text{PbOH}^+$  unter Freisetzung eines Protons  $\text{H}^+$  in der  $I$ -Ebene festgelegt ist, sodass keine Ladungsverschiebung resultiert und die Gesamtbruttoladung konstant bleibt. Die ursprüngliche Adsorbatstruktur bleibt dabei erhalten und es wird somit keine grosse Veränderung des  $\text{iep}$  beobachtet.

## 6.2.2 Adsorption von Cadmium- und Nickel-Ionen an Goethit

### 6.2.2.1 pH-abhängige Sorptionsisothermen

Es ist bekannt, dass die Adsorption von Schwermetallionen an oxidischen Mineralen von ihren jeweiligen Hydrolysekonstanten  $K_H$  in Lösung abhängig ist <sup>[80]</sup>. Es ist daher davon auszugehen, dass eine Korrelation zwischen der Hydrolysekonstanten in Lösung und der Affinität der jeweiligen Metallionen-Spezies zu den Oberflächengruppen des Oxids besteht. In der folgenden Abbildung 30 sind pH-abhängige Sorptionsisothermen für Cadmium- und Nickel-Ionen an Goethit bei einer Ionenstärke von  $I = 0,002 \text{ M NaNO}_3$  gegenübergestellt. Zum Vergleich ist die Sorptionsisotherme für Blei-Ionen bei derselben Ionenstärke angeführt:

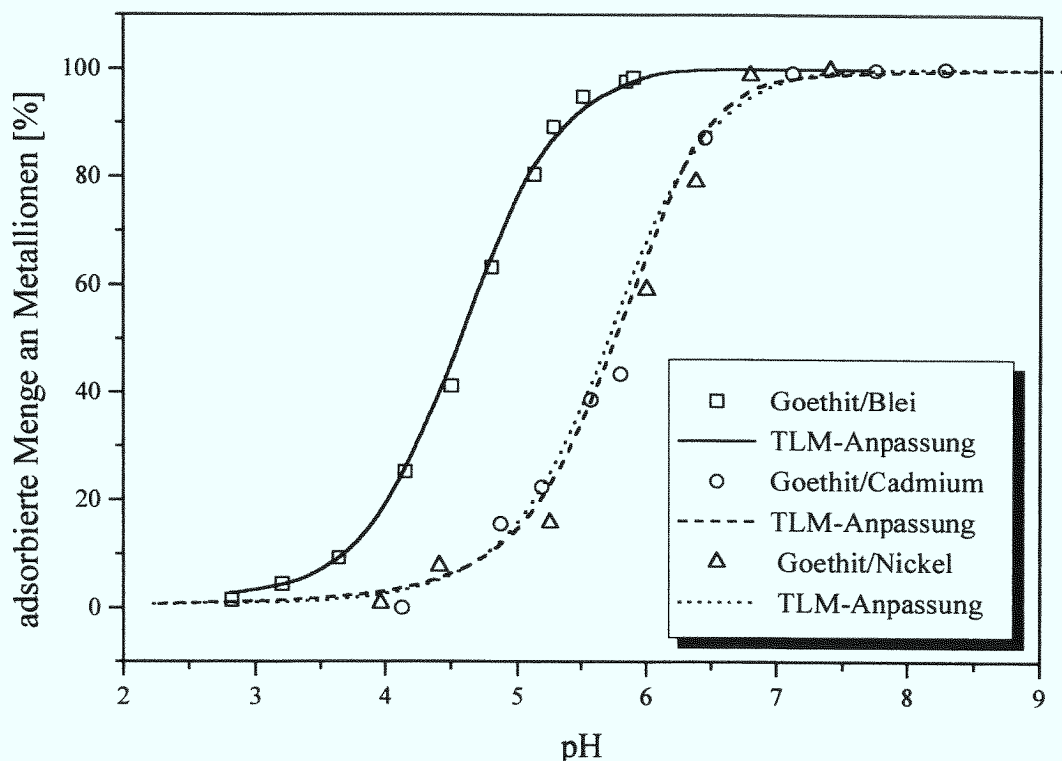


**Abb. 30:** pH-abhängige Sorptionsisothermen für die Bindung von  $M^{2+}$  ( $M = \text{Pb}, \text{Cd}, \text{Ni}$ ) an Goethit bei einer Ionenstärke von  $I = 0.002 \text{ M NaNO}_3$ .

Für alle drei Metalle beobachtet man einen steilen Anstieg der Adsorption von 0 auf 100 % der eingesetzten Metallionenkonzentration innerhalb eines relativ engen pH-Bereiches. Dabei erfolgt die Sorption von Blei-Ionen durch Goethit bei deutlich tieferen pH-Werten als für Cadmium- und Nickel-Ionen. Diese zeigen ein ähnliches Verhalten und adsorbieren bei höheren pH-Werten.

Je weiter die Sorptionsisotherme der entsprechenden Metallspezies zu höheren pH-Werten verschoben ist, umso schwächer ist die Affinität der Metallionen zur Oberfläche ausgeprägt. Der bei 50 % iger Adsorption der untersuchten Metallionen von Blei, Cadmium und Nickel gemessene pH-Wert ( $pH_{50}$ ) kennzeichnet die Spezifität der Schwermetallionen durch Goethit. Unter den gewählten Bedingungen lassen sich die  $pH_{50}$ -Werte aus den jeweiligen Sorptionsisothermen ermitteln. In der folgenden Tabelle 21 sind die Ergebnisse zusammengefasst. Da die  $pH_{50}$ -Werte mit den entsprechenden Hydrolysekonstanten der Metalle korrelieren, sind diese mit angeführt:

**Tab. 21:** Vergleich der  $pH_{50}$ -Werte und Hydrolysekonstanten für Blei-, Cadmium- und Nickel-Ionen.

| Metall $M^{2+}$ | $pH_{50}$ | $pK_H^{[81]}$ |
|-----------------|-----------|---------------|
| Pb              | 4,56      | 7,71          |
| Cd              | 5,78      | 10,08         |
| Ni              | 5,70      | 9,86          |

Demnach bilden Blei-Ionen in der Reihe  $Pb > Cd \approx Ni$  die stärksten Hydroxo-Komplexe <sup>[79]</sup>. Diese qualitative Betrachtung bestätigt den angenommenen Mechanismus für die Bindung von Schwermetallionen an Goethit durch Hydrolyse an der Oberfläche, d.h. es findet eine spezifische Adsorption von Schwermetall-Hydroxokomplexen statt. Die Spezifität der Schwermetalladsorption durch Goethit steigt dabei im allgemeinen mit steigender Affinität der Metalle zur Bildung von Hydroxo-Komplexen und Abnahme der entsprechenden  $pK_H$ -Werte an <sup>[81]</sup> (s. Tab. 21). Die Annahme der Bindung von Cadmium- und Nickel-Hydroxospezies an Goethit in der  $I$ -Ebene lässt sich durch TLM-Anpassungen bestätigen, wie im Folgenden gezeigt wird.

#### 6.2.2.2 TLM-Modellanpassung der Sorptionsisothermen

In der folgenden Tabelle 22 sind die Ergebnisse der TLM-Anpassungen für die Bindung der drei Metallionen von Blei, Cadmium und Nickel an Goethit bei einer Ionenstärke von  $I = 0,002 \text{ M NaNO}_3$  zusammengefasst:

**Tab. 22:** Parameter der TLM-Anpassung für die Bindung von Blei-, Cadmium- und Nickel-Ionen an Goethit.

|                                     | <i>System</i>       |                        |                       |
|-------------------------------------|---------------------|------------------------|-----------------------|
|                                     | <i>Goethit/Blei</i> | <i>Goethit/Cadmium</i> | <i>Goethit/Nickel</i> |
| Ionenstärke (mol/L)                 | 0,002               | 0,002                  | 0,002                 |
| $\log K_{\text{SOM}^+, \text{int}}$ | $-3,3 \pm 0,2$      | $-3,3 \pm 0,2$         | $-3,1 \pm 0,2$        |
| $\log K_{\text{SOMOH}, \text{int}}$ | $-4,5 \pm 0,3$      | $-6,1 \pm 0,2$         | $-5,9 \pm 0,2$        |

Die für alle drei Metallionen nahezu identischen Konstanten  $\log K_{\text{SOM}^+, \text{int}}$  deuten darauf hin, dass keine elementspezifischen Wechselwirkungen zwischen der solvatisierten  $M^{2+}$ -Spezies und der Oxid-Oberfläche vorliegen. Vielmehr zeigen die Konstanten  $\log K_{\text{SOMOH}, \text{int}}$  eine Abhängigkeit, die mit den entsprechenden Hydrolysekonstanten in wässriger Lösung gut korreliert. Diese Korrelation ist in der folgenden Abbildung 31 verdeutlicht:

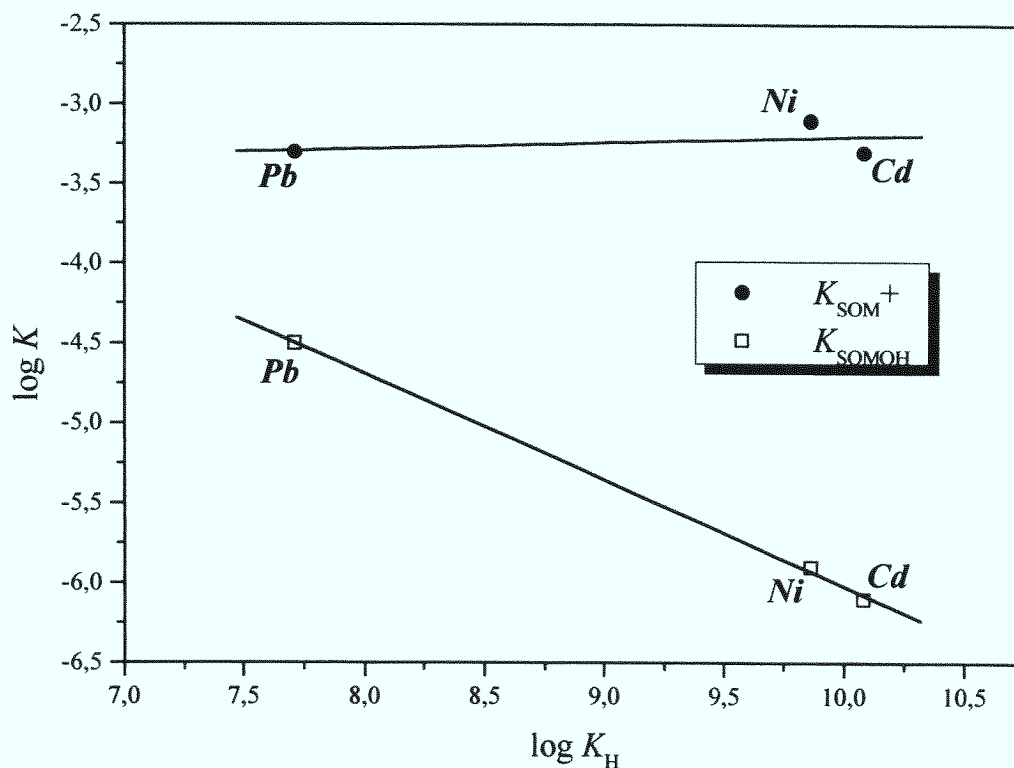


**Abb. 31:** Korrelation zwischen den Hydrolysekonstanten und den Hydroxo-Komplexkonstanten der Metalle  $M^{2+}$  ( $M = \text{Pb}, \text{Cd}, \text{Ni}$ ).

### 6.2.3 Auswertungsmethode nach Kallay

Alternativ zum TLM-Modell kann der Sorptionsprozess mit Hilfe des Zweischicht-Modells („Double Layer Model“ DLM) unter Zuhilfenahme des  $\zeta$ -Potenzials nach Kallay ausgewertet werden.

#### 6.2.3.1 Adsorption von Bleispezies an Goethit

Die in Abschnitt 4.1.1.2 eingeführte Auswertungsmethode nach Kallay beschreibt die Adsorption von Metallspezies an der Grenzfläche fest-flüssig, indem Daten aus Adsorptionsmessungen mit entsprechenden Daten der elektrokinetischen Untersuchungen miteinander kombiniert und zur Auswertung herangezogen werden. In der folgenden Abbildung 32 sind die Ergebnisse des Auswertungsprozesses zusammengefasst:

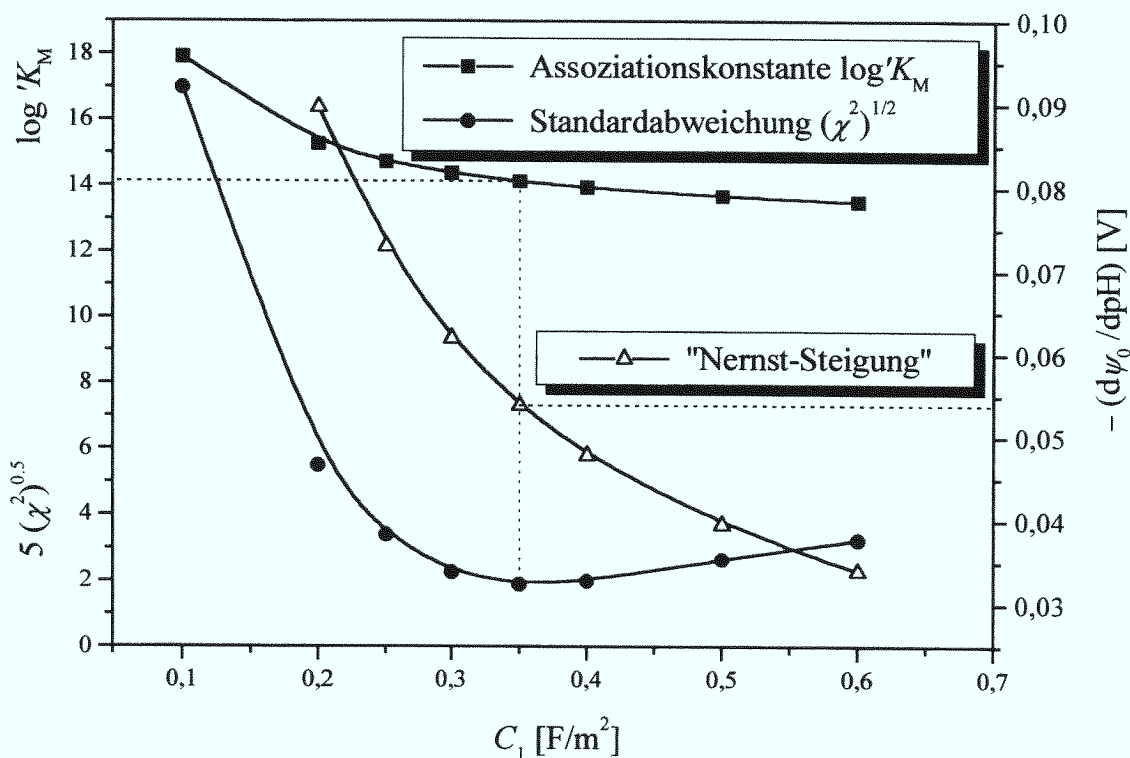


**Abb. 32:** Zusammenfassung des Auswertungsprozesses nach Kallay für die Bindung von Bleispezies an Goethit unter Variation von  $C_1$ . Linke Ordinate: Standardabweichung der mittleren Assoziationskonstante  $'K_M (\chi^2)^{1/2}$  (●), mittlere Assoziationskonstante  $'K_M$  (■). Rechte Ordinate: Änderung des Potentials in Abhängigkeit vom pH-Wert (Δ). Die gepunkteten Linien (...) zeigen die Werte der bestmöglichen Anpassung.

Auf der linken Ordinate sind sowohl die Standardabweichung der mittleren Assoziationskonstante  $'K_M (\chi^2)^{1/2}$  als auch die mittlere Assoziationskonstante  $\log 'K_M$  gegen die Kapazität  $C_1$  aufgetragen. Die rechte Ordinate zeigt die pH-Abhängigkeit des Potentials ebenfalls gegen die Kapazität. Für  $C_1 = 0,35 \text{ F/m}^2$  weist die Standardabweichung ein Minimum auf und der zugehörige Wert für  $\log 'K_M$  entspricht 14,0. Alle in Kapitel 4.1.1.2 genannten fünf Kriterien werden nur für  $z = 1$ ,  $n = 1$ ,  $m = 1$  von einer Metallspezies eindeutig erfüllt, also für den Fall, dass die Blei-Ionen als Hydroxo-Spezies  $\text{PbOH}^+$  an negativ geladenen Oberflächengruppen  $\{\text{SO}^-\}$  in der  $I$ -Ebene binden.

Der Effekt des pH-Wertes auf die elektrostatischen Potentiale  $\psi$  bei der Bindung von Blei-Ionen an Goethit ist in der folgenden Abbildung 33 dargestellt. Es sind zusammenfassend die berechneten Potentiale  $\psi_0$ ,  $\psi_1$  sowie das experimentelle  $\zeta$ -Potential in Abhängigkeit vom pH-Wert für eine Kapazität von  $C_1 = 0,35 \text{ F/m}^2$  angeführt:

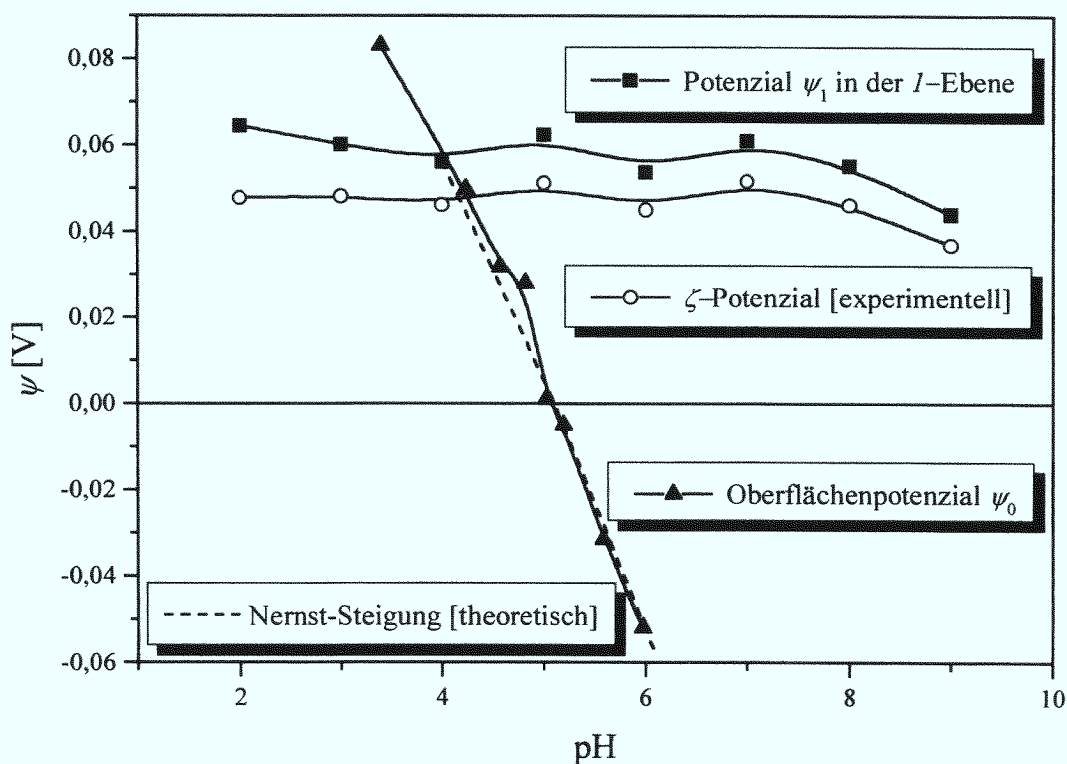


**Abb. 33:** Einfluss des pH-Wertes auf die Potentiale  $\psi_0$  und  $\psi_1$  sowie auf das  $\zeta$ -Potential für die Bindung von Blei-Ionen an Goethit.

Man erkennt, dass  $\psi_0$  eine lineare Abhängigkeit vom pH zeigt und gut mit der theoretischen Steigung übereinstimmt. Der Wert für die Steigung beträgt 53,9 mV und erfüllt somit das dritte Kriterium.  $\psi_1$  und das  $\zeta$ -Potenzial sind über den gesamten pH-Bereich nahezu konstant, in Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

Diese Auswertungsmethode ergibt also qualitativ ein identisches Ergebnis wie das TLM-Modell, nämlich dass  $\text{Pb}^{2+}$  bevorzugt als  $\text{PbOH}^+$ -Hydroxokomplex in der 1-Ebene an Goethit sorbiert. Die absoluten Werte der Konstanten lassen sich jedoch nicht vergleichen, da beide Modelle von unterschiedlichen Annahmen ausgehen.

### 6.2.3.2 Adsorption von Cadmiumspezies an Goethit

Der oben beschriebene Auswertungsprozess wird nun auf das System Goethit/Cadmium-Ion angewandt <sup>[45]</sup>. Der Einfluss des pH-Wertes auf die Sorption von Cadmium-Ionen an Goethit und der zugehörigen  $\zeta$ -Potenziale ist in Abbildung 34 wiedergegeben:

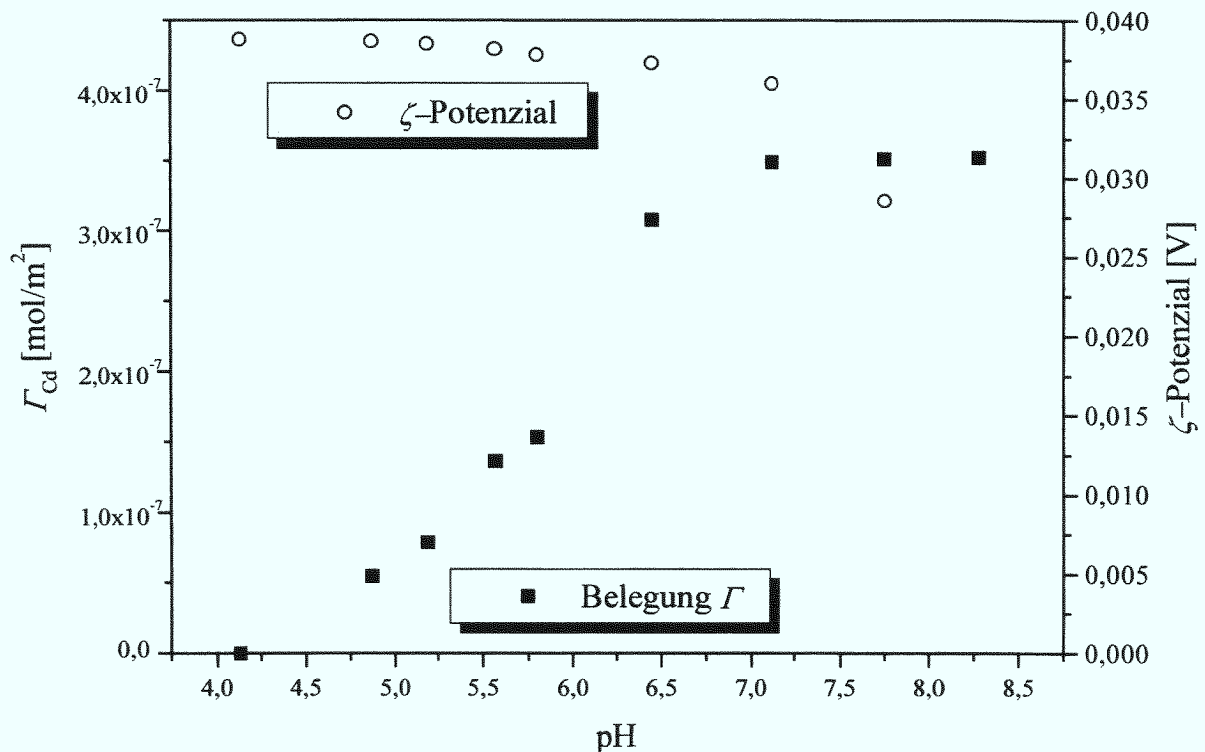


**Abb. 34:** pH-abhängige Sorptionsisotherme für die Bindung von Cadmium-Ionen an Goethit und entsprechende  $\zeta$ -Potenziale.

$[c_{0,\text{Cd}} = 0.25 \text{ mM Cd(NO}_3)_2, c_{0,\text{Goe}} = 10.0 \text{ g/L}, I = 0.001 \text{ M NaNO}_3]$ .

Aufgetragen ist die Belegung  $\Gamma$  der Goethit-Oberfläche mit Cadmium-Ionen (in mol/m<sup>2</sup>) sowie das  $\zeta$ -Potenzial (rechte Ordinate) gegen den pH-Wert. Die Sättigung der Oberfläche mit der Cadmiumspezies erfolgt bei einem pH  $\approx 7,5$ . Die im System Goethit/Cadmium-Ion ermittelten Zetapotenziale sind um bis zu 10 mV kleiner als im System Goethit/Blei-Ion und zeigen eine geringe Streuung.

Die Ergebnisse des Auswertungsprozesses sind für einen Abstand von  $s = 15 \text{ \AA}$  und der Annahme der Sorption als Hydroxo-Spezies  $\text{CdOH}^+$  an negativ geladenen Oberflächengruppen  $\{\text{SO}^-\}$  in der folgenden Abbildung 35 zusammengefasst:

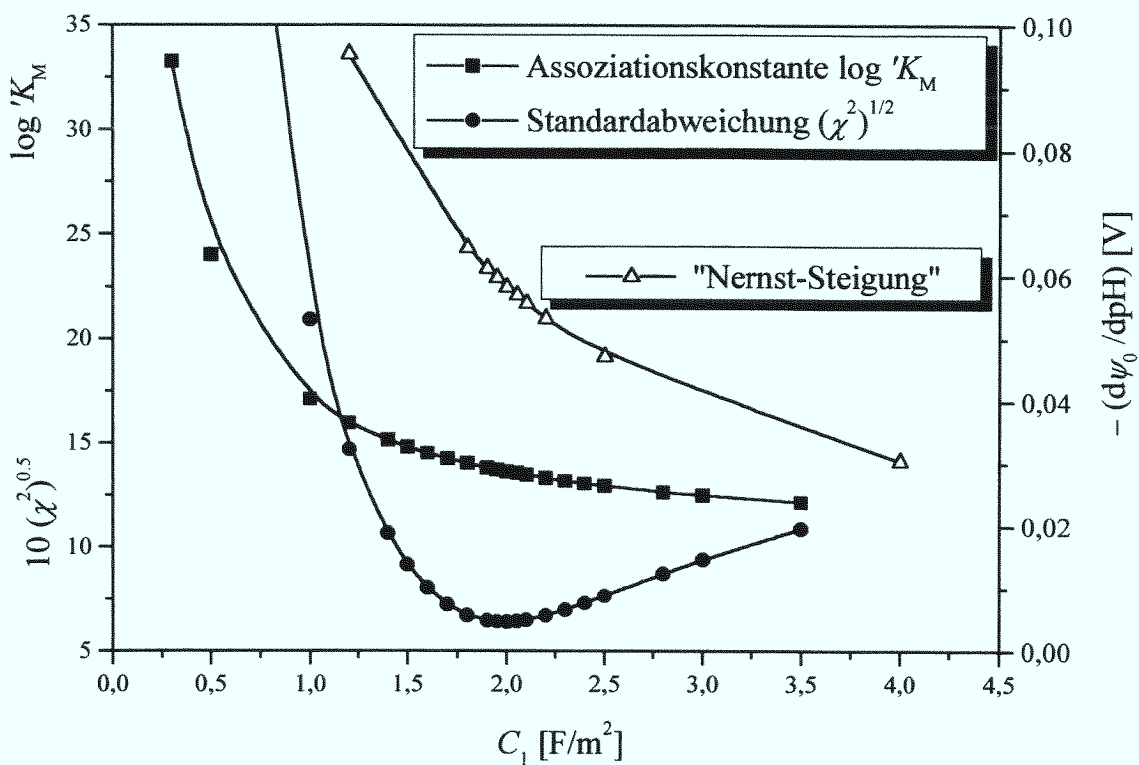


**Abb. 35:** Zusammenfassung des Auswertungsprozesses nach Kallay für die Bindung von Cadmiumspezies an Goethit unter Variation von  $C_1$ . Linke Ordinate: Standardabweichung der mittleren Assoziationskonstante  $'K_M (\chi^2)^{1/2}$  (●), mittlere Assoziationskonstante  $'K_M$  (■). Rechte Ordinate: Änderung des Potentials in Abhängigkeit vom pH-Wert (Δ).

Unter Berücksichtigung der oben genannten Kriterien gilt festzuhalten, dass die Kapazität  $C_1$  in einem Bereich zwischen 2,0 und 2,5 F/m<sup>2</sup> variiert. Die zugehörigen Werte für  $\log 'K_M$  werden zu 13,7 und 13,0 bestimmt.

Die berechneten Steigungen betragen somit 58 mV/pH und 47 mV/pH. In Analogie zu Kapitel 6.2.3.1 ist der Einfluss des pH-Wertes auf die elektrostatischen Potentiale  $\psi$  bei der Sorption der Cadmiumspezies an Goethit untersucht worden und in Abbildung 36 dargestellt:

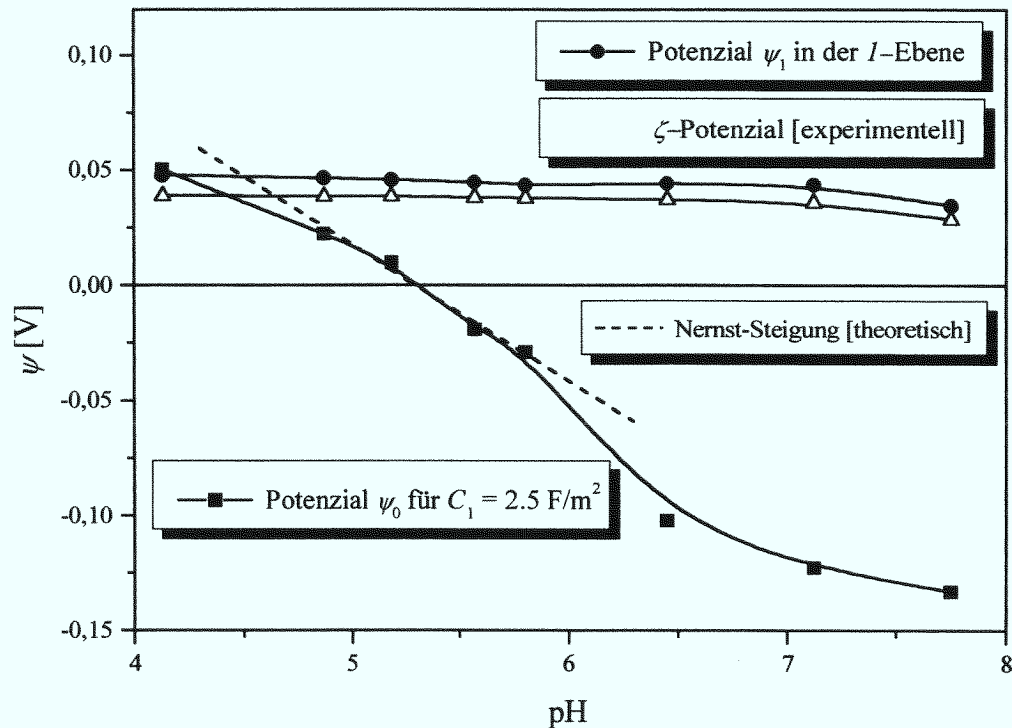


**Abb. 36:** Einfluss des pH-Wertes auf die Potentiale  $\psi_0$  (für  $C_1 = 2,5 \text{ F/m}^2$ ) und  $\psi_1$  sowie auf das  $\zeta$ -Potenzial für die Bindung von Cadmium-Ionen an Goethit.

Aufgetragen sind neben dem berechneten Oberflächenpotential  $\psi_0$  für eine Kapazität von  $C_1 = 2,5 \text{ F/m}^2$ , das Potenzial  $\psi_1$  sowie das  $\zeta$ -Potenzial gegen den experimentellen pH-Wert. Man erkennt, dass sowohl  $\psi_1$  als auch das  $\zeta$ -Potenzial im gesamten pH-Bereich nahezu pH-unabhängig sind. Die Übereinstimmung von  $\psi_0$  mit der theoretischen Kurve ist gut und erfüllt die Kriterien.

In der folgenden Tabelle 23 sind die Ergebnisse der Auswertungsmethode nach Kallay sowohl für die Sorption der Blei- als auch der Cadmiumspezies an Goethit zusammengefasst:

**Tab. 23:** Zusammenfassung der Ergebnisse des Auswertungsprozesses nach Kallay <sup>[45],[46]</sup>

|                                     | <i>System</i>                           |                                         |
|-------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
|                                     | <i>Goethit/Blei</i>                     | <i>Goethit/Cadmium</i>                  |
| Bindende Metallspezies              | PbOH <sup>+</sup> an {SO <sup>-</sup> } | CdOH <sup>+</sup> an {SO <sup>-</sup> } |
| Kapazität $C_1$ (F/m <sup>2</sup> ) | 0,35                                    | 2,0 – 2,5                               |
| log 'K <sub>M</sub>                 | 14,0 ± 0,2                              | 13,3 ± 0,35                             |
| – (dψ <sub>0</sub> /dpH) (mV)       | 54                                      | 58 – 47                                 |

Während im TLM-Modell für beide Metallspezies eine Kapazität von  $C_1 = 1,5 \text{ F/m}^2$  angesetzt wird, nimmt  $C_1$  in der Auswertungsmethode nach Kallay verschiedene Werte an (Tab. 23). Dies lässt sich qualitativ mit den unterschiedlichen Polarisierbarkeiten der jeweiligen Spezies MOH<sup>+</sup> begründen, da die Kapazität  $C_1$  stark von der Dielektrizitätskonstante des Mediums zwischen der Goethit-Oberfläche und der *I*-Ebene abhängig ist. Für die hier ermittelten Assoziationskonstanten log 'K<sub>SOPbOH</sub> = 14,0 und log 'K<sub>SOCdOH</sub> = 13,3 liegen keine Vergleichswerte vor, jedoch können sie als ein relatives Mass für die hohe Affinität der jeweiligen Metallspezies zur Goethit-Oberfläche gedeutet werden. Diese Assoziationskonstanten können nicht mit den Konstanten log K<sub>SOPbOH</sub>- und log K<sub>SOCdOH</sub> der TLM-Modellanpassungen verglichen werden, da die Methode nach Kallay ein modifiziertes DLM-Modell zur Grundlage hat, in der die Sorption von Gegenionen in der *I*-Ebene nicht berücksichtigt wird. In beiden Fällen gelangt man jedoch zu demselben Schluss, dass nämlich die Schwermetallionen als Hydroxo-Spezies MOH<sup>+</sup> in der *I*-Ebene an negativ geladenen Oberflächengruppen {SO<sup>-</sup>} sorbieren.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die hier präsentierten Resultate qualitativ gut mit den Ergebnissen der TLM-Anpassungen übereinstimmen und sich gegenseitig ergänzen, sodass diese Auswertungsmethode nach Kallay, welche Adsorptionsdaten mit entsprechenden Daten der elektrokinetischen Messungen kombiniert, sich allgemein zur Beschreibung der Prozesse an Grenzflächen eignet.

#### 6.2.4 Einfluss ionischer Tenside auf die Sorption von Blei-Ionen an Goethit

Wie in der Einleitung erwähnt, sollen die hydrophoben Eigenschaften natürlicher Huminsäuren auf die Sorption von Schwermetallionen an Goethit durch Tenside simuliert werden. Es wurden Goethit-Proben mit einer definierten sorbierten Menge an Blei-Ionen bei konstantem pH-Wert vorgelegt und mit steigenden Zugaben des kationischen bzw. anionischen Tensids versetzt. Man bestimmt zunächst jeweils eine Adsorptionsisotherme des Tensids im System Goethit/Blei-Ion, sodass Rückschlüsse auf den Sorptionsmechanismus getroffen werden können. In der folgenden Abbildung 37 ist der Einfluss des kationischen Tensids Dodecyltrimethylammoniumbromid ( $\text{DTA}^+\text{Br}^-$ ) auf die Sorption von Blei-Ionen an Goethit bei einem  $\text{pH} = 5,0$  gezeigt. Aufgetragen ist die adsorbierte Menge an Tensid gegen die entsprechende Gleichgewichtskonzentration  $c_{\text{DTABr}}$ .

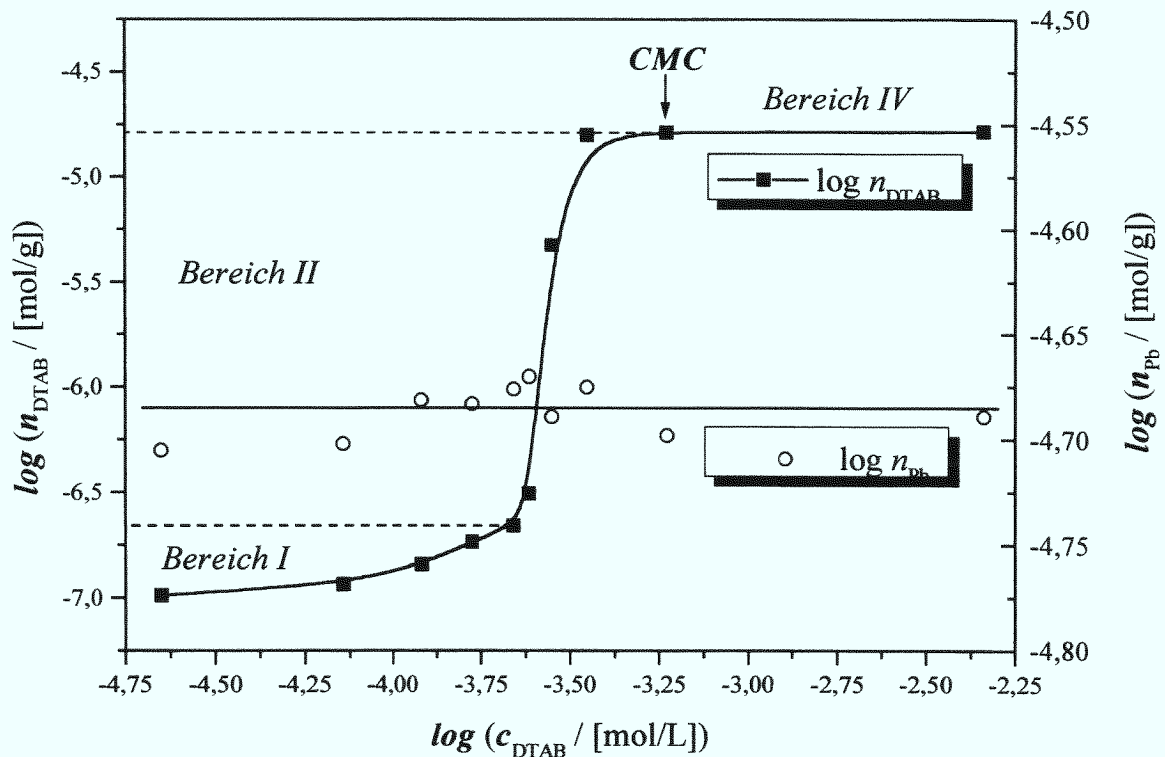


**Abb. 37:** Adsorptionsisotherme für die Sorption von DTABr an Goethit in Gegenwart von Blei-Ionen bei  $\text{pH} = 5,0$ . Linke Ordinate: sorbierte Menge an DTABr (■), rechte Ordinate: sorbierte Menge an Blei-Ionen (○).

Aus der doppelt-logarithmischen Auftragung resultiert eine S-förmige Adsorptionsisotherme, die sich in vier Bereiche unterteilen lässt<sup>[18]</sup>.

Im Bereich I werden zunächst vereinzelt DTABr-Monomere an negativ geladenen Oberflächengruppen  $\{\text{SO}^-\}$  sorbieren, eventuell unter Verdrängung von Gegenionen, die spezifisch an der Goethit-Oberfläche gebunden sind. In diesem Stadium bleiben die elektrischen Eigenschaften der Goethit-Oberfläche, d.h. seine Oberflächenladung und das Oberflächenpotenzial, im wesentlichen unverändert.

Im Bereich II der Adsorption nimmt die Steigung der Isotherme deutlich zu, was auf kooperative Effekte zurückzuführen ist. Neben der elektrostatischen Anziehung zu den negativ geladenen Oberflächengruppen, kommen hier noch die lateralen Wechselwirkungen zwischen den hydrophoben Gruppen der adsorbierten Tensidmoleküle zum Tragen, wobei sich aggregierte Strukturen oder Hemimizellen ausbilden können <sup>[21]</sup>.

In manchen Fällen wird ein Übergangszustand im Bereich III beobachtet, in dem die zunehmende Abstossung von geladenen Kopfgruppen eine Abflachung der Isothermen unterhalb der CMC bewirkt, was hier jedoch nicht zutrifft.

Stattdessen gelangt man in den Bereich IV oberhalb der CMC, wo die Monomerkonzentration in der Volumenphase konstant ist und die adsorbierte Menge daher ein Plateau erreicht. Der experimentell erhaltene CMC-Wert von  $5,9 \cdot 10^{-4}$  M weicht jedoch deutlich von dem in der Literatur angegebenen Wert von  $\text{CMC}_{\text{DTABr}} = 1,56 \cdot 10^{-2}$  M ab <sup>[21]</sup>. Diese unterschiedlichen CMC-Werte sind wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die Isotherme bei einer Ionenstärke von  $I = 0,001$  M  $\text{NaNO}_3$  aufgenommen wurde und die Ionenstärke einen Einfluss auf die CMC hat. Zudem wirken sich eventuelle Spuren von Verunreinigungen ebenfalls auf die CMC aus. Wie die waagerechte, durchgezogene Linie zeigt, wird unter den gewählten Bedingungen die Sorption der Metallionen an Goethit durch das Kationensid nicht beeinflusst.

Während DTABr vorwiegend durch Physisorption und Oberflächenmizellbildung adsorbiert wird, beobachtet man beim anionischen Tensid  $\text{Na}^+\text{DS}^-$  eine komplexere Isotherme <sup>[20]</sup>, wie in der folgenden Abbildung 38 am Beispiel der Adsorptionsisotherme von NaDS an Goethit in Gegenwart von Blei-Ionen bei einem pH von 5,0 angeführt ist. In der doppelt-logarithmischen Auftragung ist die adsorbierte Menge an NaDS gegen die entsprechende Gleichgewichtskonzentration dargestellt:

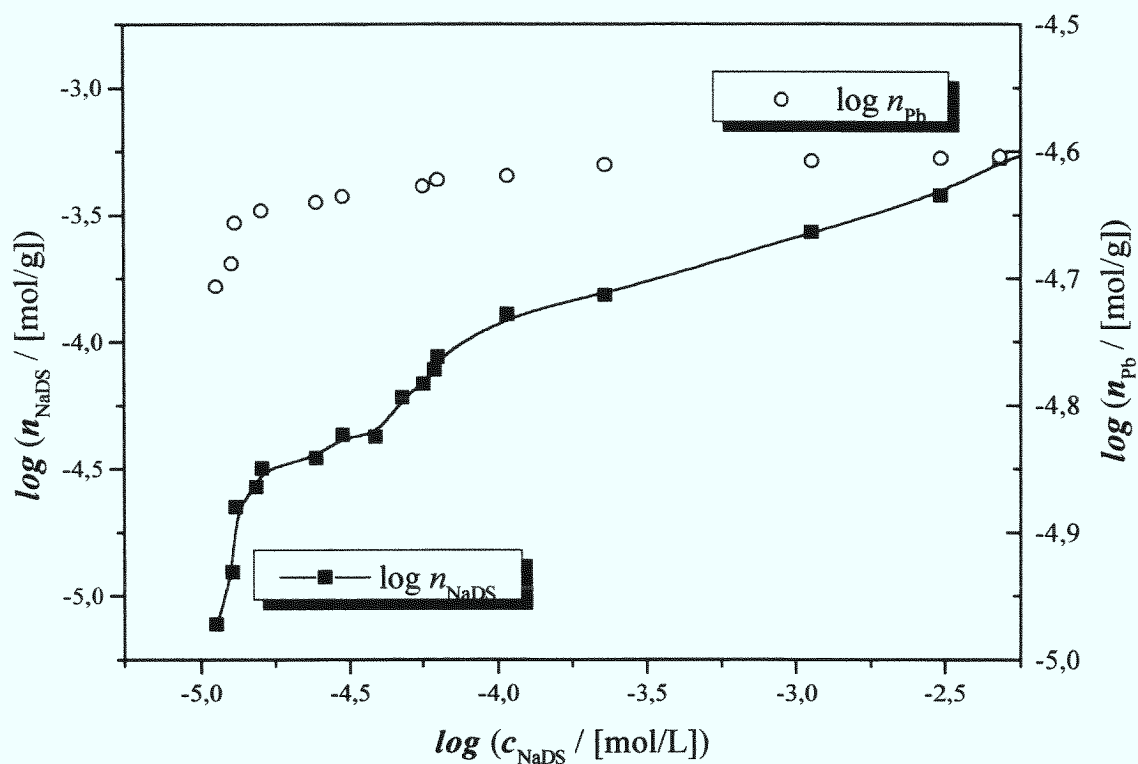


**Abb. 38:** Adsorptionsisotherme für die Sorption von NaDS an Goethit in Gegenwart von Blei-Ionen bei pH = 5,0. Linke Ordinate: sorbierte Menge an NaDS (■), rechte Ordinate: sorbierte Menge an Blei-Ionen (○).

Es wird eine L4-Isotherme mit zwei ausgeprägten Plateaus erhalten. Bei sehr kleinen Tensidkonzentrationen ( $\log c_{\text{NaDS}} < -4,8$ ) erfolgt zunächst eine starke Sorption von NaDS, verbunden mit einer leichten Zunahme der sorbierten Bleimenge, was wahrscheinlich auf eine Wechselwirkung zwischen  $\text{DS}^-$  und  $\text{PbOH}^+$  an der Goethit-Oberfläche zurückzuführen ist, jedoch nicht näher interpretiert werden kann. Eine Fällung als  $\text{Pb}(\text{DS})_2$  ist nicht anzunehmen, da das berechnete Ionenprodukt  $[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{DS}^-]^2$  mit  $\log K = -13,5$  kleiner ist als das Löslichkeitsprodukt für  $\text{Pb}(\text{DS})_2$  mit  $\log K_L = -10,6$  [23]. Platzbedarfsrechnungen haben gezeigt, dass bis zum Erreichen des ersten Plateaus ( $\log c_{\text{NaDS}} = -4,4$ ) pro Tensidmolekül ein Platz von  $280 \text{ \AA}^2$  zur Verfügung steht, sodass eine flache Anordnung der Teilchen resultiert. Mit weiterer Sorption wird das zweite Plateau ( $\log c_{\text{NaDS}} = -4,0$ ) erreicht und es findet eine Umordnung der Tensidmoleküle auf der Goethit-Oberfläche statt, wobei sie sich aufrichten und eine Monoschicht ausbilden. Nun steht pro Molekül nur noch ein Platz von  $60 \text{ \AA}^2$  zur Verfügung, was dem Platzbedarf einer Kopfgruppe im Tensidmolekül entspricht.

Die gebundene Menge an Blei-Ionen bleibt dabei konstant, sodass die elektrostatischen Bedingungen an der Oberfläche ebenfalls als konstant angesehen werden können. Mit weiterer Zunahme der Tensidkonzentration ( $\log c_{\text{NaDS}} < -4,0$ ) beobachtet man auf der Goethit-Oberfläche Tensid-Doppelschichten.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass insbesondere bei niedrigen NaDS-Konzentrationen eine erhöhte Bindung von Blei-Ionen an Goethit beobachtet wird, wobei keine Fällung als  $\text{Pb}(\text{DS})_2$  auf der Oberfläche stattfindet, sondern vielmehr eine Wechselwirkung zwischen  $\text{DS}^-$  und  $\text{PbOH}^+$  anzunehmen ist.

### 6.3 Kinetische Untersuchungen am System Goethit/Schwermetallion

Weiteren Aufschluss über den Bindungsmechanismus von Schwermetallionen an Goethit wird durch die Bestimmung der Reaktionsraten gewonnen. Die Adsorption von Metallkationen an Eisenoxiden erfolgt verhältnismässig schnell. Zur Aufklärung des Mechanismus und der Kinetik der Bindung von Schwermetallionen an Goethit kann daher die konduktometrische Drucksprung-Relaxationsmethode herangezogen werden, die die Detektion schneller Reaktionen im Millisekunden- bis Sekunden-Bereich erlaubt.

### 6.3.1 Kinetik der Bindung von Blei-Ionen an Goethit

Um zunächst sicherzustellen, dass weder die reine Goethit-Suspension noch die verwendete Bleinitratlösung einen Beitrag zum beobachteten Effekt zeigen, wurden Referenzmessungen durchgeführt, die in der folgenden Abbildung 39 angeführt sind. Neben den Relaxationskurven einer reinen Goethit-Suspension und einer reinen Bleinitratlösung, ist zum Vergleich eine Messkurve für das System Goethit/Blei für einen pH-Wert von 5.0 und eine Temperatur von 25°C dargestellt. Aufgetragen ist die relative Leitfähigkeit  $\Delta\kappa/\kappa$  (in %) gegen die Zeit  $t$  (in s):

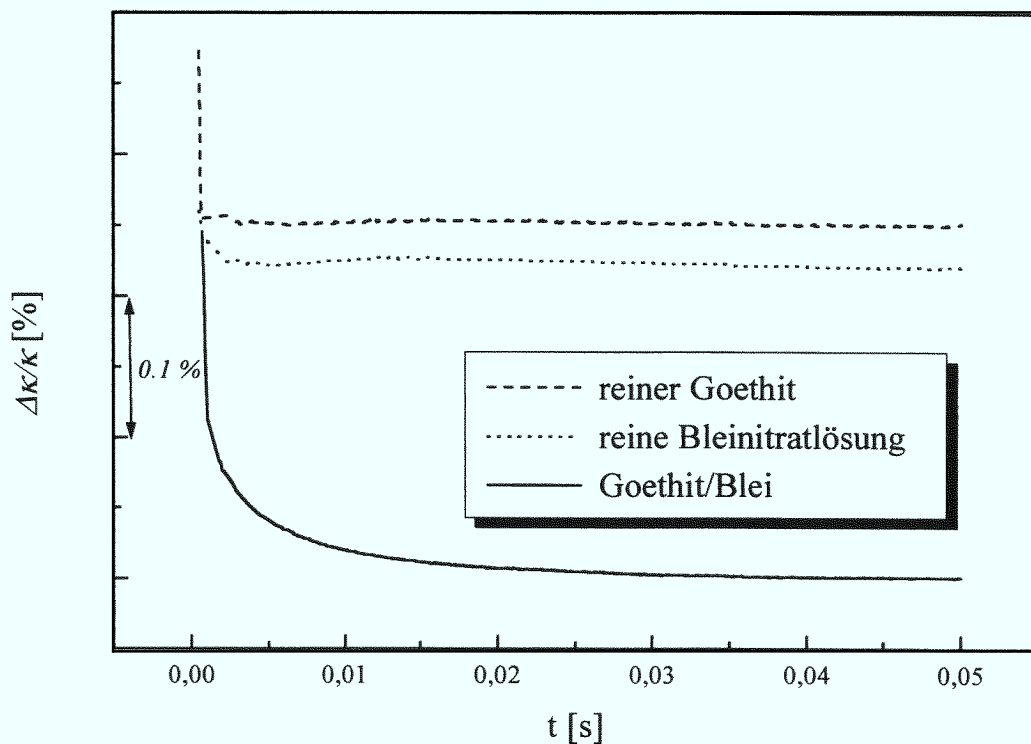


**Abb. 39:** Drucksprung-Relaxationskurven (Referenzmessungen) für das System Goethit/ $\text{Pb}^{2+}$ , für eine reine Goethit-Suspension sowie für eine reine Bleinitratlösung bei  $\text{pH} = 5.0$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  und  $c_{0,\text{Goe}} = 10.0 \text{ g/L}$ .

Zur besseren Darstellung sind die Kurven um einen konstanten Wert entlang der Ordinate verschoben. Der Abbildung 39 kann man entnehmen, dass weder die reine Goethit-Suspension noch die reine Bleinitratlösung einen Beitrag zu der eigentlichen Reaktion und dem beobachteten Effekt leisten, d.h. es wird nur die Bindungskinetik von Blei an Goethit detektiert.

### 6.3.1.1 pH-Abhängigkeit der Bindungskinetik von Blei-Ionen an Goethit

Die Kinetik der Bindung von Schwermetallionen an Goethit wird insbesondere vom pH-Wert und der Temperatur beeinflusst. Die pH-Abhängigkeit ist an Hand der Relaxationskurve für Blei-Ionen in Abbildung 40 für eine Temperatur von 20°C exemplarisch verdeutlicht. Aufgetragen ist wiederum die relative Leitfähigkeit  $\Delta\kappa/\kappa$  (in %) gegen die Zeit  $t$  (in s):

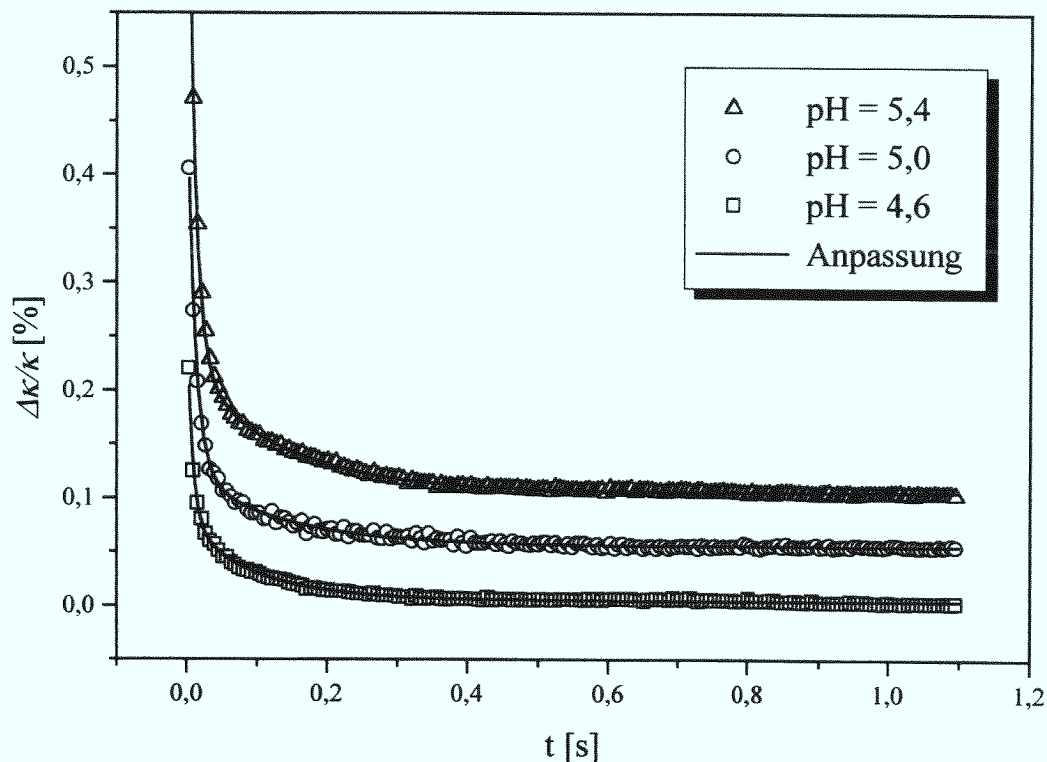


**Abb. 40:** pH-abhängige Drucksprungmessungen für die Bindung von Blei-Ionen an Goethit bei  $T = 20^\circ\text{C}$ . Die Anpassung an die Kurven erfolgte mit Gleichung (4.53).

$[c_{0,\text{Goe}} = 10.0 \text{ g/L}, c_{0,\text{Pb}} = 0.5 \text{ mM Pb(NO}_3)_2]$ .

Man erkennt, dass kein einfacher Relaxationsprozess vorliegt, sodass angenommen werden kann, dass bei der Bindung der Metallionen an Goethit zwei nachfolgende Prozesse beteiligt sind:

- ① ein schneller Relaxationsprozess mit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und
- ② ein langsamerer Relaxationsschritt mit einer komplexeren Zeitabhängigkeit.

Der erste, schnelle Prozess kann der Diffusion der Metallionen und ihrer Bindung an die Goethit-Oberfläche zugeordnet werden (Kapitel 4.2). Dieser Schritt wurde von Hayes *et al.*<sup>[82]</sup> dagegen als reaktionskontrollierter Prozess postuliert, was eine grössere Temperaturabhängigkeit der Relaxationskurven voraussetzt, die hier nicht bestätigt werden konnte (s. unten). Es ist vielmehr ein diffusionskontrollierter Mechanismus anzunehmen, wobei für die Diffusion an die elektrisch geladene Grenzfläche zur Zeit kein Modell verfügbar ist, sodass keine weiteren Aussagen möglich sind. Der Mechanismus kann über den ersten Exponentialterm in Gleichung (4.53) jedoch annähernd beschrieben werden.

Der zweite, langsamere Schritt, nämlich die Diffusion der Metallionen in den Goethit und ihre Bindung an den inneren Flächen, ist geschwindigkeitsbestimmend und von Jost<sup>[48]</sup> für den Fall der Diffusion in einen langgestreckten (unendlichen) Zylinder ausführlich diskutiert worden. Dieser Prozess wird durch die Reihenentwicklung in Gleichung (4.53) interpretiert. Daher wird Gleichung (4.53) an die Relaxationskurven unter Variation von  $A_1$ ,  $k_1$ ,  $A_2$ ,  $k_2$  angepasst. Die erhaltenen Kurven sind in Abbildung 40 eingetragen und zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Relaxationskurven. Die Beschreibung der Kinetik durch das angenommene Modell (s. Kapitel 4.2.1.1) ist somit gerechtfertigt. In der folgenden Tabelle 24 sind die Parameter der Anpassung der Drucksprung-Relaxationskurven aus Abb. 40 angeführt:

**Tab. 24:** Auswertung der Drucksprung-Relaxationsmessungen für das System Goethit/Blei nach Gleichung (4.53) für  $T = 20^\circ\text{C}$  und verschiedene pH-Werte.

|                               | $\text{pH} = 4,6$ | $\text{pH} = 5,0$ | $\text{pH} = 5,4$ |
|-------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| $A_1$                         | 0,158             | 0,358             | 0,575             |
| $k_1 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ | 132,9             | 92,3              | 102,2             |
| $A_2$                         | 0,098             | 0,099             | 0,167             |
| $k_2 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ | 1,68              | 1,30              | 1,28              |

Die Werte für  $k_1$  und  $k_2$  unterscheiden sich deutlich voneinander und können eindeutig den oben beschriebenen Prozessen zugeordnet werden. Die Geschwindigkeitskonstanten sind mit  $k_1 \approx 100 \text{ s}^{-1}$  und  $k_2 \approx 1,4 \text{ s}^{-1}$  über den gesamten pH-Bereich nahezu konstant, sodass unter den hier betrachteten Bedingungen kein signifikanter Einfluss des pH-Wertes bei der Sorption von Blei-Ionen an Goethit zu beobachten ist. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  für die Diffusion der Teilchen an die Goethit-Oberfläche im wesentlichen vom Potenzial  $\psi_1$  in der I-Schicht abhängt.

Nach der Gouy-Chapman Theorie ist  $\psi_1$  proportional zum  $\zeta$ -Potenzial (vgl. Abbildung 33), das in einem pH-Bereich von 4,0 bis 5,5 konstant ist, sodass rückschliessend keine pH-Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  zu erwarten ist. Weiterhin ist anzunehmen, dass  $\psi_1$  in den Poren konstant sein wird, da die Grösse der Poren kleiner als der Kehrwert der Debye-Länge  $\kappa$  ist und somit auch  $k_2$  pH-unabhängig wird.

### 6.3.1.2 Temperaturabhängigkeit der Bindungskinetik von Blei-Ionen an Goethit

Die Temperaturabhängigkeit der Sorption von Blei-Ionen an Goethit ist in der folgenden Abbildung 41 wiedergegeben.

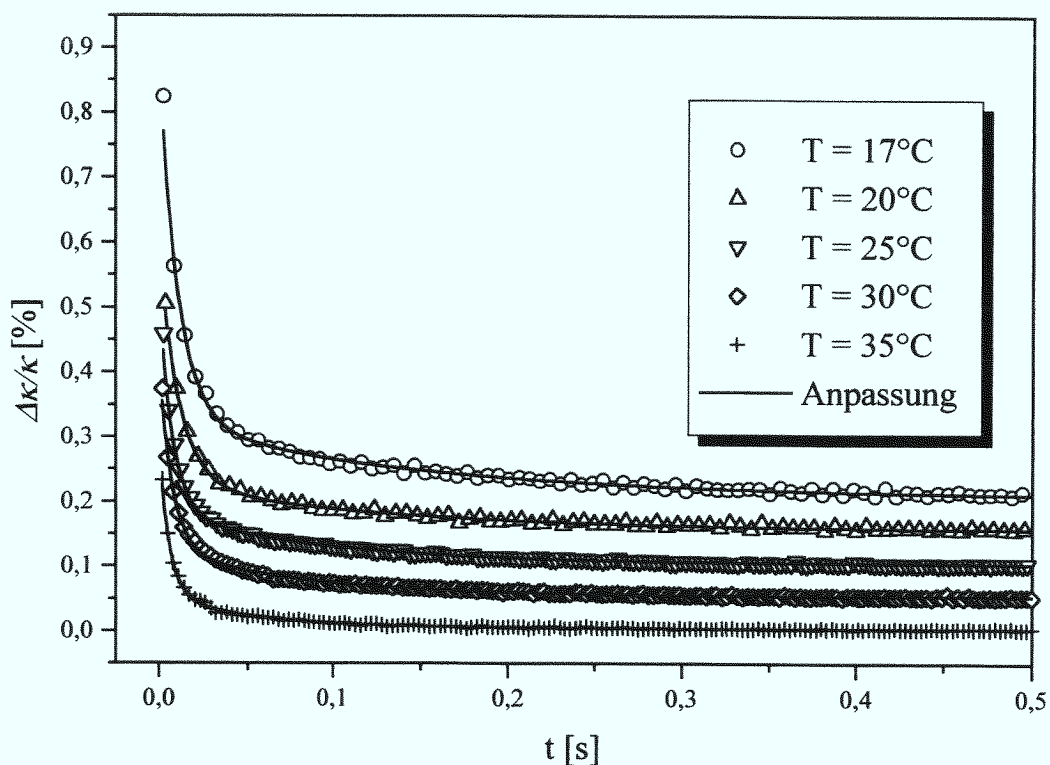


**Abb. 41:** Temperaturabhängige Drucksprungmessungen für die Bindung von Blei-Ionen an Goethit bei  $\text{pH} = 5,0$ . Die Anpassung an die Kurven erfolgte mit Gl. (4.53).

$[c_{0,\text{Goe}} = 10,0 \text{ g/L}, c_{0,\text{Pb}} = 0,5 \text{ mM Pb(NO}_3)_2]$ .

Die Anpassung von Gleichung (4.53) an die Relaxationskurven liefert folgende Daten (Tab. 25):

**Tab. 25:** Auswertung der Drucksprung-Relaxationsmessungen für das System Goethit/Blei nach Gleichung (4.53) für  $\text{pH} = 5.0$  und verschiedene Temperaturen.

|                       | $T = 17^\circ\text{C}$ | $T = 20^\circ\text{C}$ | $T = 25^\circ\text{C}$ | $T = 30^\circ\text{C}$ | $T = 35^\circ\text{C}$ |
|-----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| $A_1$                 | 0,533                  | 0,358                  | 0,329                  | 0,276                  | 0,222                  |
| $k_1 (\text{s}^{-1})$ | 95,6                   | 92,3                   | 136,8                  | 138,3                  | 176,9                  |
| $A_2$                 | 0,162                  | 0,099                  | 0,108                  | 0,100                  | 0,071                  |
| $k_2 (\text{s}^{-1})$ | 1,2                    | 1,3                    | 1,8                    | 2,1                    | 3,1                    |

Die temperaturabhängigen Relaxationskurven zeigen nur für die zweite Geschwindigkeitskonstante eine eindeutige Tendenz, wobei eine Temperaturerhöhung von  $17^\circ\text{C}$  auf  $35^\circ\text{C}$  eine Verdoppelung von  $k_2$  bewirkt. Damit lässt sich für den zweiten Relaxationsschritt mit  $k_2$  eine mittlere Aktivierungsenergie  $E_A$  für die Poren-Diffusion angeben. Dieser Sachverhalt ist in der folgenden Abbildung 42 als Arrhenius-Plot dargestellt. Aufgetragen ist  $\ln k_2$  gegen  $1/T$  (in  $\text{K}^{-1}$ ):

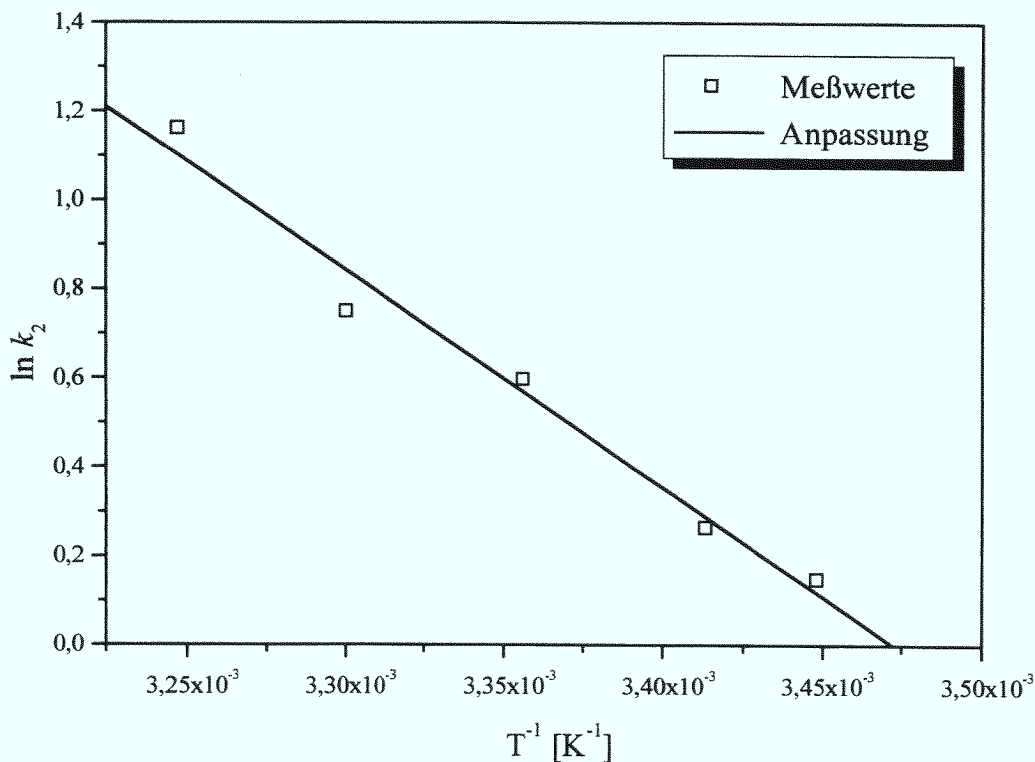


**Abb. 42:** Arrhenius-Auftragung für das System Goethit/Blei-Ion bei  $\text{pH} = 5,0$ .

Die scheinbare Aktivierungsenergie  $E_A$  für die Diffusion der Bleispezies in den Goethit-Kristall wird aus der Steigung  $m$  zu  $E_A \approx (40 \pm 10)$  kJ/mol berechnet. Sie ist mit den von Brümmer *et al.* <sup>[80]</sup> ermittelten Aktivierungsenergien für die Bindung von verschiedenen zweiwertigen Metallionen an Goethit vergleichbar. Brümmer führt diese Aktivierungsenergien ebenfalls auf die Diffusion der Teilchen in die Poren des Goethits zurück, wobei sie allerdings aus Langzeitmessungen bestimmt wurden. Es kann somit gezeigt werden, dass auch im Kurzzeitbereich von  $t > 100$  ms die Diffusion in die Poren der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist und eine wesentliche Rolle für die Festlegung von Schwermetallionen spielt. Neben der Aktivierungsenergie lässt sich über die Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  ein effektiver Diffusionskoeffizient  $D$  angeben. Für pH = 5,0 weist  $k_2$  Werte von 1,2 bis 3,1 s<sup>-1</sup> auf (s. Tabelle 25). An Hand von AFM und TEM-Aufnahmen (s. Abb. 2a, 2b) kann für die Goethit-Kristalle ein mittlerer Radius von  $r_0 = 25$  nm abgeschätzt werden und mittels Gl. (4.53) ergibt sich ein Wert von  $D \approx 8,0 \cdot 10^{-16}$  m<sup>2</sup>/s, der gut mit den Werten für Cadmium- und Nickel-Ionen an Goethit übereinstimmt. Im Vergleich zu Diffusionskoeffizienten von freien Metallionen in Lösung, die typischerweise Werte in der Grössenordnung von 10<sup>-10</sup> m<sup>2</sup>/s aufweisen, deutet der hier berechnete Wert auf eine gehinderte Diffusion hin.

### 6.3.2 Sorptionskinetik von Blei-Ionen am Goethit/PMA-Komplex

Schliesslich soll der Einfluss der Polyelektrolytbelegung auf die Kinetik der Bindung von Blei-Ionen an Goethit betrachtet werden. In der folgenden Abbildung 43 ist exemplarisch eine Drucksprung-Relaxationskurve der Bindung von Blei-Ionen am Goethit/PMA-Komplex ( $\Gamma = 25$  mg/g) für eine Temperatur von 20°C und einem pH-Wert von 4,5 dargestellt.

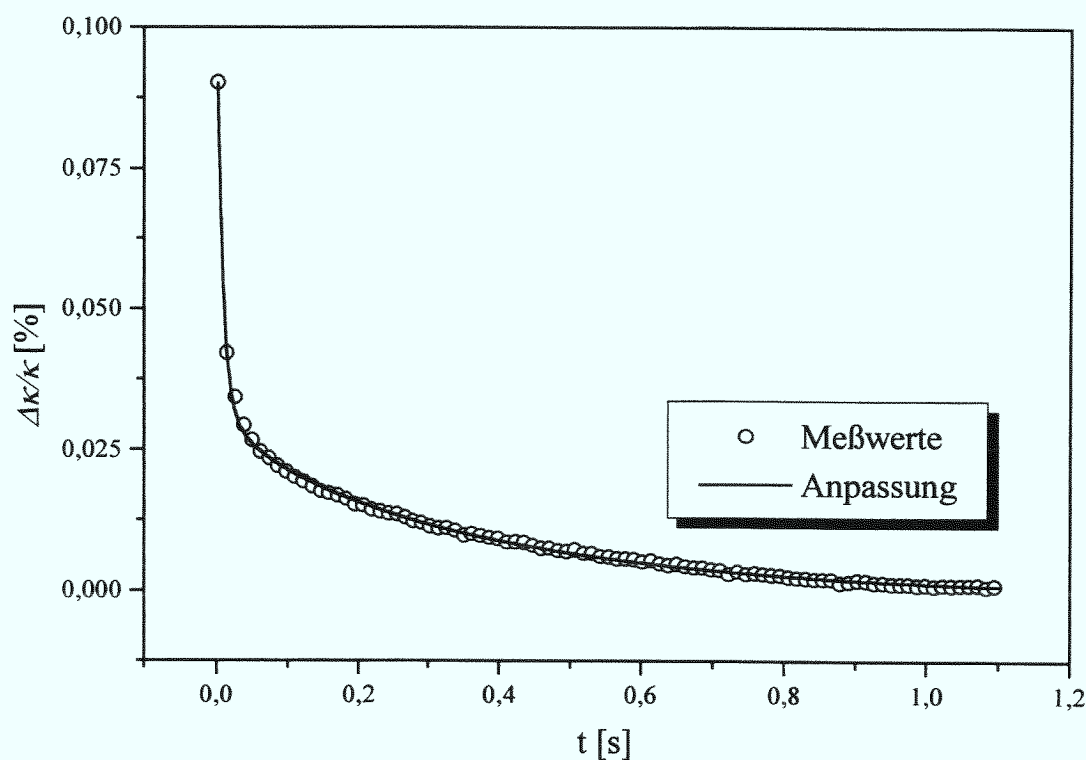


**Abb. 43:** Drucksprung-Relaxationskurve (exemplarisch) für die Bindung von Blei-Ionen am Goethit/PMA-Komplex ( $\Gamma = 25 \text{ mg/g}$ ) bei  $\text{pH} = 4.5$  und  $T = 20^\circ\text{C}$ . Die Anpassung an die Kurve erfolgte mit Gl. (4.53).

$[c_{0,\text{Goe/PMA}} = 5.0 \text{ g/L}, c_{0,\text{Pb}} = 1.0 \text{ mM Pb(NO}_3)_2, I = 1.0 \text{ mM NaNO}_3]$ .

Die Anpassung mit Gleichung (4.53) an die experimentelle Kurve ist gut und liefert folgende Ergebnisse (Tabelle 26):

**Tab. 26:** Daten der Anpassung der Drucksprung-Relaxationsmessung für das System Goethit/PMA/Blei nach Gleichung (4.53) für  $T = 20^\circ\text{C}$  und  $\Gamma = 25 \text{ mg/g}$ .

|                               | System                                |                                   |
|-------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|
|                               | Goethit/PMA/Blei<br>$\text{pH} = 4,5$ | Goethit/Blei<br>$\text{pH} = 5,0$ |
| $A_1$                         | 0,077                                 | 0,358                             |
| $k_1 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ | 130,5                                 | 92,3                              |
| $A_2$                         | 0,039                                 | 0,099                             |
| $k_2 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ | 0,45                                  | 1,30                              |

Die beiden Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$  unterscheiden sich sowohl für das System Goethit/PMA/Blei-Ion als auch für das System Goethit/Blei-Ion nicht wesentlich. Dies lässt darauf schliessen, dass die partielle Belegung der Goethit-Oberfläche mit PMA keinen signifikanten Einfluss auf das Diffusionsverhalten der Blei-Ionen hat und die Diffusion somit nicht zusätzlich gehindert ist.

Für die Sorption von Blei-Ionen an PMA-belegtem Goethit werden ebenfalls zwei Prozesse beobachtet. Der schnelle Prozess mit einer Geschwindigkeitskonstanten von  $k_1 \approx 130 \text{ s}^{-1}$  beschreibt die Diffusion von Blei-Ionen an die äussere Oberfläche des Goethits, kann jedoch nicht weiter ausgewertet werden. Der langsame Prozess wird durch den zweiten Term in Gleichung (4.53) gut beschrieben und stellt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt für die Diffusion in den porösen Goethit hinein dar.

Weitere kinetische Untersuchungen haben gezeigt, dass auch bei polymermodifiziertem Goethit keine pH- und nur eine geringe Temperaturabhängigkeit der Bindung von Blei-Ionen an Goethit beobachtet wird. Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  ist in folgender Abbildung 44 als Arrhenius-Plot verdeutlicht:

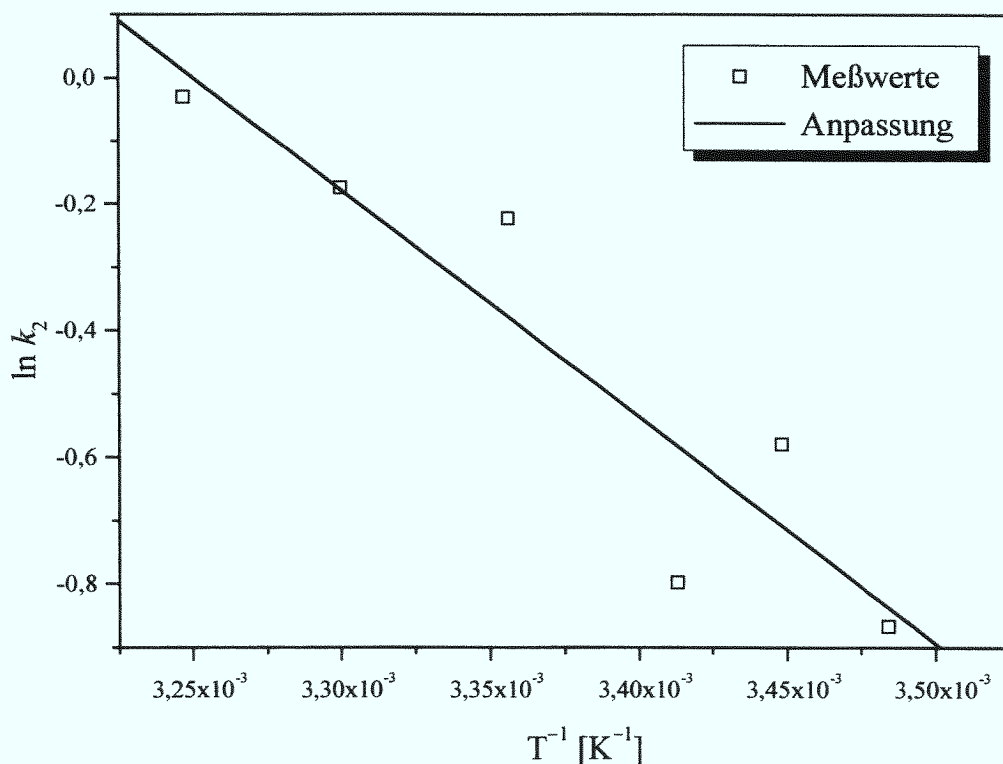


**Abb. 44:** Arrhenius-Auftragung für das System Goethit/PMA/Blei bei  $\text{pH} = 4,5$ .

Aus der Steigung  $m$  wird die mittlere Aktivierungsenergie zu  $E_A \approx (30 \pm 10)$  kJ/mol für die Diffusion der Blei-Spezies in den PMA-belegten Goethit berechnet, und ist somit im selben Bereich wie bei reinem Goethit. Mittels Gleichung (4.53) und unter Annahme eines Radius von  $r_0 = 25$  nm für einen Goethit-Zylinder wird ein effektiver Diffusionskoeffizient von  $D \approx 2,8 \cdot 10^{-16}$  m<sup>2</sup>/s ermittelt, der ebenfalls gut mit den in der Literatur <sup>[80]</sup> angegebenen Werten übereinstimmt.

### 6.3.3 Kinetik der Bindung von Cadmium- und Nickel-Ionen an Goethit

In den beiden folgenden Abbildungen 45 und 46 sind exemplarisch Drucksprung-Relaxationskurven für die Sorption von Cadmium- bzw. Nickel-Ionen an Goethit bei einer Temperatur von 20°C dargestellt.

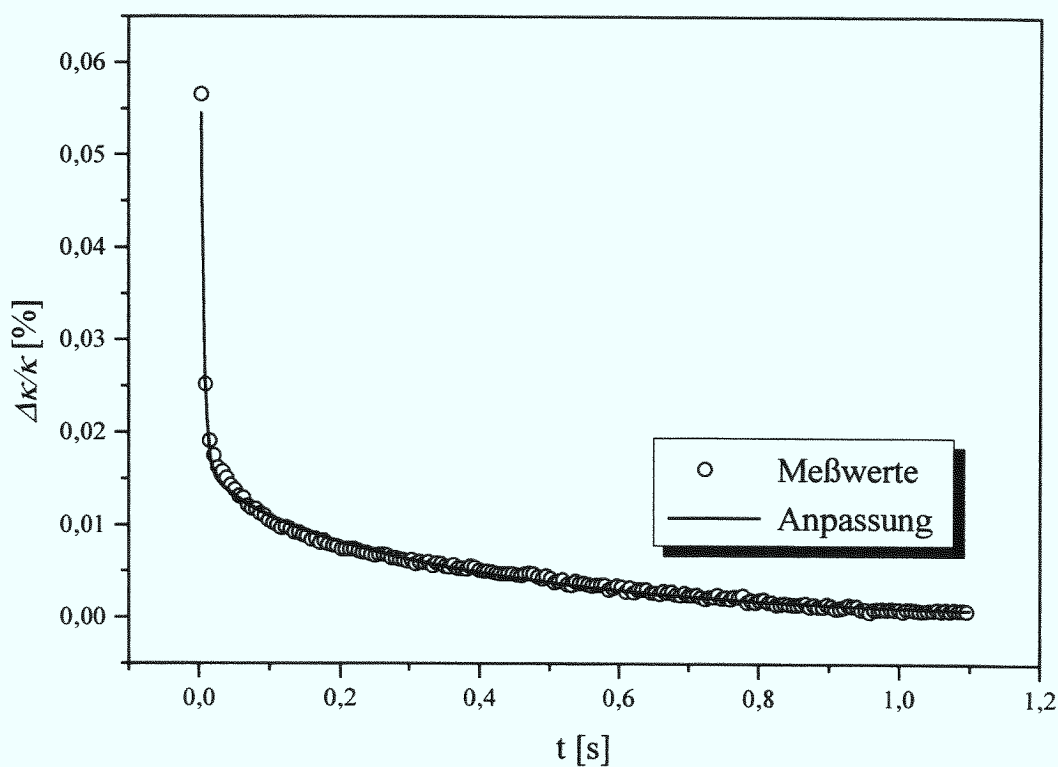


**Abb. 45:** Drucksprung-Relaxationskurve (exemplarisch) für das System Goethit/Cadmium bei  $pH = 6.2$  und  $T = 20^\circ\text{C}$ . Die Anpassung an die Kurve erfolgte mit Gl. (4.53).  $[c_{0,\text{Goe}} = 10.0$  g/L,  $c_{0,\text{Cd}} = 2.5$  mM  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ].

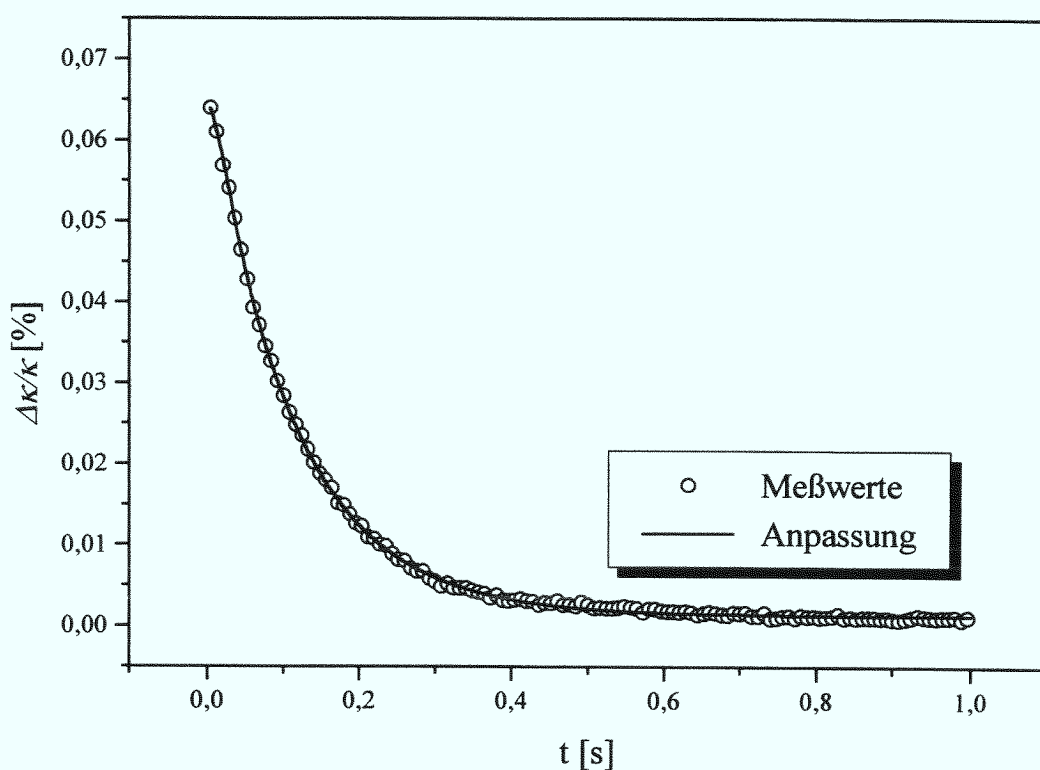


**Abb. 46:** Drucksprung-Relaxationskurve (exemplarisch) für das System Goethit/Nickel bei  $pH = 5.8$  und  $T = 20^\circ\text{C}$ . Die Anpassung an die Kurve erfolgte mit Gl. (4.53).  
 $[c_{0,\text{Goe}} = 5.0 \text{ g/L}, c_{0,\text{Ni}} = 1.0 \text{ mM Ni(NO}_3)_2]$ .

Die aus den Anpassungen erhaltenen Daten sind für alle drei Goethit/Metallionen-Systeme in der folgenden Tabelle 27 zusammengefasst:

**Tab. 27:** Auswertung der Drucksprung-Relaxationsmessungen (exemplarisch) für die Systeme Goethit/ $M^{2+}$  (mit  $M = \text{Pb, Cd, Ni}$ ) nach Gleichung (4.53) für  $T = 20^\circ\text{C}$ .

|                               | System       |                 |                |
|-------------------------------|--------------|-----------------|----------------|
|                               | Goethit/Blei | Goethit/Cadmium | Goethit/Nickel |
|                               | $pH = 5,0$   | $pH = 6,2$      | $pH = 5,8$     |
| $A_1$                         | 0,358        | 0,085           | -0,021         |
| $k_1 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ | 92,3         | 228,1           | 96,3           |
| $A_2$                         | 0,099        | 0,019           | 0,093          |
| $k_2 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ | 1,30         | 0,44            | 1,51           |

Die Auswertung der kinetischen Untersuchungen zeigt für alle drei Metallionen keine signifikanten Unterschiede in den Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$ , obwohl Blei-Ionen im Vergleich zu Cadmium- und Nickel-Ionen einen grösseren Ionenradius besitzen, wie Tabelle 28 zeigt:

**Tab. 28:** Vergleich der Ionenradien von Blei, Cadmium und Nickel.

| Metall $M^{2+}$ | Ionenradius <sup>[80]</sup> |
|-----------------|-----------------------------|
| Pb              | 119 pm                      |
| Cd              | 95 pm                       |
| Ni              | 69 pm                       |

Dies ist ein Indiz dafür, dass ausser dem Ionenradius auch andere Eigenschaften von Metallionen, wie z.B. die Tendenz zur Hydrolyse sowie die Hydratationszahl, einen wesentlichen Einfluss auf das Diffusionsverhalten haben müssen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Kinetik durch Diffusionsprozesse bestimmt wird, wobei als geschwindigkeitsbestimmender Schritt die Diffusion der Metallionen in den porösen Goethit hinein angesehen wird. Während die Gleichgewichtsuntersuchungen ergeben, dass die Sorption der Metallionen als Hydroxo-Spezies  $MOH^+$  in der  $I$ -Ebene erfolgt und die Belegung der Goethit-Oberfläche mit PMA auf Grund einer Erniedrigung der Oberflächenladung eine verstärkte Bindung der jeweiligen Spezies bewirkt, scheint die Polymerbelegung die Porosität des Goethits nicht signifikant zu verändern, sodass die Diffusion nicht zusätzlich gehindert ist und man sowohl für den reinen Goethit als auch für polymermodifizierten Goethit dieselbe Kinetik mit ähnlichen Geschwindigkeitskonstanten und Diffusionskoeffizienten beobachtet.

## 7. Zusammenfassung

Diese Arbeit befasst sich mit der Reaktion der drei Schwermetallionen  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  und  $\text{Ni}^{2+}$  am Eisenoxid Goethit und an mit Polymethacrylsäure (PMA)-modifiziertem Goethit. Die Polymethacrylsäure ist eine Modells substanz für natürliche, sehr kompliziert aufgebaute Huminsäuren, welche in der Umwelt an Bodenmineralen gebunden vorkommen, da sie bezüglich des Polyelektrolytverhaltens und der Schwermetallionen-Komplexierung sehr ähnliche Eigenschaften aufweist.

Zunächst wurden der Ladungszustand, die Gleichgewichtslage und die Reaktionsraten der Schwermetallionen an reinem Goethit untersucht und mit Hilfe zweier Grenzflächenmodelle quantitativ interpretiert. Dies diente als Grundlage zum Verständnis der Reaktionen an PMA-modifiziertem Goethit.

### *Adsorptionsprozesse an reinem Goethit*

Potenziometrische Titrations von Goethit ergeben einen Ladungsnullpunkt ( $pzc$ ) bei einem pH-Wert von 8,7, sodass in dem adsorptionsrelevanten pH-Bereich von 3,0 bis 6,0 die Goethit-Oberfläche eine positive Nettoladung aufweist. Das Ladungsverhalten kann mit dem Dreiebenen-Modell TLM quantitativ beschrieben werden, wobei die aus der Anpassung ermittelten Parameter  $\log K_{a1}$ ,  $\log K_{a2}$ ,  $\log K_{Na^+}$ ,  $\log K_{NO_3^-}$  sowie  $C_1$  und  $N_s$  in Tabelle 18 (Kapitel 6.1.1) zusammengefasst sind.

Die pH-abhängigen Sorptionsisothermen von  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  und  $\text{Ni}^{2+}$  an Goethit bei konstanter Ionenstärke zeigen einen S-förmigen Verlauf, wobei alle drei Metallspezies innerhalb eines relativ engen Bereiches von ungefähr 3 pH-Einheiten einen steilen Anstieg der Sorption von 0 auf 100% der zugesetzten Menge an Schwermetallionen aufweisen. Sorptionsuntersuchungen in Abhängigkeit von der Ionenstärke verdeutlichen, dass der adsorbierte Anteil mit steigender Ionenstärke zunimmt, was auf die erhöhte elektrostatische Abschirmung der Ladungen zurückzuführen ist. Bei einem Vergleich der drei Metallspezies zeigt sich, dass die Blei-Ionen an Goethit stärker gebunden sind als Cadmium- und Nickel-Ionen. Diese pH-abhängigen Sorptionsisothermen können ebenfalls mit dem oben erwähnten TLM-Modell quantitativ gut erfasst werden. Es wurden dazu verschiedene Sorptionsmechanismen angenommen und getestet:

- ① die Sorption direkt an der Goethit-Oberfläche, d.h. in der  $0$ -Ebene,
- ② die Sorption in der  $I$ -Ebene,
- ③ Sorption als  $M^{2+}$ -Ionen und
- ④ die Sorption als Hydroxo-Komplex  $MOH^+$ .

Es kann gezeigt werden, dass die Annahme der Sorption in der  $I$ -Ebene die pH-abhängigen Isothermen gut beschreibt, wobei neben einem geringen Anteil von  $Pb^{2+}$ ,  $PbOH^+$  die dominante, in der  $I$ -Ebene adsorbierte Spezies darstellt. Die entsprechenden Konstanten  $\log K_{SOM^+,int}$  und  $\log K_{SOMOH,int}$  sowie  $C_1$  der TLM-Anpassungen sind in Tabelle 20 (Kapitel 6.2.1.2) zusammengefasst.

Die Auswertung nach dem DLM-Modell (*Double Layer Model*) unter Zuhilfenahme der elektrophoretischen Mobilität und des Auswerteverfahrens nach Kallay zeigt für Blei- und Cadmium-Ionen ebenfalls die Bindung von  $MOH^+$  an Goethit in der  $I$ -Ebene und bestätigt somit die Ergebnisse des TLM-Modells.

Weitere Informationen über den Bindungsmechanismus werden durch die Bestimmung der Reaktionsraten gewonnen. Mittels der konduktometrischen Drucksprung-Relaxationsmethode konnte an Hand von Referenzmessungen gezeigt werden, dass weder die reine Goethit-Suspension noch die reine Metallsalzlösung einen Beitrag zur eigentlichen Reaktion und dem beobachteten Effekt leisten. Der *Gesamteffekt setzt sich dabei aus zwei nachfolgenden Diffusionsschritten zusammen*:

- ① Der schnelle Schritt mit einer Relaxationszeit im Bereich von 10 Millisekunden zeigt nur eine geringe Temperaturabhängigkeit und ist wahrscheinlich die diffusionskontrollierte Reaktion von  $MOH^+$  an der äusseren Goethitoberfläche.
- ② Der zweite Prozess mit Relaxationszeiten im Bereich von 0,3 – 1,0 Sekunden lässt sich mit dem Modell der Diffusion in einen porösen Zylinder beschreiben. Es wurden effektive Diffusionskoeffizienten von  $D \approx 8,0 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$  und scheinbare Aktivierungsenergien von 30–40 kJ/mol ermittelt. Beide Daten sprechen für eine gehinderte Diffusion der  $MOH^+$ -Spezies in die poröse Matrix Goethit als dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt.

Um die hydrophoben Eigenschaften natürlicher Huminsäuren zu simulieren, wurde der Einfluss eines kationischen sowie eines anionischen Tensids auf die Sorption von  $Pb^{2+}$  an Goethit untersucht. Beide Tenside zeigen einen zu vernachlässigenden Effekt.

### *Adsorptionsprozesse an PMA-modifiziertem Goethit*

Bei der Adsorption von PMA an Goethit wird näherungsweise eine Isotherme vom L2-Typ erhalten, wobei die Kurve keinen Sättigungswert erreicht. Dieses Verhalten kann durch das Standardmodell für die Sorption von Polyelektrolyten beschrieben werden: man beobachtet bei der hier verwendeten polydispersen PMA eine Fraktionierung der Molmassen an der Oberfläche, wobei zunächst kurzkettige Polymere auf Grund ihrer geringeren Diffusionszeiten schneller adsorbieren, aber allmählich durch Polymerketten mit höherem Molekulargewicht verdrängt werden und unter Ausbildung von Schlaufen (*“loops”*) und freien Enden (*“tails”*) irreversibel an der Oxid-Oberfläche adsorbieren.

Die partielle Belegung der Goethit-Oberfläche mit PMA hat Auswirkungen sowohl auf den Ladungsnullpunkt als auch auf den isoelektrischen Punkt (*iep*). Der *pzc* ist gegenüber dem des reinen Goethits um nahezu 3 pH-Einheiten zu niedrigeren Werten verschoben. Die Oxid-Oberfläche bewirkt eine zusätzliche Deprotonierung von Carboxylgruppen in direkter Nähe, sodass deren Umladung schon bei niedrigeren pH-Werten erfolgt. Auch dieses System kann mit Hilfe des TLM-Modells quantitativ beschrieben werden. Die bei der Anpassung erhaltenen Parameter  $\log K_{a1}$ ,  $\log K_{a2}$ ,  $\log K_{Na^+}$ ,  $\log K_{NO_3^-}$  sowie  $C_1$  und  $N_S$  sind in Tabelle 19 (Kapitel 6.1.3) aufgeführt. Bei höherem pH-Wert sorbiert die PMA unter Komplexbildung mit den Fe-Ionen an der Oberfläche des Goethits, was durch IR-Messungen belegt wird.

Die pH-abhängige Sorptionsisotherme von Blei-Ionen an PMA-belegtem Goethit zeigt, dass die partielle Belegung mit Polymer einen signifikanten Einfluss auf die Sorption von Blei-Ionen an Goethit hat. Die S-förmige, pH-abhängige Isotherme ist zu niedrigeren pH-Werten verschoben, wodurch sich bei der Beschreibung mit dem TLM-Modell grössere Sorptionskonstanten mit  $\log K_{SOPb^+,int} = -2.2$  und  $\log K_{SOPbOH,int} = -4.0$  (Tabelle 20, Kapitel 6.2.1.2) ergeben. Somit hat PMA-belegter Goethit eine erhöhte Affinität zu Blei-Ionen bzw. er bewirkt eine reduzierte Mobilität des Schwermetalls.

Bei den kinetischen Untersuchungen am System Goethit/PMA/Blei konnten analog zu den Ergebnissen am reinen Goethit keine pH-Abhängigkeit und nur eine geringe Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet werden. Die Kinetik zeigt wiederum einen zweistufigen Sorptionsmechanismus, wobei der schnelle Prozess in der gleichen Größenordnung im Vergleich zum reinen Goethit liegt und somit als diffusionskontrollierte Sorption der Metallionen an die äussere Oberfläche zu interpretieren ist.

Die Ergebnisse für den langsamen Prozess zeigen, dass auch durch die partielle Belegung des Goethits mit Polyelektrolyt nur eine leichte Erniedrigung der Diffusionsgeschwindigkeit bewirkt wird.

Unter umweltrelevanten Aspekten kann zusammenfassend gesagt werden, dass die toxischen Schwermetallionen  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  und  $\text{Ni}^{2+}$  eine hohe Affinität zum Bodenkolloid Goethit haben, wobei die Bindung nicht als inner-sphärischer Oberflächenkomplex  $\{\text{SOM}^+\}$  erfolgt, sondern eine Oberflächenkomplexierung als Hydroxo-Spezies  $\{\text{SO}^- \cdots \text{MOH}^+\}$  an negativ geladenen Oberflächengruppen  $\{\text{SO}^-\}$  stattfindet. Weiterhin führt die partielle Belegung des Goethits mit PMA, die als Modellsubstanz für Huminsäuren dient und irreversibel am Goethit sorbiert, zu einer verstärkten Bindung von Metallionen, sodass deren Mobilität effektiv herabgesetzt wird. Eisenoxide stellen demnach eine sehr wirksame Senke für die hier betrachteten toxischen Schwermetallionen dar.

Die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit sind in folgenden Zeitschriften

- 1) D. Kovacevic, A. Pohlmeier, G. Özbas, H.-D. Narres, N. Kallay,  
*Progr. Colloid Polym. Sci.* **1999**, 112, 183 – 187.
- 2) D. Kovacevic, A. Pohlmeier, G. Özbas, M.J. Schwuger, H.-D. Narres, N. Kallay,  
*Colloids Surf. A* **2000**, 1 – 3, 225 – 233.

publiziert und auf zwei Tagungen

- 1) Tagung der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft – Kommissionen „Bodenchemie & Bodenmineralogie“, Jülich, 09.-11.09.1998.
- 2) 7. Wolfgang-Ostwald-Kolloquium der Kolloidgesellschaft und 4. Nachwuchstage der Kolloid- und Grenzflächenforschung, Basel/Schweiz, 21.-24.04.1999.

vorgetragen worden.

## 8. Literaturverzeichnis

- [1] C. Bliefert, *Umweltchemie* **1997**, Wiley-VCH, Weinheim.
- [2] B.J. Alloway, D.C. Ayres, *Schadstoffe in der Umwelt* **1996**, Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg.
- [3] R.L. Wershaw, *Environ. Sci. Technol.* **1993**, 27, 441 – 445.
- [4] R.L. Wershaw, *J. Contam. Hydrol.* **1986**, 1, 29 – 45.
- [5] F. Scheffer, P. Schachtschabel, *Lehrbuch der Bodenkunde* **1992**, Enke Verlag, Stuttgart.
- [6] U. Schwertmann, R.M. Cornell, *Iron Oxides in the Laboratory* **1991**, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- [7] T. Hiemstra, P. Venema, W.H. van Riemsdijk, *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, 184, 680 – 692.
- [8] P. Venema, T. Hiemstra, W.H. van Riemsdijk, *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, 181, 45 – 59.
- [9] M.B. McBride, *Environmental Chemistry of Soils* **1994**, Oxford University Press.
- [10] K. Haider, *Biochemie des Bodens* **1996**, Enke Verlag, Stuttgart.
- [11] J. Lewandowski, S. Leitschuh, V. Koß, *Schadstoffe im Boden* **1997**, Springer-Verlag.
- [12] H.D. Dörfler, *Grenzflächen- und Kolloidchemie* **1994**, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- [13] M.J. Schwuger, W. von Rybinski, *Colloids and Surfaces* **1987**, 26, 291 – 304.
- [14] M.J. Schwuger, H.G. Smolka, C.P. Kurzendörfer, *Tenside Det.* **1976**, 6, 305 – 312.
- [15] M.J. Schwuger, W. von Rybinski, *Aufarbeitungs-Technik* **1985**, 11, 632 – 639.
- [16] M.J. Schwuger, *Lehrbuch der Grenzflächenchemie* **1996**, Thieme Verlag, Stuttgart.
- [17] M.J. Schwuger, W. von Rybinski, *Interfacial and Colloid-Chemical Properties of Polymeric Surfactants*, 147 – 153, Henkel-Laboratories, Düsseldorf.
- [18] M.J. Rosen, *Surfactants and Interfacial Phenomena* **1989**, John Wiley Ltd., New York.
- [19] J.F. Scamehorn, R.S. Schechter, W.H. Wade, *J. Colloid Interface Sci.* **1982**, 85, 463 – 478.
- [20] M.R. Böhmer, L.K. Koopal, *Langmuir* **1992**, 8, 2649 – 2659.
- [21] H. Rupprecht, *Progr. Colloid Polymer Sci.* **1978**, 65, 29 – 44.
- [22] B. Jönsson, B. Lindman, K. Holmberg, B. Kronberg, *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution* **1998**, John Wiley Ltd., Chichester.

- [23] I. Dékány, M. Szekeres, T. Marosi, J. Balázs, E. Tombacz, *Progr. Colloid&Polym. Sci.* **1994**, 95, 73 – 90.
- [24] M. Ilic, J. González, A. Pohlmeier, H.D. Narres, M.J. Schwuger, *Colloid Polym. Sci.* **1996**, 274, 966 – 973.
- [25] G.D. Parfitt, *Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface* **1983**, Academic Press Inc., London.
- [26] K. Vermöhlen, *Dissertation* **1998**, Universität Düsseldorf.
- [27] G.J. Fleer, M.A. Cohen Stuart, J.M.H.M. Scheutjens, T. Cosgrove, B. Vincent, *Polymers at Interfaces* **1993**, Chapman&Hall.
- [28] J. Lyklema, *Fundamentals of Interface and Colloid Science, Vol. II Solid/Liquid Interfaces* **1995**, Academic Press, London.
- [29] C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa, D. Smith, *J. Chem. Soc.* **1960**, 3973 – 3993.
- [30] J. Weigl, *Elektrokinetische Grenzflächenvorgänge* **1977**; Verlag Chemie, Weinheim.
- [31] A.P. Robertson, J.O. Leckie, *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, 188, 444 – 472.
- [32] D.G. Lumsdon, L.J. Evans, *J. Colloid Interface Sci.* **1994**, 164, 119 – 125.
- [33] G. Sposito, *J. Colloid Interface Sci.* **1983**, 91, 329 – 340.
- [34] D.J. Shaw, *Introduction to Colloid and Surface Chemistry* **1980**, Butterworths, London.
- [35] R. Aveyard, D.A. Haydon, *An Introduction to the Principles of Surface Chemistry* **1973**, Cambridge University Press.
- [36] G. Sposito, *The Surface Chemistry of Soils* **1984**, Oxford University Press, New York.
- [37] S. Yiacoumi, C. Tien, *Kinetics of Metal Ion Adsorption from Aqueous Solutions – Models, Algorithms, and Application* **1995**, Kluwer Academic Publishers, Norwell.
- [38] C.H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie* **1998**, Wiley-VCH, Weinheim.
- [39] L. Sigg, W. Stumm, *Aquatische Chemie* **1991**, B.G. Teubner, Stuttgart.
- [40] K.F. Hayes, G. Redden, W. Ela, J.O. Leckie, *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, 142, 448 – 469.
- [41] J.A. Davis, J.O. Leckie, *J. Colloid Interface Sci.* **1978**, 67, 90 – 107.
- [42] J.A. Davis, R.O. James, J.O. Leckie, *J. Colloid Interface Sci.* **1978**, 63, 480 – 490.
- [43] K.F. Hayes, J.O. Leckie, *J. Colloid Interface Sci.* **1987**, 115, 564 – 573.
- [44] N. Kallay, R. Sprycha, M. Tomic, S. Zalac, Z. Torbic, *Croat. Chem. Acta* **1990**, 63, 467 – 487.
- [45] D. Kovacevic, A. Pohlmeier, G. Özbas, H.-D. Narres, N. Kallay, *Progr. Colloid Polym. Sci.* **1999**, 112, 183 – 187.

- [46] D. Kovacevic, A. Pohlmeier, G. Özbaz, M.J. Schwuger, H.-D. Narres, N. Kallay, *Colloids Surf. A* **2000**, 1 – 3, 225 – 233.
- [47] D. Kovacevic, N. Kallay, I. Anatol, A. Pohlmeier, H. Lewandowski, H.-D. Narres, *Colloids Surf A*. **1998**, 140, 261 – 267.
- [48] W. Jost, *Diffusion in Solids, Liquids, Gases* **1960**, Academic Press Inc., New York.
- [49] T. Heumann, *Diffusion in Metallen* **1992**, Springer-Verlag.
- [50] J. Kleimann, *Diplomarbeit* **1998**, Universität Bielefeld.
- [51] L. Fischer, E. zur Mühlen, G.W. Brümmer, H. Niehus, *Eur. J. Soil Sci.* **1996**, 47, 329 – 334.
- [52] U. Schwertmann, R.M. Cornell, *The Iron Oxides* **1996**, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- [53] H. Neugebauer, G. Nauer, N. Brinda-Konopik, R. Kellner, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1983**, 314, 266 – 272.
- [54] L.D. Tickanen, M.I. Tejedor-Tejedor, M.A. Anderson, *Langmuir* **1997**, 13, 4829 – 4836.
- [55] W. Knoche, G. Wiese, *Chem. Instr.* **1973**, 5, 91 – 98.
- [56] W. Knoche, H. Strehlow, *Fundamentals of Chemical Relaxation* **1977**, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- [57] H. Strehlow, *Rapid Reactions in Solution* **1992**, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- [58] P.R. Grossl, D.L. Sparks, *Geoderma* **1995**, 67, 87 – 101.
- [59] M. von Smoluchowski, *Bulletin International de l'Académie des Science de Cracovie* **1903**, 8, 182.
- [60] L.K. Koopal, A. Giatti, A.W.P. Vermeer, J. Sunkel, *Potentiometric Suspension Titrations* **1994**, Wageningen Agricultural University, Wageningen.
- [61] G. Gran, *Acta Chem. Scand.* **1950**, 4, 559 – 577.
- [62] G. Gran, *Analyst* **1952**, 77, 661 – 671.
- [63] F.J.C. Rossotti, H. Rossotti, *J. Chem. Educ.* **1965**, 42, 375 – 378.
- [64] D. Horn, *Progr. Colloid Polymer Sci.* **1978**, 65, 251 – 264.
- [65] P.G. Weidler, T. Schwinn, H.E. Gaub, *Clays Clay Mineral* **1996**, 44, 437 – 442.
- [66] P. Venema, T. Hiemstra, W.H. van Riemsdijk, *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, 183, 515 – 527.
- [67] D.E. Yates, T.W. Healy, *J. Colloid Interface Sci.* **1975**, 52, 222 – 228.
- [68] F.J. Hingston, A.M. Posner, J.P. Quirk, *J. Soil Sci.* **1972**, 23, 177 – 192.
- [69] T. Hiemstra, W.H. van Riemsdijk, *Colloids Surf A*. **1991**, 59, 7 – 25.

- [70] J.D. Russel, E. Patterson, A.R. Fraser, V.C. Farmer, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1975**, *71*, 1623 – 1630.
- [71] B.K.G. Theng, *Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes* **1979**, Elsevier Publisher, Amsterdam.
- [72] A. Rembaum, E. Sélégny, *Polyelectrolytes and their Applications, Vol. 2* **1972**, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht / Holland.
- [73] D. Myers, *Surfaces, Interfaces, and Colloids* **1991**, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- [74] A.P. Gast, A.W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces* **1997**, Wiley-Intersciences Publication, New York.
- [75] M. Mandel, J.C. Leyte, M.G. Stadhouders, *J. Phys. Chem.* **1967**, *71*, 603 – 612.
- [76] M. Orgil, B.L. Baker, N.L. Owen, *Spectrochim. Acta Part A* **1999**, 1021 – 1024.
- [77] J.D. Russel, R.L. Parfitt, A.R. Fraser, V.C. Farmer, *Nature* **1974**, *248*, 220 – 221.
- [78] R.N. Sylva, P.L. Brown, *J. C. S. Dalton* **1980**, 1577 – 1581.
- [79] M. Djafer, I. Lamy, M. Terce, *Progr. Colloid Polym. Sci.* **1989**, *79*, 150 – 154.
- [80] G.W. Brümmer, J. Gerth, K.G. Tiller, *J. Soil Sci.* **1988**, *39*, 37 – 52.
- [81] N.J. Barrow, J. Gerth, G.W. Brümmer, *J. Soil Sci.* **1989**, *40*, 437 – 450.
- [82] K.F. Hayes, J.O. Leckie, *Geochemical Processes at Mineral Surfaces* **1986**, American Chemical Society, Washington.

## 9. Anhang

Die Integration von Gleichung (4.21) ergibt nach Variablentrennung und der mathematischen Identität sowie den Randbedingungen [Gl. (4.22), (4.23)] folgenden Ausdruck:

$$\int_{y_0}^y \frac{dy}{\exp y - \exp(-y)} = \kappa \cdot \int_0^x dx \quad ,$$

da

$$\frac{1}{\sinh y} = \frac{2}{\exp y - \exp(-y)}$$

gilt. Weiterhin ist

$$\int \frac{1}{\sinh y} dy = \ln \left[ \tanh \left( \frac{y}{2} \right) \right] \quad ,$$

das in Reihe entwickelt werden kann:

$$\tanh y = y - \frac{y^3}{3} + \frac{2y^5}{15} - \dots$$

Somit folgt:

$$\ln \left[ \frac{(\exp(y) + 1) \cdot (\exp(y_0) - 1)}{(\exp(y) - 1) \cdot (\exp(y_0) + 1)} \right] = \kappa \cdot x$$

Dieser Ausdruck führt dann direkt zu Beziehung (4.24). Die Debye-Länge  $\kappa$  ist dabei durch Gleichung (4.25) beschrieben.







Forschungszentrum Jülich



Jül-3802  
Juli 2000  
ISSN 0944-2952