Untersuchungen zur Präparation von Cu-Zn-Hydroxykarbonaten als Vorläufersubstanzen von Kupferkatalysatoren

eingereicht von Diplom-Chemikerin

Bettina Bems

aus Rheine

von der Fakultät II – Mathematik- und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender:	Prof. Dr. rer. nat. M. Lerch
Gutachter:	Prof. Dr. rer. nat. R. Schlögl
Gutachter:	Prof. Dr. rer. nat. R. Schomäcker

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 11. Juni 2003

Berlin 2003

D83

Meinen Eltern

„Das ist ein weites Feld, ...“
Vater Briest in „Effi Briest“ von Theodor Fontane

Danksagung:

Diese Arbeit habe ich im Zeitraum November 1997 bis Dezember 2001 in der Abteilung Anorganische Chemie des Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Robert Schlögl für die interessante Themenstellung und die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit, für sein Interesse und die tatkräftige Unterstützung im Verlauf der Arbeit sowie für viele anregende wissenschaftliche Diskussionen.

Danken möchten ich weiterhin meinen Gruppenleitern, Dr. Daniel Herein, Dr. Josef Find und Dr. Michael Schur , die meine Dissertation begleitet haben. Besonders Herrn Dr. Find danke ich für die engagierte Betreuung.

Herrn Prof. Dr. Richard Schomäcker danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens für diese Arbeit.

Weiterhin danke ich:

Den Mitgliedern der Arbeitsgruppe Technische Chemie der Ruhr-Universität Bochum von Prof. Muhler für die unkomplizierte Zusammenarbeit, hierbei möchte ich besonders Herrn Dr. O. Hinrichsen und Herrn Dr. C. Büscher für die zur Verfügung gestellten Daten danken;

Meinen Bürokollegen Dr. M. M. Günter, Dr. J. Wienold und Dr. R. Jentoft danke ich für die angenehme und produktive Arbeitsatmosphäre;

Jutta Kröhnert, Dr. Sabine Wrabetz, Andreas Blume, Christine Behnken und Henriette Hübner für die seelische Unterstützung;

Frau Lorenz und den ehemaligen Auszubildenden Franzika Krause und Holger Noack für die praktische Hilfe im Labor, Frau Kitzelmann für XRD-Messungen und Alina Dassenoy für TG-MS – Messungen;

Und allen nicht namentlich erwähnten Mitarbeitern der Abteilung Anorganische Chemie für die Hilfsbereitschaft und das gute, kooperative Arbeitsklima;

Herrn Heyne und Herrn Zielske vom Elektroniklabor;

Herrn Junkes und Frau Tschentscher von PP&B;

Den Mitgliedern der Arbeitsgruppe von Prof. W. Bensch der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel für die Überlassung der Messzeit am Hasylab;

Herrn Dr. J. Ladebeck und Herrn Dr. J. Koy für die gute Zusammenarbeit und die Einweisung in die „Geheimnisse“ der Katalysatorpräparation;

Michael Wesemann für die Hilfe bei Sciplot, den Grafiken und allen anderen Computerproblemen;

und Dr. Martin Dieterle für intensive, unermüdliche Unterstützung und das Korrekturlesen!

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung 1

2 Charakterisierungsmethoden 6

2.1 Thermoanalyse 6
2.2 Infrarotspektroskopie 9
2.3 Pulverröntgendiffraktometrie 14
2.4 Energiedispersive Diffraktometrie 15
2.5 Atomabsorptionsspektrometrie AAS 16

3 Vorstellung der Kristallstrukturen der Cu-Zn-Hydroxykarbonate 17

4 Titrationen des Kupfer-Karbonat-Systems 21

4.1 Einleitung 21
4.2 Experimentelles 22
4.3 Charakterisierung der Endprodukte 24
4.3.1 Röntgenographische Untersuchungen 25
4.3.2 Infrarot spektroskopische Untersuchungen 26
4.3.3 Thermogravimetrische Untersuchungen 30
4.3.4 Zusammenfassung 33
4.4 Interpretation der Titrationsverläufe 34
4.4.1 theoretische Vorüberlegungen 34
4.4.2 langsame decreasing Titration 41
4.4.3 langsame increasing Titration 45
4.4.4 schnelle decreasing Titration mit Alterung 49
4.4.5 schnelle increasing Titration mit Alterung 50
4.5 In-situ Untersuchungen der Malachitbildung aus Gerhardtit mit energiedispersiver Diffraktometrie 52
4.6 Diskussion und Zusammenfassung 54

5 Präparation 57

5.1 Beschreibung der durchgeführten Präparationsmethoden 57
5.2 Aufbau der computergesteuerten Präparationsanlage 62
5.3 Präparationsvorschrift 66

6 Untersuchungen ausgewählter Präparationsparameter 68

6.1 Einleitung 68
6.2 Einfluss der Präparationsmethode bei unterschiedlichen Cu/Zn Zusammensetzungen 71
6.2.1 Röntgenographische Untersuchungen 71

6.2.2 Infrarot spektroskopische Untersuchungen ... 78
6.2.3 Thermoanalytische Untersuchungen mit simultaner Massenspektrenaufzeichnung der freiwerdenden Gase (TG-MS) ... 83
6.2.4 Elementzusammensetzung der Proben ... 98
6.2.5 Zusammenfassung und Diskussion ... 98
6.3 Alterung ... 100
6.3.1 pH-Verläufe während der Alterung ... 100
6.3.2 Untersuchungen während der Alterung ... 102
6.3.3 Vergleich decreasing pH und constant pH Methode anhand der Cu/Zn Zusammensetzung von 70/30 bei unterschiedlich gealterten Proben ... 106
6.3.4 Diskussion und Zusammenfassung ... 107
6.4 Waschung ... 109
6.4.1 Untersuchungen des Waschwassers der constant pH Proben ... 110
6.4.2 Untersuchungen der Produkte der einzelnen Waschungen ... 110
6.4.3 Zusammenfassung ... 116
6.5 Modell für die Präkursorbildung bei zwei verschiedenen Präparationsmethoden ... 117
6.6 Voruntersuchungen zur Trocknung ... 122
6.7 Voruntersuchungen zur Kalzinierung ... 122

7 Einfluss der Präparation der Katalysatoren auf die Ausbeute in der Methanolsynthese ... 126

7.1 Einleitung ... 126
7.2 Vergleich der decreasing pH und constant pH Probenreihen ... 126
7.3 Alterung ... 131
7.4 Waschung ... 133
7.5 Trocknung ... 134
7.6 Kalzinierung ... 134
7.7 Zusammenfassung und Diskussion ... 135

8 Zusammenfassung und Ausblick ... 138

9 Literaturverzeichnis ... 144

10 Anhang ... 149

10.1 Abbildungsverzeichnis ... 149
10.2 Tabellenverzeichnis ... 153
10.3 Abkürzungsverzeichnis ... 155
10.4 Schriftenverzeichnis ... 157
10.5 Lebenslauf ... 159

1 Einleitung

Methanol ist einer der wichtigsten C1-Bausteine der chemischen Industrie. Weltweit wurden 1995 26,8 Mio. t/a Methanol produziert (Hansen, 1997). Die wichtigsten Produkte aus Methanol sind Formaldehyd, Methyltertiärbutylether (MTBE) und Essigsäure. Methanol stellt hinter Ammoniak und Schwefelsäure die dritthäufigste heterogen katalytisch hergestellte Grundchemikalie dar. Ungefähr 15% des Methanols werden als Treibstoff oder Energieträger eingesetzt. Im Energiesektor wird mit hohen Wachstumspotentialen für Methanol gerechnet, da es als ein möglicher Wasserstoff-Speicher in der Brennstoffzellen-Technologie genutzt werden kann. Aufgrund der Tatsache, dass sich Methanol als flüssiger Treibstoff ähnlich wie Benzin oder Diesel handhaben lässt und sehr kostengünstig produziert werden kann, ist es für den Einstieg in die Brennstoffzellentechnik prädestiniert. Dies lässt mittelfristig auf einen deutlich steigenden Bedarf an Methanol schließen, so dass die Optimierung der Methanolsynthese zunehmend an Bedeutung gewinnt.

Das Element Kupfer hat als Katalysator eine bedeutende Rolle in der Katalyse. Es wird überwiegend als metallisches Kupfer oder als fein verteiltes metallisches Kupfer eingesetzt. Eine Möglichkeit fein verteiltes Kupfer herzustellen besteht z.B. darin, gemischte Cu-Zn-Al Oxide durch Reduktion in geträgertes Kupfer auf einem Zinkoxid/Aluminiumoxidträger zu überführen. Metallisches Kupfer geträgert auf diesen Oxiden wird eingesetzt für die Methanolsynthese, die CO-Konvertierung (Wassergas-Shift-Reaktion) und der Dampfreformierung (Steam-Reforming) von Methanol. Große Bedeutung für die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Kupferkatalysators hat dabei die Präparation der Katalysatorvorläufer bzw. Präkursoren. Gegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung der Präparationsbedingungen von Cu-Zn-Hydroxykarbonaten als Katalysatorvorläufer.

CO-Konvertierung und Methanol werden industriell seit 1966 über Cu-Zn-Al Katalysatoren durchgeführt (Weissermel et al, 1998). Die Synthese dieser Katalysatoren erfolgt ausgehend von Cu-Zn-Al-Hydroxykarbonaten, die aus wässrigen Lösungen gefällt werden. Diese Präkursoren werden nach der Fällung zahlreichen weiteren Präparationsschritten unterzogen (Waschungen, Alterung, Trocknung). Anschließend werden die getrockneten Vorläufer kalziniert und in-situ im Reaktor zu geträgerten Kupferkatalysatoren reduziert. Bei der Kalzinierung entstehen die entsprechenden Metalloxide. Die Reduktion im Reaktor führt zu einer Mischung der Oxide mit elementarem Kupfer, wobei es noch nicht eindeutig geklärt ist, ob die Oxide nur als Träger fungieren oder Wechselwirkungen zwischen dem Kupfer und dem oxidischen Träger die Eigenschaften des Katalysators bedingen.

Auf dem Gebiet der Methanolsynthese sind bis heute trotz jahrzehntelanger Forschung viele Fragen noch offen. Neben der Frage nach dem katalytisch aktiven Zentrum ist die Funktion der einzelnen Katalysatorbestandteile und der Einfluss der Präparation des Präkursors auf den Katalysator noch nicht befriedigend geklärt.

Vor allem bezüglich der Wechselwirkungen zwischen Kupfer und Zinkoxid beherrschen vier sich zum Teil widersprechende Theorien die Literatur. Eine Theorie geht von in den Zwischenräumen der Zinkoxid-Phase eingebauten aktiven Cu^+-Ionen aus (Klier, 1982) (Klier, 1984). Waugh et. al dagegen sehen metallisches Kupfer als aktives Zentrum und schließen Synergieeffekte zwischen Kupfer und Zinkoxid aus (Waugh, 1992) (Chinchen et al., 1987). Burch et al folgern aus FTIR- und TPD-Experimenten, dass Zinkoxid als Quelle für atomaren Wasserstoff dienen kann, der auf die Kupferpartikel wandert und so die Hydrierung von adsorbierten Reaktionsintermediaten beschleunigt (Burch et al., 1990). Die Gruppe um Topsøe folgern aus in-situ-IR-Experimenten und EXAFS Messungen, dass unter Reaktionsbedingungen sich durch Bildung von Zinkoxid-Teilchen auf den reduzierten Kupferkristalliten anschließend eine Kupfer-Zink-Legierung auf der Oberfläche ausbildet. Unter reduzierender Atmosphäre (trockenes Eduktgas) bilden sich Sauerstofffehlstellen an der Zinkoxid-Oberfläche, was zu einer verstärkten Wechselwirkung mit den Kupfer-Partikeln führt (Grunwaldt et al., 2000) (Topsoe et al., 1999a) (Topsoe et al., 1999b).

Kupfer bzw. die Oxide alleine liefern Katalysatoren mit einer relativ geringen Ausbeute, wohingegen die Mischung derselben die Ausbeute erheblich erhöhen (Klier, 1982). Die aktivsten Cu-Zn-Al-Katalysatoren liefert die Präparation aus Hydroxykarbonaten als Präkusoren über die Ko-Fällung (Hansen, 1997).

Die Cu/Zn-Elementverhältnisse der Hydroxykarbonate bestimmen deren katalytisches Einsatzgebiet. Für die Methanolsynthese werden überwiegend Katalysatoren der Cu/Zn-Zusammensetzung 70/30 bzw. 75/25 verwendet (Klier, 1982). Im Gegensatz dazu werden Katalysatoren mit einer Zusammensetzung Cu/Zn 50/50 für die CO-Konvertierung eingesetzt (Koy, J., 1997). Aluminium wird diesen Systemen als inertes Trägermaterial in Form von Al_2O_3 zugegeben. Dem Al_2O_3 wird die Rolle des Trägers zugeschrieben. Um den Parameterraum der Untersuchungen zu verkleinern, wurde die Untersuchung auf das binäre System der Cu-Zn Hydroxykarbonate beschränkt. Es dient als Modellsystem, um die wichtigsten Einflussgrößen der Präparation zu identifizieren.

In Abhängigkeit der Zusammensetzung werden aus wässrigen Lösungen Cu-Zn-Al-Hydroxykarbonate mit unterschiedlichen Strukturen ausgefällt. Als Ausgangslösungen werden üblicherweise die Metallnitrat-, Soda- oder $NaHCO_3$-Lösungen verwendet. Ausgehend von reinen Kupfernitratlösungen bildet sich Malachit ($Cu_2CO_3(OH)_2$), während aus einer reinen Zinknitratlösung Hydrozinkit ($Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$) entsteht. Sowohl Zn als auch Cu können aufgrund der ähnlichen chemischen Eigenschaften gegenseitig in die jeweiligen Hydroxykarbonate von Cu und Zn eingebaut werden. Aus Lösungen gemischter Zusammensetzung entstehen in Abhängigkeit der Zusammensetzung Rosasit ($(Cu,Zn)_2CO_3(OH)_2$) und Aurichalcit ($(Cu,Zn)_5(CO)_3(OH)_6$). Eine Beschreibung der Kristallstrukturen erfolgt in Kapitel 3. Der pH-Wert der Fällungslösung hat einen großen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Fällung und damit auch auf die Struktur des

entstehenden Produktes. Während der pH-Wert der Lösung somit überwiegend Einfluss auf die Kinetik der Fällungsreaktion ausübt, kann durch die Alterung die Bildung eines thermodynamisch stabileren Produktes begünstigt werden. Allerdings ist bisher über die in den wässrigen Lösungen ablaufenden Reaktionen nur sehr wenig bekannt. Es wird in der Literatur kontrovers diskutiert, welche Präparationsbedingungen optimal sind und welche Kristallstruktur des Präkursors zum katalytischem gewünschtem System führt (Hermann et al., 1979) (Himelfarb et al., 1985) (Millar et al., 1998) (Fujita et al., 1998) (Porta et al., 1991).

Für die Untersuchung solcher komplexer Systeme ist für ein grundlegendes Verständnis die Reduktion auf möglichst wenige Parameter essentiell. Daher wurden im Rahmen diese Arbeit Titrationen des reinen Cu Systeme durchgeführt, die in Kapitel 4 dieser Arbeit beschrieben werden. Ziel war es, die in der Reaktionslösung ablaufenden Prozesse prinzipiell zu verstehen. Titrationen von Kupfernitratlösungen mit alkalischen Lösungen (NaOH, Na_2CO_3) sind in der Literatur vereinzelt untersucht worden, aber die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden nicht zu den Auswirkungen auf die Fällung der Hydroxykarbonate bzw. der Katalysatoren in Beziehung gesetzt. Die Ergebnisse der Titrationensexperimente bilden die Grundlage für ein Reaktionsmodell der Fällungs- und Alterungsprozesse der Cu-Zn-Hydroxykarbonate.

Während die chemische Zusammensetzung der Katalysatoren über deren Einsatzgebiet entscheidet, sind die Präparationsparameter der Cu-Zn-Al-Hydroxykarbonate von großer Bedeutung für das katalytische Verhalten der daraus präparierten Katalysatoren. Sowohl Aktivität als auch die Selektivität der Katalysatoren lassen sich darüber gezielt beeinflussen. Die Eigenschaften der aus den Präkursoren gebildeten Katalysatoren lassen sich prinzipiell durch jeden einzelnen Schritt der Präparation - d.h. Fällungsverlauf, Alterung, Waschung, Trocknung oder die Kalzinierung - beeinflussen. Im Mittelpunkt dieser Arbeit stand die Untersuchung der Präparation der Hydroxykarbonate. Deswegen wurde die Fällung bei verschiedenen pH-Verläufen, die Alterung und die Waschung intensiv untersucht. Zur Trocknung und Kalzinierung wurden Voruntersuchungen durchgeführt, die als Grundlage für weitere Untersuchungen dienen. Die durchgeführten Untersuchungen zu diesen Themen werden in Kapitel 6 dargestellt.

Die Fällung der Hydroxykarbonate kann über verschiedene pH-Verläufe gesteuert werden. Entscheidend hierbei ist sowohl der Anfangs-pH-Wert der Lösungen als auch der pH-Verlauf während der Fällung. Aus der Literatur können drei unterschiedliche Verfahren unterschieden werden. Je nach pH-Wert der vorgelegten Lösung, sauer bei der Metallnitratlösung – alkalisch bei Sodavorlage, steigt bzw. fällt der pH-Wert bei Zugabe der zweiten Lösung. Diese Methoden werden dem pH-Verlauf entsprechend als steigende (increasing) oder fallende (decreasing) Präparation bezeichnet. Eine weitere Möglichkeit ist die kontrollierte Zugabe unter Einhaltung eines konstanten (constant) pH-Wertes. Diese Methode wird hauptsächlich industriell eingesetzt. Daher wurde der Schwerpunkt dieser Arbeit auch auf diese Methode gelegt. Für die Präparation der constant pH

Proben wurde eine computergesteuerte Präparationsanlage aufgebaut. Mit dieser Anlage ist es möglich, den pH-Wert zu steuern und aufzuzeichnen während die Leitfähigkeit und die Temperatur der Reaktionslösung mit aufgezeichnet werden. Eine Beschreibung der Anlage erfolgt in Kapitel 5. Als Vergleich zur constant pH Methode wurden Proben nach der decreasing pH Methode hergestellt. Zwei Probenreihen mit einer Variation des Cu/Zn-Gehaltes in 10 mol% Schritten (Cu/Zn: 0/100 – 100/0) werden in Kapitel 6 charakterisiert und miteinander verglichen.

Die Alterung der Fällprodukte in der Mutterlauge und die anschließende Waschung wird für die constant pH Probenreihe und an ausgewählten Proben der decreasing pH Probenreihe untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen erweitern das Modell über die in Lösung ablaufende Prozesse bei den Titrationen. Dieses Modell wird im Kapitel 6.5 ausführlich vorgestellt.

Die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurden in Zusammenarbeit mit einem Industriepartner, der Ruhr-Universität Bochum Technische Chemie Arbeitsgruppe Prof. Muhler und dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft Abteilung Anorganische Chemie Prof. Schlögl durchgeführt. Dabei wurden die Präparationen der Präkursoren sowie ihre Kalzinierung in der Arbeitsgruppe Thermochemie des Fritz-Haber-Instituts durchgeführt. Diese werden in der vorliegenden Arbeit beschrieben. Die Charakterisierung der kalzinierten Proben und die Untersuchung ihres Verhaltens unter Reaktionsbedingungen der Methanol-Steam-Reforming Reaktion wurde von M.M. Günter der Arbeitsgruppe Geometrische Struktur des Fritz-Haber-Instituts vorgenommen (Günter, 2001). Als Untersuchungsmethoden dienten hierfür die Röntgendiffraktometrie, ex-situ und in-situ, und EXAFS. Die kalzinierten Proben wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Muhler Technische Chemie Ruhr-Universität Bochum (RUB) katalytischen Tests für die CO-Konvertierung und die Methanolsynthese unterzogen. Eine weitere wichtige Analysemethode waren TPR (Temperaturprogrammierte Reduktion)-Messungen. Die Zusammenführung der Ergebnisse der Arbeitsgruppen der RUB und des Fritz-Haber-Instituts führt zu einem Modell über die mikrostrukturellen Wechselwirkungen zwischen Kupfer und ZnO unter Methanol-Steam-Reforming Bedingungen (Günter et al., 2001b). Da der Schwerpunkt dieser Arbeit auf der Präparation der Vorläufersubstanzen und die Untersuchung der einzelnen Präparationsschritte lag, wird auf dieses Modell nicht weitereingegangen. Die Zusammenarbeit der verschiedenen Gruppen ermöglichte es, die gesamte „Geschichte“ des Katalysators zu verfolgen. Besonders für die hier vorgestellte Arbeit konnten Schlussfolgerungen über die Auswirkungen der Präparation auf die Methanolausbeute des Katalysators geschlossen werden, was im Kapitel 7 dieser Arbeit dargestellt wird. Strukturelle Eigenschaften der Cu-Zn-Oxide konnten mit den Eigenschaften der Präkursoren verglichen und analysiert werden.

Im Rahmen des Kooperationsprojektes wurden auch zusätzlich zu dem binären Cu-Zn-Hydroxykarbonaten auch Hydroxykarbonate des ternären Cu-Zn-Al-Systems präpariert und untersucht. Da die Darstellung der Ergebnisse dieser Untersuchungen über den Rahmen dieser Ar-

beit hinausgehen, wird auf diese Ergebnisse nicht weiter eingegangen.

2 Charakterisierungsmethoden

Zur Charakterisierung der präparierten Proben wurden die in der Tab. 2-1 aufgeführten Methoden verwendet. Im Laufe der Untersuchungen hat sich gezeigt, dass die strukturensitiven Methoden XRD und IR-Spektroskopie zur Charakterisierung nicht ausreichen, um die Unterschiede der Proben hinreichend zu erklären. So wurden auch thermoanalytischen Untersuchungen herangezogen, die gekoppelt an ein Massenspektrometer Erkenntnisse über Zersetzungsschritte der Präkursoren liefern.

Tab. 2-1: Übersicht über die verwendeten Charakterisierungsmethoden

Methode	Instrument	Information über	Anwendung
Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)	Stoe Stadi P: Cu-Kα-Strahlung (λ=0,1542nm)	kristalline Phasen (Fernordnung)	Kap. 4.3.1 und 6.2.3
Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FT-IR)	Perkin Elmer FTIR 2000	Karbonat-, Hydroxyl-, Wasser- und Nitratschwingungen	Kapitel 4.3.2 und 6.2.2
Thermogravimetrie gekoppelt mit Massenspektrometrie (TG-MS)	NETZSCH STA449C „Jupiter“	Zersetzungsschritte der Präkursoren mit Detektion der freiwerdenden Gase	Kapitel 4.3.3 und 6.2.3
Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)	Perkin Elmer AAS 4100	Elementzusammensetzung	Kapitel 6.2.4
energiedispersive Diffraktometrie	Hamburger Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB, Station F3	kleine Partikel, Reaktionen von kleinen Partikeln in Lösung	Kapitel 4.5

2.1 Thermoanalyse

Grundlagen

Bei der thermischen Analyse werden physikalische oder chemische Eigenschaften einer Probe als Funktion der Zeit oder der Temperatur gemessen. Hierbei wird die Probe einem kontrollierten Temperaturprogramm unterworfen (DIN 51005 Thermische Analyse (TA), Begriffe, 1983). Die hier verwendeten Methoden der thermischen Analyse sind die Thermogravimetrie (TG) und die Dynamische Differenz-Scanning-Kalorimetrie (DSC).

Bei der Thermogravimetrie wird die Gewichtsänderung einer Probe im Verlauf eines vorgegebenen Temperatur-Zeit-Programms in einer definierten Atmosphäre gemessen. Eine Massenänderung tritt dann ein, wenn bei der thermischen Zersetzung oder Umwandlung flüchtige Stoffe gebildet werden, z. B. Wasser (als Wasserdampf), Kohlendioxid oder Stickoxide. Die Messungen werden mit Hilfe einer Thermowaage durchgeführt. Jede Stufe im Thermogramm entspricht einer definierten Reaktion. Die Detektion der Reaktionsgase liefert einen Hinweis auf stöchiometrische

Änderungen der Probensubstanz. Die Aufzeichnung der ersten zeitlichen Ableitung des Messsignals,

$$\frac{d(\Delta m)}{dt} = \frac{d(m - m_0)}{dt} = \frac{dm}{dt} \text{ mit } m_0 \text{: Anfangsmasse, } m \text{: Endmasse, } t \text{: Zeit}$$

bietet für die Interpretation der untersuchten Reaktion wertvolle Hilfen. Man bezeichnet $\frac{dm(T)}{dt}$ die „differenzierte thermogravimetrische Kurve (DTG-Kurve)“. Die DTG-Kurve hat gegenüber der Darstellung der TG-Kurve folgende Vorteile:

- für kleine oder schwer erkennbare Stufen der TG-Kurve kann durch die 1. Ableitung die Anfangs- und Endtemperatur einer Stufe besser bestimmt werden
- Einzelschritte komplexer Reaktionen sind besser zu trennen
- die Bestimmung der Temperatur des maximalen Reaktionsumsatzes $\left(\frac{dm}{dt}\right)_{max}$ aus der Temperatur des DTG-Peakmaximums

Bei der Differenz-Scanning-Kalorimetrie (DSC), auch Dynamische Differenz-Kalorimetrie (DDK) genannt, werden Probe und Referenz durch die Zufuhr von Wärme auf gleicher Temperatur gehalten und die dafür erforderliche Wärmerate (dH/dT) in Abhängigkeit der Temperatur oder der Zeit gemessen. Das „Scanning“ (wörtl. Abtasten) der Methode besteht in den in sehr kurzen Zeitabständen durchgeführten Vergleichen der Temperaturen an beiden Messzellen. Diese Methode eignet sich besonders für Untersuchungen der freigesetzten bzw. aufgenommenen Enthalpie einer Reaktion. Es können zwei Arten, die leistungskompensierte DSC und die Wärmestrom-DSC, unterschieden werden. Erstere bestimmt die Differenz der Temperaturen zwischen Probe und Referenz, die auftritt, wenn die mit ihm verknüpfte Wärmemenge nicht sofort abgeführt wird. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Leistungs-Differenz-Kalorimeter wird die Leistung (Wärme- oder Kühlleistung) gemessen, die aufgewandt werden muss, um die zu untersuchende Probe im Temperaturgleichgewicht mit der Referenzprobe zu halten.

Verschiedene Informationen können aus der DSC-Messkurve gezogen werden:

- der augenblickliche Wärmestrom während einer Reaktion wird mit Hilfe eines vorher bestimmten Kalibrierfaktor bestimmt
- die Reaktionswärme wird aus der Fläche zwischen der Messkurve und der Basislinie bestimmt
- aus der Messung von Enthalpiedifferenzen lässt sich die mittlere spezifische Wärmekapazität der Probe ermitteln

Die thermoanalytischen Untersuchungen der Proben wurden mit einem kombinierten TG-DSC-Gerät durchgeführt. Zusätzlich ist an dem Ofenausgang zur Detektion der freiwerdenden Gase ein

Massenspektrometer angeschlossen (TG-MS). Die Kopplung von thermoanalytischen Methoden mit Geräten zur Detektion der freiwerdenden Gase wird als Emissionsgasthermoanalyse (EGA) bezeichnet. Die Detektion kann z.B. über einen Wärmeleitfähigkeitsdektor, einen Infrarotsensor oder über ein Massenspektrometer erfolgen. Der Vorteil dieser Methode liegt in dem gleichzeitig höherem Informationsgehalt, der über die Probe erhalten wird. Die Zuordnung Messsignal – Temperatur ist sicherer als bei sukzessiven Messungen.

Es muss beachtet werden, dass die Ergebnisse der Thermoanalyse nur für Reinsubstanzen eindeutig auszuwerten sind. Bei Mischungen treten Überlagerungen auf die nicht additiv wirken müssen und so die Analyse erschweren. Einzelprozesse können nicht voneinander unterschieden werden, in der Thermoanalyse wird im Messsignal die Summe der Einzelprozesse abgebildet.

Apparatives

Für die thermoanalytischen Untersuchungen wurde eine Thermowaage Jupiter STA449 der Firma Netzsch eingesetzt, die simultane TG und DSC/DTA Messungen ermöglicht. Die Messungen wurden unter einem Fluss von 40/10 ml/min N_2/O_2 mit jeweils ca. 20 mg Probe pro Experiment in offenen Al_2O_3 Tiegeln und einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt. Die dabei freiwerdenden Gase wurden mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (QMS200, Balzers) detektiert. Die beheizte Quarzkapillare des Massenspektrometers befindet sich am Ausgang des TG-Ofens und führt über einen beheizbaren Adapterkopf zum Massenspektrometer. Folgende Massen wurden detektiert: 18 (H_2O), 28 (CO_2), 30 (NO), 32 (O_2), 44 (CO_2), und 46 (CO_2 / NO_2) m/e. Die CO_2 und H_2O Signale wurden mit Kalibrierungsfaktoren quantifiziert, die durch Injektion von 0,5 ml der Gase durch ein Gaschromatograph-Injektionssystem über einen Bypass (Netzsch PulseTA®) bestimmt wurden. Die Genauigkeit der Werte wurde durch Zersetzung von $CaCO_3$ (Chempur, 99,9 %) und $CuSO_4*5H_2O$ (Merck, 99,9 %) als Referenzmaterialien überprüft. Der Fehler der Kalibrierfaktoren betrug 1 %. Da die Kalibrierfaktoren für H_2O beträchtliche Schwankungen zeigten, wurden die Kalibrationsfaktoren aus den experimentell bestimmten CO_2 Faktoren abgeleitet. Dabei wurden die Kalibrierfaktoren für CO_2 mit einem konstanten Faktor multipliziert.

Die anionische Zusammensetzung der Proben wurde als mmol $M(OH)_2$ und MCO_3 pro Gramm Probe, mit M für das Durchschnittsmolgewicht der Metalle bei gegebenen Cu/Zn Verhältnis, berechnet. Hierfür wurde das CO_2 Signal zur Karbonatbestimmung direkt herangezogen und die Wassermenge wurde in Anteile von stärker gebundenem $M(OH)_2$ (Strukturwasser) und physisorbiertem Wasser anhand der unterschiedlichen Desorptionstemperaturen aufgeteilt, um den experimentellen Gewichtsverlust zu erklären. Zum Vergleich wurden diese Werte zusätzlich berechnet unter der Voraussetzung, dass es keine anderen Beiträge zum Gewichtsverlust gibt, außer denen von H_2O und CO_2. Die so bestimmten Werte stimmten mit den experimentell bestimmten Werten auf 1 % genau überein. Bei Proben mit einem erheblichen Anteil von Natriumsalzen, z. B. ungewaschene Proben, konnte diese Quantifizierung jedoch nicht angewendet werden, da der

genaue Anteil an Na-Salz in den Proben nicht bekannt war.

2.2 Infrarotspektroskopie

Grundlagen

Die IR-Spektroskopie ist eine wichtige Methode zur Identifizierung und zur Strukturaufklärung von chemischen Verbindungen (Weidlein et al., 1988) (Naumer et al, 1986) (Hesse et al., 1991). Da jede Substanz ein charakteristisches Spektrum besitzt, können mit Hilfe von Spektrensammlungen bekannter Substanzen Proben identifiziert werden. Mit der Infrarot-Spektroskopie beobachtet man die Wechselwirkung zwischen Molekülen und elektromagnetischer Strahlung. Diese zur Strukturanalyse genutzte elektromagnetische Strahlung umfasst den Frequenzbereich von 10^{12} bis 10^{13} Hz (Frequenz, ν') oder 10^{-2} bis 10^{-4} cm (Wellenlänge, λ), also den Bereich der Wärmestrahlung. Da bei diesen hohen Frequenzen Frequenzmessungen zu ungenau sind, benutzt man als Messgröße den reziproken Wert der Wellenlänge, die der Frequenz proportionale Wellenzahl ν im Bereich von 10^2 bis 10^4 cm^{-1}. Wellenzahlen haben den Vorteil, dass sie der Frequenz der absorbierten Strahlung und damit auch der Energie direkt proportional sind.

Die grundlegenden Gesetzmäßigkeiten für das Entstehen für IR-Spektren sind durch die Anregungsbedingungen und das Absorptionsgesetz gegeben.

Anregungsbedingungen:

notwendige Bedingung: Moleküle existieren vorwiegend in diskreten Energiezuständen. Zwischen diesen Zuständen sind Übergänge möglich durch Aufnahme von Energie (Absorption). Energieabsorption tritt jedoch nur dann auf, wenn die zugeführte Energie (Lichtenergie im infraroten Bereich) gleich der Energiedifferenz der beiden Zustände ist. Infolge der Energieabsorption werden Schwingungen und Rotationen im Molekül angeregt.

hinreichende Bedingung: Die Absorptionsintensität eines Übergangs wird allein durch das Übergangsmoment bestimmt, das von Null verschieden sein muss. Die Anregung der Molekülrotation verlangt ein permanentes Dipolmoment, welches ungleich Null sein muss. Die Anregung der Molekülschwingung setzt eine Dipolmomentänderung voraus.

Absorptionsgesetz:

Durchdringt die Strahlung die zu untersuchende Probe, so wird die Strahlung an Phasengrenzen reflektiert, an Probenteilchen gestreut und von der untersuchten Substanz absorbiert. Für die Transmissions-Infrarot-Spektroskopie können die reflektierte und gestreute Anteil meist vernachlässigt werden. Somit ergänzen sich das Absorptionsvermögen und die Durchlässigkeit zu 100 %. Der Zusammenhang zwischen der Durchlässigkeit D (%) einer Probe und ihrer Konzentration c, angegeben in mol/l, bei der Schichtdicke d (cm), wird durch das Lambert-Beersche Gesetz be-

schrieben:

$$D(n) = I / I_0 = e^{-e_n(n)\cdot c\cdot d}$$

wobei I/I_0 der Quotient der Strahlungsintensität nach (I) und vor (I_0) dem Durchgang durch die Probe und $e_n(n)$ der Wellenzahl-abhängige molare natürliche Absorptionskoeffizient, angegeben in $l/mol\ cm$, sind.

Freie Moleküle führen gleichzeitig Rotations- und Schwingungsbewegungen aus. Unter Erfüllung der Anregungsbedingungen und des Absorptionsgesetzes sind diese Schwingungen IR-aktiv und man erhält ein Rotationsschwingungsspektrum.

Für die Auswertung eines Infrarotspektrums ist die Feststellung der Symmetrieeigenschaften des zu untersuchenden Moleküls von besonderer Bedeutung. Ein Molekül besitzt je nach Anzahl der Atome und deren geometrischer Anordnung eine bestimmte Zahl von Normalschwingungen, die auch als Eigenschwingungen des Moleküls bezeichnet werden. Die Zahl der Freiheitsgrade eines N-atomigen Moleküls beträgt 3N. Davon entfallen drei auf die Translation und zwei bzw. drei bei linearen bzw. nichtlinearen Molekülen auf die Rotation. Bezüglich der Schwingungsformen lassen sich zwei einfache Unterteilungen treffen:

- Schwingungen, die in Valenzrichtung der miteinander verbundenen Atome erfolgen und zu einer Atomabstandänderung führen, werden als Valenz- bzw. Streckschwingungen (ν-Schwingungen) bezeichnet.
- Schwingungen, welche die Valenzwinkel ändern, die Atomabstände aber konstant halten, bezeichnet man als Deformations- bzw. Biegeschwingungen (δ-Schwingungen). Deformationsschwingungen aus der Ebene („out of plane“) werden als γ-Schwingungen bezeichnet.

Bei nichtzyklischen Systemen unterscheidet man zwischen gewinkelten und linearen Molekülen. Liegen gewinkelte Moleküle vor, so beträgt die Gesamtanzahl der Schwingungen 3N-6; die Zahl der Valenzschwingungen ergibt sich zu N-1, die Zahl der Deformationsschwingungen zu (3N-6)-(N-1)=2N-5. Bei linearen Molekülen findet man ebenso viele Valenzschwingungen (N-1), aber (3N-5)-(N-1)=2N-4 Deformationsschwingungen. Zyklische Systeme sind durch N Valenzschwingungen charakterisiert, die Zahl der Deformationsschwingungen beträgt 3N-6-N=2N-6.

Erfolgt jede Schwingung mit eine anderen Frequenz, so können so viele Absorptionsbanden auftreten wie Eigenschwingungen möglich sind. Von den möglichen Eigenschwingungen können einige, beispielsweise n, mit gleicher Energie und damit Frequenz schwingen. Diese energiegleichen Schwingungen werden als entartete oder degenerierte Schwingungen bezeichnet. Sie geben zusammen nur eine Absorptionsbande, die n-fach entartet ist.

Ein Molekül als geometrisches Gebilde kann verschieden Symmetrieelemente besitzen. Zu jedem Symmetrieelement gehört eine Symmetrieoperation, bei der durch z.B. Reflexion oder Drehung

des Moleküls bezüglich eines Symmetrieelementes von der Ausgangslage ununterscheidbare Anordnungen entstehen. Eine Schwingung kann zu den einzelnen Symmetrieelementen symmetrisch (s), antisymmetrisch (as) oder entartet (e) sein. Alle Schwingungen, die sich bezüglich einer Gruppe von Symmetrieoperationen gleich verhalten, gehören zu einer Schwingungsrasse. Ist von einem Molekül die Punktgruppe bekannt, so lassen sich die Normalschwingungen bezüglich ihrer Zahl und Zugehörigkeit zu den möglichen Schwingungsrassen nach gruppentheoretischen Regeln bestimmen. Gleichzeitig erhält man dabei die Aktivitätsverhältnisse für IR- und Raman-Anregung, da es von der Schwingungsrasse abhängt, ob eine Schwingung im Raman- und/oder im IR-Spektrum anregbar ist oder nicht. Bei höhersymmetrischen Molekülen nimmt die Zahl der IR-Absorptionen auch durch den Entartungsgrad einiger Schwingungen ab.

Wegen der sehr viel größeren Bindungskräfte innerhalb eines Moleküls gegenüber den zwischenmolekularen Kräften im Molekülkristall erleiden die inneren Schwingungen des Moleküls durch die Umgebung im Kristall nur geringe Veränderungen, alle übrigen Schwingungen sind im wesentlichen Bewegungen der Moleküle gegeneinander (äußere Schwingungen). Die inneren Schwingungen werden in zweierlei Art beeinflusst. Zum einen wird dem Molekül die Symmetrie der von ihm eingenommenen Punktlage aufgezwungen, mit der Folge, dass die Entartung von Schwingungen (falls vorhanden) aufgehoben wird, wenn die Punktlagensymmetrie die Entartung nicht mehr zulässt. Zum anderen tritt eine Kopplung von Schwingungen verschiedener Moleküle auf, sofern mehrere Moleküle in der primitiven Elementarzelle vorhanden sind. Dies hat eine weitere Aufspaltung von Banden zur Folge.

Schwingungsfrequenzen:

Freie Moleküle führen gleichzeitig Rotations- und Schwingungsbewegungen aus. Unter Erfüllung der Anregungsbedingungen und des Absorptionsgesetzes sind diese Schwingungen IR-aktiv und man erhält ein Rotationsschwingungsspektrum. Um das Entstehen eines Schwingungsspektrums zu erklären, wird ein einfaches Modell der klassischen Mechanik herangezogen. Als Grundlage dient das Modell des harmonischen Oszillators, dessen Angleichung an die Wirklichkeit mit der Beschreibung des anharmonischen Oszillators erfolgt.

Als einfachstes Beispiel eines schwingenden Systems gilt ein zweiatomiges Molekül. Hier bei sind die zwei Atome mit ihren jeweiligen Massen durch chemische Bindungskräfte miteinander verbunden. Die beiden Atomkerne befinden sich im Gleichgewichtsabstand r_0. Sowohl zur Dehnung als auch zur Stauchung des Moleküls ist ein Kraftaufwand unter Zufuhr von potentieller Energie erforderlich. Hierbei gilt in guter Näherung das Hookesche Gesetz,

$$K = f \bullet \Delta r$$

mit K: Kraft, f: Kraftkonstante, $\Delta r = r - r_0$ mit r: interatomarer Abstand, r_0: Gleichgewichtsabstand

wonach die Kraft proportional zur Auslenkung des interatomaren Abstandes ist. Beim Schwingungsvorgang ändert sich die potentielle Energie des Oszillators, zu:

$E_{pot.} = ½ f(\Delta_r)^2$ mit $E_{pot.}$: potentielle Energie

Die Potentialkurve eines harmonischen Oszillators hat folglich den Verlauf einer Parabel. Da ein molekularer Oszillator nicht jede beliebige Energie durch Strahlungsabsorption aufnehmen kann, wächst die Auslenkung nicht monoton von Null an. Nach der bei Molekülen anzuwendenden Quantentheorie kann Energie nur in definierten Werten gemäß folgender Beziehung

$E_n = h\nu_0(½ + n)$ mit E_n: Schwingungsenergie, h: Plancksche Konstante, ν_0: Frequenz des klassischen Oszillators, n: Schwingungsquantenzahl

aufgenommen werden. Allerdings ist dieses Modell des harmonischen Oszillators nur in der Gleichgewichtslage gültig. In der Realität können Moleküle nicht beliebig hohe Beiträge von Schwingungsenergie aufnehmen, sondern bei einer bestimmten Entfernung der Atome unter Aufnahme eines endlichen Energiebetrages dissoziiert das Molekül in seine Atome. Eine bessere Wiedergabe des wirklichen Potentialverlaufs liefert deswegen der anharmonische Oszillator bzw. die Morse-Funktion. Zur Korrektur der Anharmonizität werden Zusatzglieder höherer Potenz eingeführt:

$E_n = h\nu_0(½ + n) - \frac{h^2\nu^2}{4D}(n + ½)^2$ mit D: Dissoziationsenergie

In der Morse-Funktion sind die Termabstände nicht mehr äquidistant, sondern konvergieren gegen Null. Die potentielle Energie strebt gegen die Dissoziationsenergie. Eine weitere wichtige Eigenschaft des anharmonischen Oszillators ist, dass nun auch andere Auswahlregeln gelten. Es gilt die Auswahlregel $\Delta n = \pm 1$ nicht mehr ausschließlich, so dass auch Übergänge mit $\Delta n = \pm 2, \pm 3, ...$ erlaubt sind, allerdings mit zunehmender Ordnung des Übergangs schnell ab.

Bei vielen Molekülen ist bei Raumtemperatur im Normalzustand überwiegend der Schwingungsgrundzustand (ν=0) besetzt. Durch Absorption erfolgen Termübergänge Δn =1, 2, 3,... Je größer die Termdifferenz Δn ist, desto größer ist auch die notwendige Anregungsenergie und um so kurzwelliger liegt die Absorptionsband. Zur Charakterisierung des Übergangs gibt man die Schwingungsquantenzahl des Anfangs- und Endzustandes an und unterscheidet:

Zur Anregung der 1. Oberschwingung ist annähernd die doppelte, der 2. Oberschwingung die dreifache Energie der Grundschwingung erforderlich. Die Oberschwingungen absorbieren daher kurzwelliger als die entsprechenden Grundschwingungen und reichen für die X-H-Valenzschwingungen bis in das Nahe Infrarot.

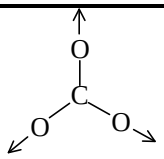
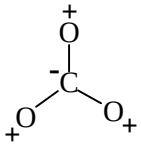
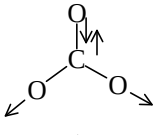
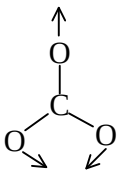
Schwingungen der Cu-Zn-Hydroxykarbonate

Die erwarteten Schwingungen in den IR-Spektren der Hydroxykarbonate sind OH-, Wasser- und Karbonatschwingungen.

OH Streckschwingungen von Wasser und Hydroxylgruppen sind als starke Banden zwischen 3200-3700 cm^{-1} zu beobachten. Die Hydroxylgruppe zeigt eine charakteristische, scharfe Bande zwischen 3650-3700 cm^{-1}. Banden nahe 3600 cm^{-1} und eine oder mehre starke Banden nahe 3400 cm^{-1} werden Hydrationswasser zugeordnet. Hydrationswasser lässt sich von Hydroxylgruppen durch die H-O-H Biegeschwingung unterscheiden. Diese zeigt eine mittelstarke Bande zwischen 1600-1650 cm^{-1} (Nyquist et al., 1971). Koordiniertes Wasser kann Banden zwischen 800-650 cm^{-1} aufweisen. Die Pendel-, Kipp- und Metall-Sauerstoff-Streckschwingungen werden bei 900, 768 und 673 cm^{-1} beobachtet (Nakamoto, 1963).

Aufgrund einer nicht vermeidbaren Restfeuchte des gewählten Einbettungsmittels KBr überlagern sich die OH und Wasserschwingungen der Proben mit denen des KBr, wodurch eine Analyse erschwert wird.

Tab. 2-2: Übersicht über die bekannten Karbonatschwingungen (mit s: symmetrische, as: antisymmetrisch).

IR-Aktivität der Schwingung	Bezeichnung der Schwingung	Schwingungs-form	Wellenzahlbereiche [cm^{-1}]
IR-inaktiv	νs		1040-1100
IR-aktiv	γ		800-890
IR-aktiv	νas		1320-1530
IR-aktiv	δ		670-754

+ = Schwingung vor der Papierebene, - = Schwingung hinter der Papierebene

Karbonat weist als freies Ion eine D_{3h} –Symmetrie auf. Die symmetrische Valenzschwingung bei 1079 cm^{-1} ist IR-inaktiv, die antisymmetrische Valenzschwingung bei 1450 cm^{-1}, die „out of plane“ Deformationsschwingung bei 880 cm^{-1} und die Deformationsschwingung bei 701 cm^{-1} sind IR-aktiv (Weidlein et al., 1988). Eine Zusammenfassung der D_{3h} Schwingungen ist in Tab. 2-2 dargestellt.

Bei der IR-Spektroskopie werden nahezu von einer Fernordnung direkt die Moleküle zu Schwingungen angeregt, dadurch liefert das Spektrum Informationen über die Nahordnung. Bei Röntgenuntersuchungen dagegen erhält man Informationen über die Fernordnung der Probe, da der Röntgenstrahl nur an kristallinen bzw. Domänenbereichen gebeugt werden kann. Deswegen können diese beiden Strukturmethoden sich ergänzen und jede für sich Informationen liefern, die mit der jeweils anderen Methode nicht zugänglich sind.

Apparatives

Die IR-Spektren wurden mit einem Fourier-Transform Infrarot Spektrometer PE 2000 der Firma Perkin Elmer aufgenommen. Alle Spektren wurden im Transmissionsmodus aufgenommen. Zur Probenpräparation wurde die KBr-Presstechnik verwendet. Es wurden ca. 1mg Probe in 130mg KBr verdünnt, in einer Schüttelmühle jeweils dreimal eine Minute vermahlen, und danach mit einem 13mm Presswerkzeug bei einem Druck von 8 Torr unter Vakuum gepresst.

2.3 Pulverröntgendiffraktometrie

Grundlagen

Die Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) dient zur Strukturbestimmung von kristallinen Substanzen. Kristalline Substanzen können, analog der Beugung von Licht an optischen Gittern, Röntgenstrahlen beugen, da zwischenatomare Abstände in der gleichen Größenordnung (ca. 0.1 nm) wie die Wellenlänge von Röntgenstrahlen liegen. Die Messung der Winkel (λ), bei welchen ein monochromatischer Röntgenstrahl mit der Wellenlänge von der Probe gebeugt wird, ergibt ein Diffraktogramm, wobei Position, Intensität, Form und Breite der Reflexe Informationen über die regelmäßige Anordnung der streuenden Atome d.h. die Struktur der Probe liefern. Der Zusammenhang zwischen dem Abstand zwischen zwei Gitterebenen (d) mit dem Beugungswinkel Θ wird durch die Braggsche Formel beschrieben:

$$l = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\Theta$$

Die Indizierung jedes Reflexes des Röntgenbeugungsbildes mit den Millerschen Indices (h, k und l) erlaubt die Bestimmung der Parameter der Gittereinheit durch Formeln, die den Gitterabstand d mit den Werten der Millerschen Indizes für die jeweilige kristalline Struktur korrelieren (Kleber, 1990).

Die Analyse der Verbreiterung der Röntgenreflexe (XRD line broadening analysis, LBA) wird oft zur Bestimmung der durchschnittlichen Kristallitgröße mit Hilfe der Scherrerschen Formel verwandt. Die Verbreiterung der Röntgenreflexe ist bedingt durch die Größe der Kristallite, der Anwesenheit von Gitterdefekten und durch instrumentelle Faktoren. Scherrer zeigte, dass die Dicke (D) der Kristallite in senkrechter Richtung zur beugenden Gitterebene von der Breite b des Re-

flexes mit der Formel

$$D = \frac{K \cdot l \cdot 57{,}3}{b \cdot \cos\Theta}$$

abgeleitet werden kann, wobei K eine Konstante, λ die Wellenlänge des Röntgenstrahls, β die Breite des Peaks in Radianten und Θ die Position des Peaks ist. β kann als Halbwertsbreite des Reflexes (full width at half maximum, FWHM) oder als integrale Breite (die Fläche des Peaks geteilt durch seine maximale Intensität) des Reflexes definiert werden, K ist ein Formfaktor, der sowohl von der Definition von β wie auch von der Form der Kristallite und vom gewählten Reflex abhängt. Der Wert für K liegt zwischen 0,89 und 1,39 und wird näherungsweise gleich 1 gesetzt (Krischner, 1990).

Scharfe Röntgeninterferenzen erhält man von pulverförmigen Präparaten nur dann, wenn die Größe der kohärent streuenden Gitterbereiche zwischen ca. 10^{-3} cm und $5 \cdot 10^{-5}$ cm liegt (Krischner, 1990). Wenn die mittlere Teilchengröße des polykristallinen Materials 10^{-5} cm unterschreitet werden die Interferenzlinien/Reflexe breiter (Kleber, 1990). Ebenfalls können Gitterverzerrungen und ein hoher röntgenamorpher Anteil in der Probe zur Verbreiterung der Reflexe führen.

Eine Auswertung von Pulveraufnahmen liefert über den Beugungswinkel Θ mit Hilfe der Braggschen Gleichung die entsprechenden Netzebenenabstände d. Ein solcher Satz von d-Werten ist für eine Kristallart charakteristisch und kann zu ihrer Identifizierung dienen. Die Identifizierung erfolgt durch den Vergleich mit den d-Werten bekannter Substanzen, die in Datenbanken erfasst sind.

Apparatives

Die Pulverdiffraktogramme wurden mit einem Stoe Stadi P Diffraktometer in fokussierender Debye-Scherrer Geometrie aufgenommen. Das Diffraktometer ist mit einem Ge-Monochromator ausgestattet, der monochromatische $CuK_{\alpha 1}$-Strahlung emittiert. Der gebeugte Strahl wurde mit einem ortsempfindlichen Detektor registriert, der einen Winkelbereich von 40° θ abdeckt. Sämtliche Proben wurden mit einem Kapillarröhrchen mit einem Außendurchmesser von 0,3 mm vermessen. Die Phasenidentifikation erfolgte mit Hilfe der ICSD-PDF-2-Datenbank.

2.4 Energiedispersive Diffraktometrie

Für Beugungsuntersuchungen kann anstatt von Röntgenstrahlung auch Synchrotron Strahlung eingesetzt werden. Synchrotron Strahlung ist energiereicher und hat eine höhere Frequenz als Röntgenstrahlung. Die Strahlung wird an kleineren Partikeln gebeugt werden und benötigt dafür einen geringeren Grad an Fernordnung, im Vergleich zur Beugung mit Röntgenstrahlung. Die

hohe Intensität der Synchrotron Strahlung liefert ein besseres Signal/Rausch Verhältnis und so können die breiten Beugungsmuster von kleinen Partikeln besser bestimmt werden. Die Aufnahmezeiten für Diffraktogramme sind kürzer, was ein Vorteil für in-situ Untersuchungen ist.

In dieser Arbeit wurde die Umwandlung von Gerhardtit in einer Karbonatlösung zu Malachit mit Hilfe von energiedispersiver Diffraktometrie untersucht. Diese Synchrotron Untersuchungen wurden am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB an der Station F3 in durchgeführt. Der apparative Aufbau wurde von der Arbeitsgruppe von Prof. Bensch, Christian-Albrecht-Universität Kiel, freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

2.5 Atomabsorptionsspektrometrie AAS

Bei der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) wird die in Lösung gebrachte Probe in eine heiße Flamme gesprüht und dadurch fein zerstäubt. Die Moleküle dissoziieren zu Atomen, von denen ein kleiner Teil thermisch angeregt wird. Die zu bestimmenden Elemente liegen als Atomdampf vor. Der größte Teil der Atome befindet sich im nicht angeregten Grundzustand. Es wird die Schwächung der Primärstrahlung einer Hohlkathodenlampe des entsprechenden Elements durch die in der Flamme atomisierten Metallatome der Probe auf ihren jeweiligen Resonanzwellenlängen gemessen. Die Intensität der Resonanzabsorption steht in unmittelbarem Zusammenhang zur Zahl der absorbierenden Teilchen N. Messgröße ist die Absorption A, die über das Lambert-Beer-Gesetz, mit der Konzentration c des absorbierten Elements gemäß

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

verknüpft ist. ε ist der molare Extinktionskoeffizient, d stellt die Länge der Flammenschicht dar. Die Konzentrationsbestimmung des Elements erfolgt mit einer Kalibriergeraden.

Die Kupfer, Zink und Natriumbestimmungen der Proben dieser Arbeit wurden mit einem AAS Spektrometer 4100 der Firma Perkin Elmer durchgeführt. Die Proben wurden in konz. Salpetersäure gelöst und auf ein Volumen von 250ml aufgefüllt und entsprechend dem Konzentrationsbereich der Kalibriergeraden verdünnt. Die Aufnahme der Kalibriergeraden erfolgte mittels Standardlösungen von Fluka oder Aldrich. Zur Natriumbestimmung wurde den Probelösungen noch zusätzlich KCL als Ionisationspuffer zugesetzt.

3 Vorstellung der Kristallstrukturen der Cu-Zn-Hydroxykarbonate

In diesem Kapitel werden die Kristallstrukturen der Cu-Zn-Hydroxykarbonate vorgestellt. Bei der Interpretation der XRD und IR-Spektren ist es notwendig die einzelnen Kristallstrukturen im Detail zu diskutieren. Da in verschiedenen Kapiteln dieser Arbeit auf die Kristallstrukturen der Hydroxykarbonate verwiesen wird, werden sie hier zu Beginn beschrieben.

Die Struktur von Kupfer-Zink Hydroxykarbonaten wird durch deren Elementarzusammensetzung bestimmt. Reines Kupferhydroxykarbonat der Zusammensetzung ($Cu_2CO_3(OH)_2$) kristallisiert in der Malachitstruktur, während für reines Zinkhydroxykarbonat der Zusammensetzung ($Zn_2(CO_3)_2(OH)_6$) die Hydrozinkitstruktur vorliegt. Gemischte Kupfer-Zink-Hydroxykarbonate kristallisieren entsprechend ihrem Kupfer/Zink Verhältnis in zwei verschiedenen Strukturen. Bei kupferreichen Proben findet man die zu Malachit isomorphe Rosasitstruktur ($(Cu,Zn)_2CO_3(OH)_2$), bei zinkreichen Proben die Aurichalcitstruktur ($(Cu,Zn)_5(CO_3)_2(OH)_6$). Die Strukturen werden im folgenden beschrieben und abgebildet.

Hydrozinkit ($Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$)

Natürlich vorkommendes Hydrozinkit (Zinkblüte) $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ kristallisiert in einem monoklinen Kristallgitter in der Raumgruppe C2/m mit zwei Formeleinheiten pro Zelle (Ghose, 1964). Eine Darstellung der Hydrozinkitstruktur wird in Abb. 3.1 gegeben. Die Struktur enthält Zink in oktaedrischer und tetraedrischer Koordination in einem Verhältnis von 3 zu 2. Die komplexe Schichtstruktur besteht aus parallel zur [001] Ebene verlaufenden Ketten, die aus einem $Zn(1)(OH)_4O_2$ Oktaeder und zwei $Zn(2)(OH)_4O_2$ Oktaedern bestehen, die sich vier and drei Ecken abwechselnd teilen. Diese Ketten sind über Oktaederecken miteinander verbunden und bilden eine Schicht mit Fehlstellen parallel zur [100] Ebene. Zwei $Zn(3)(OH)_3O$ Tetraeder befinden sich oberhalb und unterhalb der gebildeten Ebene und verbinden die oktaedrische Ketten miteinander. Die Karbonatgruppen liegen auf den Spiegelebenen der Zinkschichten und bilden ein dreidimensionales Netzwerk, in dem sie sich eine Zn(3) Tetraederecke außerhalb der Schicht und eine Zn(1) Oktaederecke oberhalb der Schicht teilen. Die dritte Ecke ist über Wasserstoffbrückenbindung mit einer (OH)(1)- und zwei (OH)(2)-Gruppen verbunden. Synthetisch hergestelltes Hydrozinkit zeigt eine fehlgeordnete Struktur, die generell weniger Karbonat und mehr Hydroxid enthält. Diese Struktur kann durch Altern mit Kohlendioxid in die natürliche Struktur überführt werden, hierbei wird Hydroxid durch Karbonat ersetzt. Synthetisches Hydrozinkit enthält immer etwas Wasser, wovon das meiste an der Oberfläche adsorbiert ist. Trotzdem kann ein Teil des Wassers auch Strukturwasser sein, welches in den Tunneln parallel zur [001] Ebene zwischen den Karbonatreihen platziert ist.

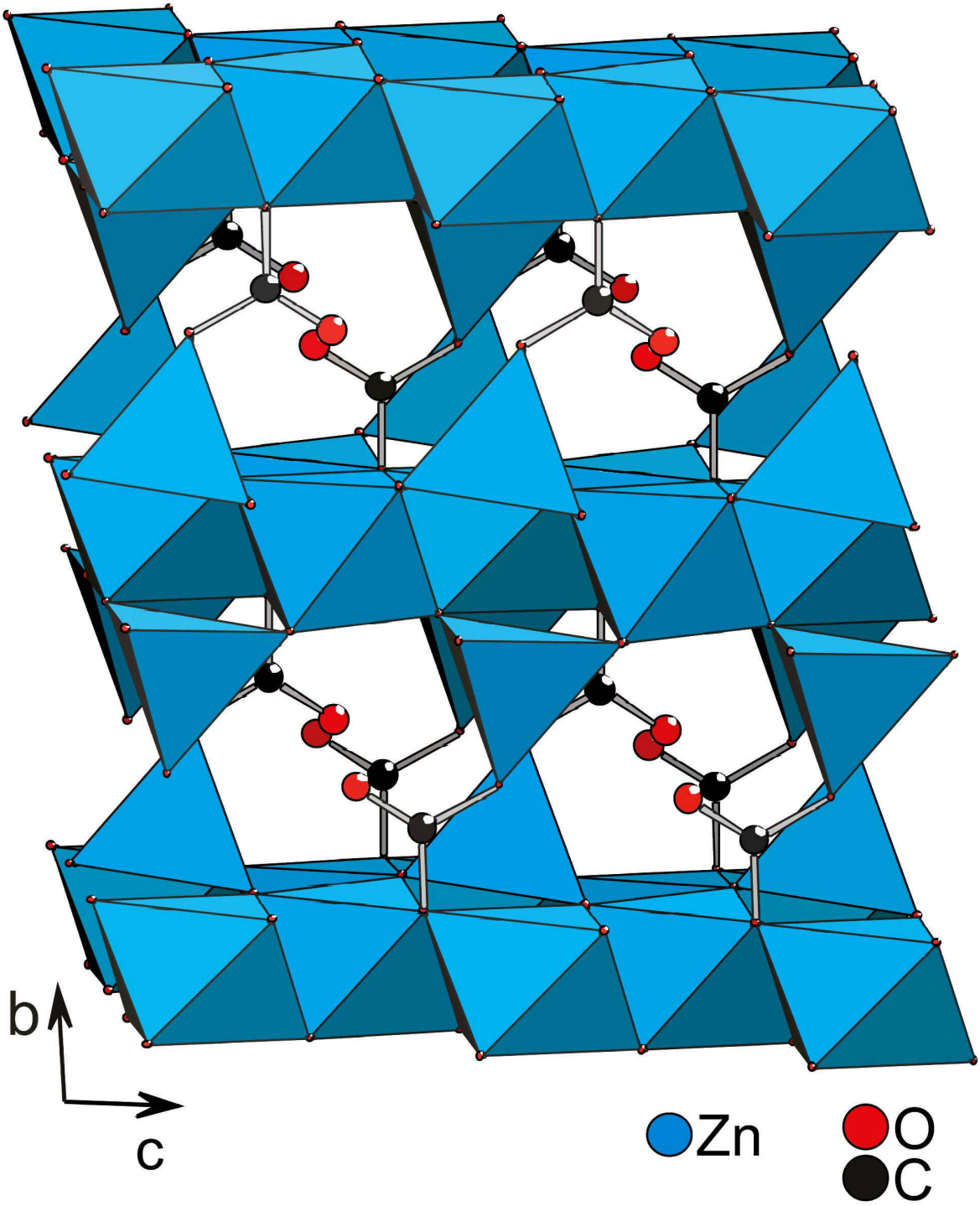


Abb. 3.1: Hydrozinkitstruktur.

Aurichalcit ($(Cu,Zn)_5(CO_3)_2(OH)_6$)

Aurichalcit ($(Cu,Zn)_5(CO)_3(OH)_6$) auch als Messingblüte bezeichnet, besitzt dieselbe stöchiometrische Zusammensetzung wie Hydrozinkit und enthält auch Zink als mengenmäßig dominierendes Kation, trotzdem bilden sie keine ineinander übergehende feste Lösungsserie. Die Aurichalcitstruktur wird in Abb. 3.2 dargestellt. Für Aurichalcit sind Cu/Zn Verhältnisse in einem Bereich von 1/3,16 bis 1/1,57 bekannt (Meyer et al., Gmelin-Institut für anorganische Chemie und, 1955). Ältere Strukturuntersuchungen (Jambor et al., 1965) beschreiben eine orthorhombische Kristall-

struktur, aber mit Hilfe von Synchrotronuntersuchungen konnte die Strukturanalyse von Aurichalcit verbessert werden und eine monokline, verzwillingte Struktur mit einer Raumgruppe $P2_1/m$ bestimmt werden (Harding et al., 1994).

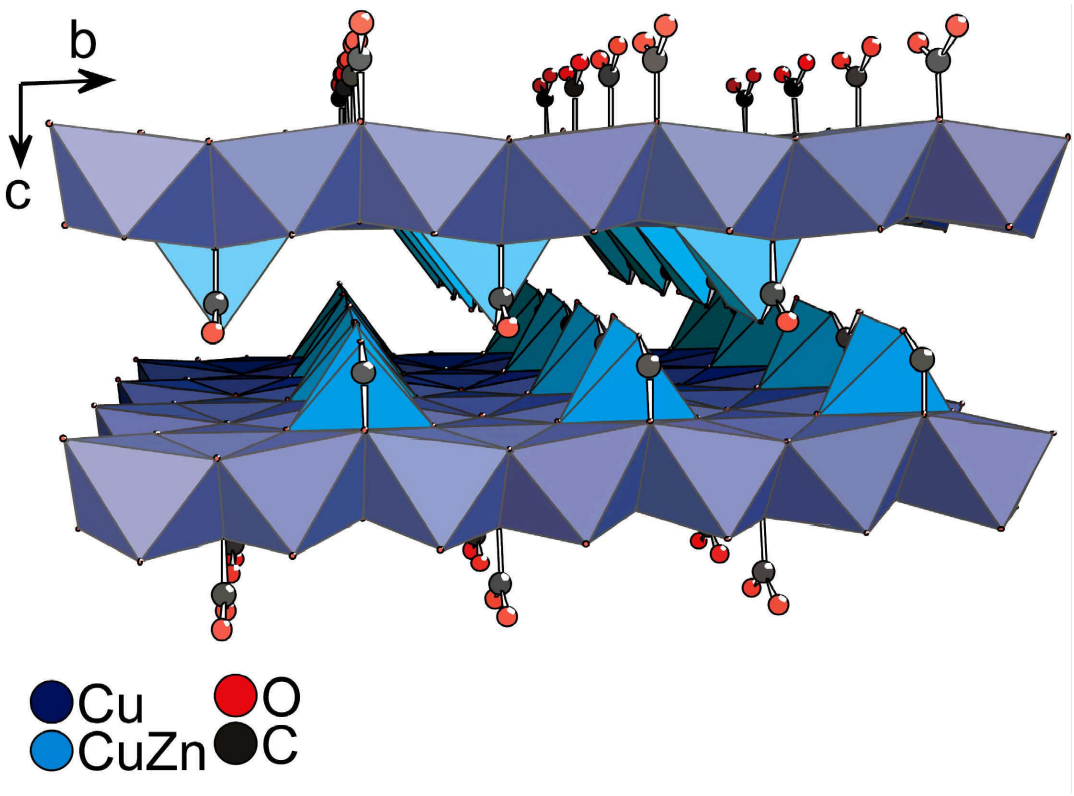


Abb. 3.2: Aurichalcitstruktur.

Aufgrund der ähnlichen Atomformfaktoren von Kupfer und Zink ist eine Unterscheidung, der von ihnen besetzten Plätzen, nicht möglich. Im Folgenden werden die Positionen dieser Metallatome mit M bezeichnet. Aurichalcit kristallisiert in einer Schichtstruktur. Die Doppelschichten bestehen aus dicht gepackten Sauerstoffatomen, parallel zu [001] Ebene, die die Hydroxidionen und ein Sauerstoffatom der Karbonatgruppen beinhalten. In den Schichten ist M(2) auf einem tetragonal verzerrten oktaedrischen Platz angeordnet, M(1) besetzt den anderen oktaedrischen Platz. M(3) und M(4) befinden sich am Rande der Schichten und weisen aufeinander zu. Ihre Koordinationen zu den Sauerstoffatomen sind tetraedrisch bzw. trigonal bipyramidial. Das C(1) Karbonation ist zweizähnig an M(4) gebunden. Ein Sauerstoff des anderen Karbonations ist an M(3) koordiniert. Eine Seite der angrenzenden Doppelschichten wird durch Hydroxidbindungen vom Karbonatsauerstoff zum Hydroxid verbunden. Die Aurichalcitstruktur ist der Hydrozinkitstruktur ähnlich, aber im Hydrozinkit sind doppelt so viele tetraedrisch koordinierte Zinkatome und keine trigonal bipyramidialen Gitterplätze vorhanden. Eine zinkreiche Region im Kristall sollte eine Hydrozinkit ähnliche Struktur besitzen, Einbau von Kupfer führt oberhalb eines Grenzwertes wahrscheinlich zu Verzerrungen und führt zu Bereichen mit Aurichalcitstruktur mit tetraedrischen M(3) and trigonal bipyramidial koordinierten M(4). Die zufällige Ausbildung der Hydrozinkit ähnlichen Schicht in die Aurichalcitstruktur kann der Grund für die beobachtete Verzwillung sein.

Malachit ($Cu_2CO_3(OH)_2$)

Im monoklinen Malachit ($Cu_2CO_3(OH)_2$) ist eine verzerrte oktaedrische Koordination um zwei nicht äquivalente Kupferatome zu beobachten. Die Cu(1) und Cu(2) Oktaeder bilden eckenverknüpfte Ketten in c-Richtung. Die Cu-Atome sind oktaedrisch verzerrt von Sauerstoffatomen umgeben. In der Malachitstruktur sind die beiden Cu-Atome durch ein O-Atom einer Karbonatgruppe und einem O-Atom einer OH-Gruppe verbrückend verknüpft. Die O-Atome der Karbonatgruppen umgeben in der Malachitstruktur das Cu(1)-Atom verzerrt quadratisch planar, am Cu(2)-Atom wird es dagegen quadratisch planar von den O-Atomen der OH^-Gruppen umgeben. Eine Darstellung der Malachitstruktur gibt Abb. 3.3.

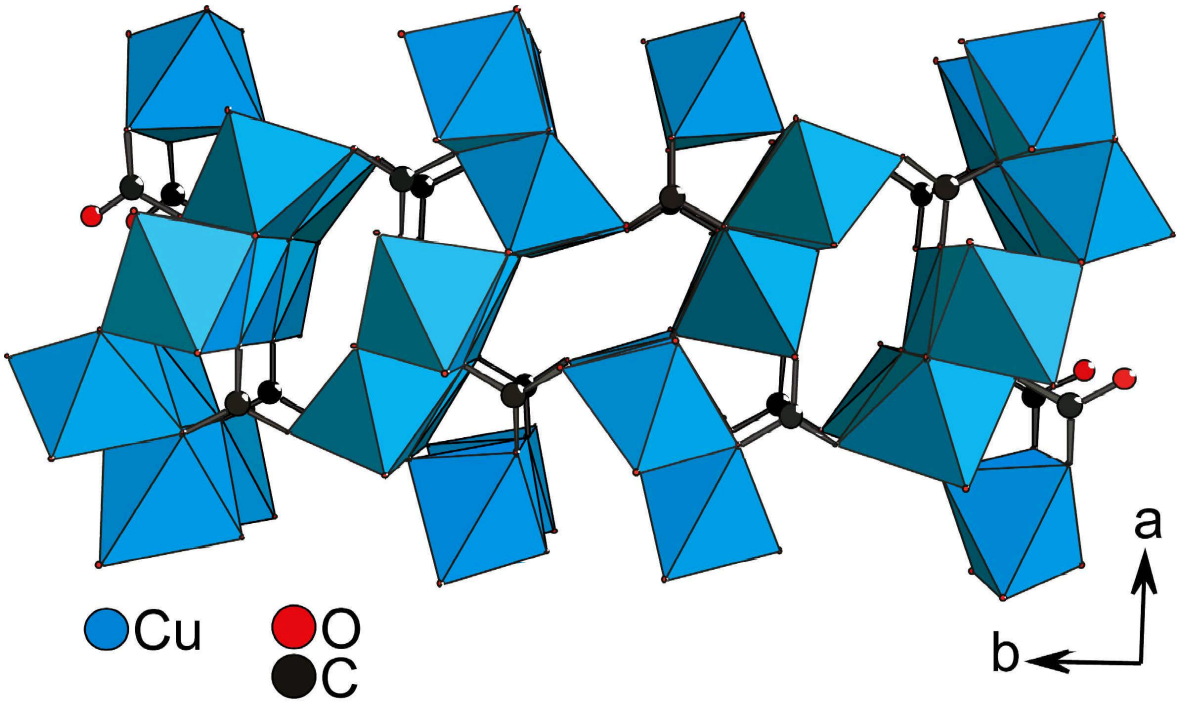


Abb. 3.3: Malachitstruktur.

Rosasit / Zn-haltiges Malachit ($(Cu,Zn)_2CO_3(OH)_2$)

Bei einem Einbau von Zink in das Malachitgitter wird das Cu(2) Atom durch Zink in einen weniger verzerrten Oktaeder ersetzt. Es entsteht zinkhaltiges Malachit, auch als Zn-Malachit bezeichnet (Skrzypek et al., 1994). Durch diesen Einbau nimmt das Volumen der Einheitszelle ab. Diese Kontraktion wird durch die Zunahme der kovalenten Anteile der Metall-Sauerstoffbindungen deutlich. Wenn Zink die Plätze der Cu(2) Atome einnimmt, bildet sich die neue Phase Rosasit. Natürlich verkommendes Rosasit [$(Cu,Zn)_2CO_3(OH)_2$] kann einen Zinkgehalt von 33-50 % besitzen (Palache et al., 1951). Obwohl die Struktur von monoklinen Rosasit nicht bekannt ist, kann man aufgrund der Ähnlichkeit der Gitterkonstanten, der Röntgendiffraktogramme und der IR-Spektren folgern, das Malachit, Zn-Malachit und Rosasit eine isomorphe Serie bilden und sich lediglich durch das Kupfer / Zink Verhältnis sowie den Karbonat- und Hydroxidgehalt unterscheiden.

4 Titrationen des Kupfer-Karbonat-Systems

4.1 Einleitung

Hydroxykarbonate als Vorstufen der Kupfer/Zinkoxid Katalysatoren werden durch Fällung hergestellt. Aus den Präkursoren erhält man durch Kalzinierung katalytisch aktivere Katalysatoren, im Gegensatz zu Katalysatoren, die durch Imprägnierung, „Leaching“ (Laugung) oder „Kneading“ hergestellt werden (Skrzypek et al., 1994). Durch die Wahl der Fällungsbedingungen (pH, Temperatur, Konzentration, Fällgeschwindigkeit) werden die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Vorläufer beeinflusst. Dadurch ändern sich auch die Eigenschaften des kalzinierten Katalysators. Sowohl die Kupferoberfläche als auch die spezifische Aktivität (Spencer, 2000) werden dadurch beeinflusst. Verschiedene Autoren beobachten bei derselben stöchiometrischen Zusammensetzung der Ausgangsstoffe unterschiedliche Phasenzusammensetzungen im Produkt. Diese Beobachtungen sind Anlass zu zahlreichen Untersuchungen der Präparationsbedingungen von Hydroxykarbonaten (Porta et al., 1988a) (Fujita et al., 1998) (Li et al., 1996a) (Irandoukht et al., 2000). Dabei wird von dem Großteil der Autoren der Schwerpunkt auf die Präparationsschritte nach der Fällung gelegt und der Fällungsprozess an sich nicht so ausführlich untersucht. Eine ausführliche Diskussion der Literatur dieses Themas ist im Kapitel 6.1 dargestellt. Ein Vergleich der Literatur zeigt, dass die Phasenzusammensetzung sehr sensitiv auf die Entwicklung des pH-Wertes während der Fällung reagiert (Pan et al., 1988) (Campbell, 1970). Daher erscheint eine detaillierte Untersuchung des Fällungsvorgangs notwendig. Für die Untersuchung des sehr schnellen Fällprozesses unter Reaktionsbedingungen (in-situ) stehen die notwendigen Analysetechniken nicht zur Verfügung (Schüth et al., 2001). Für die Untersuchung des Metall-Hydroxid-Karbonat-Systems bietet sich die Fällungstitration als Analysemethode an. Diese Methode wird in der Analytischen Chemie zur Gehaltsbestimmung von Elementen verwendet (Seel, 1976). Hierfür wird der pH-Wert in der Mutterlauge in Abhängigkeit von der Zeit bzw. der Zugabe des Titrators aufgezeichnet. In Abhängigkeit vom Ausgangs-pH-Wert der vorgelegten Lösung fällt oder steigt der pH-Wert bei Zugabe des Titrators.

Literaturübersicht

Tanaka et al. (Tanaka et al., 1993) (Tanaka et al., 1992) führten Titrationen mit steigenden und fallenden pH durch, um gezielt Gerhardtit (basisches Kupfernitrat, $Cu_2(OH)_3NO_3$) bzw. Malachit herzustellen. Während der Titrationen wurden Proben aus der Reaktionslösung entnommen und mittels XRD, IR und TA analysiert. Mit Hilfe der Festskörperanalysen wurden die Titrationskurven interpretiert, ohne jedoch die Lösungsgleichgewichte in den Suspensionen während der Titration mit in Betracht zu ziehen. Bei der Titration von Kupfernitratlösung mit Soda bei einer Temperatur von 25°C wird ausschließlich Malachit als Endprodukt detektiert. Bei Vorlage der Sodalösung und Kupfernitrat als Titrator, wird eine Mischung aus Gerhardtit und Kupferhydroxid im Endprodukt gefunden. Die verwendeten Ausgangskonzentrationen der Lösungen (0,1M) waren

um eine Größenordnung niedriger, als die technisch für die Präparation von Hydroxykarbonaten als Präkursoren für Katalysatoren verwendeten Lösungen (1M für die Metalllösungen und 1,2M für die Sodalösung). Vassermann et al. (Vassermann et al., 1968) führen Titrationen im $Cu(NO_3)_2$ – NaOH – H_2O System mit unterschiedlich konzentrierten Ausgangslösungen (0,1 – 2,5 M) bei Temperaturen von 20 und 50 °C durch. Es wurden Titrationen mit steigenden und fallenden pH durchgeführt, die zu Kupferhydroxid als Endprodukt führen. Bei beiden Titrationsverläufen wurde Gerhardtit als Zwischenprodukt beobachtet. Bei der Titration von Natronlauge mit Kupfernitratlösung wird es in geringen Mengen an Orten lokaler Übersättigung an der Eintropfstelle nachgewiesen. Als alleiniges Zwischenprodukt wird es bei der entgegengesetzten Titration beobachtet.

Auch weitere Untersuchungen, die sich mit der Malachitbildung in Lösung beschäftigen und kinetische Parameter der Nukleation bestimmen, wurden mit verdünnten Lösungen durchgeführt (Candal et al., 1992) (Astilleros et al., 1998) {Brown, Mackenzie, et al. 1984 123 /id}. Balitsky und Bublikova untersuchten die Abhängigkeit der Malachitbildung vom Kohlendioxiddruck und stellten ein Phasendiagramm mit Azurit und Tenorit auf (Balitsky et al., 1990). All die erwähnten Untersuchungen wurden bei einer Reaktionstemperatur von 25°C durchgeführt.

Der Fällungsprozess von Kupfer-Zink-Hydroxykarbonaten ist bisher noch nicht bei den technisch üblichen Herstellungsbedingungen der Präkursoren für Kupferkatalysatoren untersucht worden. Im nachfolgenden werden Titrationen vorgestellt, deren Präparationsbedingungen den technisch üblichen Bedingungen zur Herstellung von Kupfer-Zink-Hydroxykarbonaten, entsprechen (siehe Kap.5.1). Die Untersuchung konzentrieren sich dabei auf das reine Kupfersystem. Die Titrationen wurden bei zwei Geschwindigkeiten durchgeführt: bei einer langsamen Geschwindigkeit von 1,6 ml/min und bei einer schnelleren Geschwindigkeit von 9,6 ml/min. Die langsame Geschwindigkeit kommt der „Labor-“ Fällungstitration am nächsten, wohingegen die schnelle Zugabegeschwindigkeit den bei der Präparation der Cu-Zn-Hydroxykarbonate dieser Arbeit verwendeten, nahe kommt.

4.2 Experimentelles

Es wurden unterschiedliche Titrationsvarianten für die Fällungen untersucht. Die Titrationen werden nach der Veränderung des pH-Wertes während der Titration benannt, hierbei wurden die englischen Begriffe der Literatur beibehalten. Die Zugabe der Sodalösung zur Kupfernitratlösung wird aufgrund des steigenden pH-Wertes während der Titration als increasing Titration bezeichnet. Als decreasing Titration wird die entgegengesetzte Titration, die Zugabe der Kupfernitratlösung zur vorgelegten Sodalösung. Jede Titration wurde für zwei verschiedene Geschwindigkeiten durchgeführt. Die Titration mit einer Zugabegeschwindigkeit von 1,6ml/min wird als „langsam“ bezeichnet und die bei einer Zugabegeschwindigkeit von 9,5ml/min als „schnell“. Die nach den schnellen Titrationen erhaltenen Suspensionen verblieben nach Beendigung der Titration noch

313 min in der Mutterlauge bei gleichbleibender Temperatur, um eine gleich lange Reaktionszeit für die langsamen und schnellen Titrationen zu gewährleisten. Nach dem Ende der langsamen Titrationen wurde das gesamte Endprodukt weiter verarbeitet. Bei den schnellen Titrationen wurde vor Beginn der Alterung jeweils die Hälfte des Produkts entnommen. Die zweite Hälfte verblieb zum Altern im Reaktor. Es wurden insgesamt vier verschieden Titrationen durchgeführt, bei denen sechs verschieden Endprodukte erhalten wurden (siehe Tab. 4-1). Die Benennung der Produkte erfolgt entsprechend der durchgeführten Titrationsmethode nach folgenden Schema: d für decreasing, i für increasing, s für schnell, l für langsam und (a) für gealterte Probe. Beispiel: ds(a) bedeutet: schnelle decreasing Titration gealtertes Endprodukt. Eine Auflistung der Titrationsmethoden mit den zugehörigen Parametern ist in Tab. 4-1 aufgelistet.

Tab. 4-1: Bezeichnung der durchgeführten Titrationen mit den verwendeten Titrationsbedingungen.

Bezeichnung	Kürzel	Titrand	Titrator	pH-Verlauf	Zugabe [ml/min]	Alterung
decreasing schnell	ds	Na_2CO_3	$Cu(NO_3)_2$	fallend	9,5	
decreasing schnell (gealtert)	ds(a)	Na_2CO_3	$Cu(NO_3)_2$	fallend	9,5	X
decreasing langsam	dl	Na_2CO_3	$Cu(NO_3)_2$	fallend	1,6	
increasing schnell	is	$Cu(NO_3)_2$	Na_2CO_3	steigend	9,5	
increasing schnell (gealtert)	is(a)	$Cu(NO_3)_2$	Na_2CO_3	steigend	9,5	X
increasing langsam	il	$Cu(NO_3)_2$	Na_2CO_3	steigend	1,6	

Die Titrationen wurden in der in Kapitel 5.2 beschriebenen Präparationsanlage durchgeführt. Um die Ergebnisse auch auf die Präparation der Cu-Zn-Hydroxykarbonate übertragen zu können, betrug die Reaktionstemperatur wie bei der Präparation der binären Proben 65°C. Die Ausgangslösungen wurden wie folgt hergestellt: Die entsprechende Menge der Kupferquelle wurde in konz. Salpetersäure gelöst Die Herstellung der Sodalösung erfolgte aus Soda technischer Reinheit gelöst in bidest. Wasser. Die Ausgangskonzentrationen betrugen für die Kupferlösung 1 mol/l und für die Sodalösung 1,2 mol/l. Im Reaktionsgefäß wurden jeweils 200ml bidest. Wasser und 285 ml der entsprechenden Lösung vorgelegt. Nach Reaktionsende wurden die Produkte mit bidest. Wasser bei Raumtemperatur einmal gewaschen, abgesaugt und bei 120°C 20h im Trockenschrank getrocknet. Der Kupfer- und Natriumgehalt wurde mittels AAS bestimmt. Die erhaltenen Endprodukte wurden mit XRD, IR und TA analysiert.

4.3 Charakterisierung der Endprodukte

Beschreibung der Gerhardtit Struktur

Ein Produkt der Titrationen ist das basische Kupfernitrat Gerhardtit ($Cu_2(NO_3)(OH)_3$) dessen Struktur im folgenden kurz vorgestellt wird:

Gerhardtit ist dimorph und kristallisiert einerseits in einer nur synthetisch bekannten monoklinen Form, sowie in einer auch natürlich vorkommenden rhombischen Phase. Die Raumgruppe für die monokline Form ist $P2_1/m$, für die orthorhombische Form $P2_12_12_1$ (Effenberger, 1983) (Bovio et al., 1982) (Oswald, 1961). Die folgende Strukturbeschreibung beschränkt sich auf die monokline Form, da in den Gerhardtit enthaltenen Proben keine Hinweise auf die orthorhombische Form gefunden wurden. Die Struktur des monoklinen Gerhardtits wird in Abb. 4.1 gezeigt.

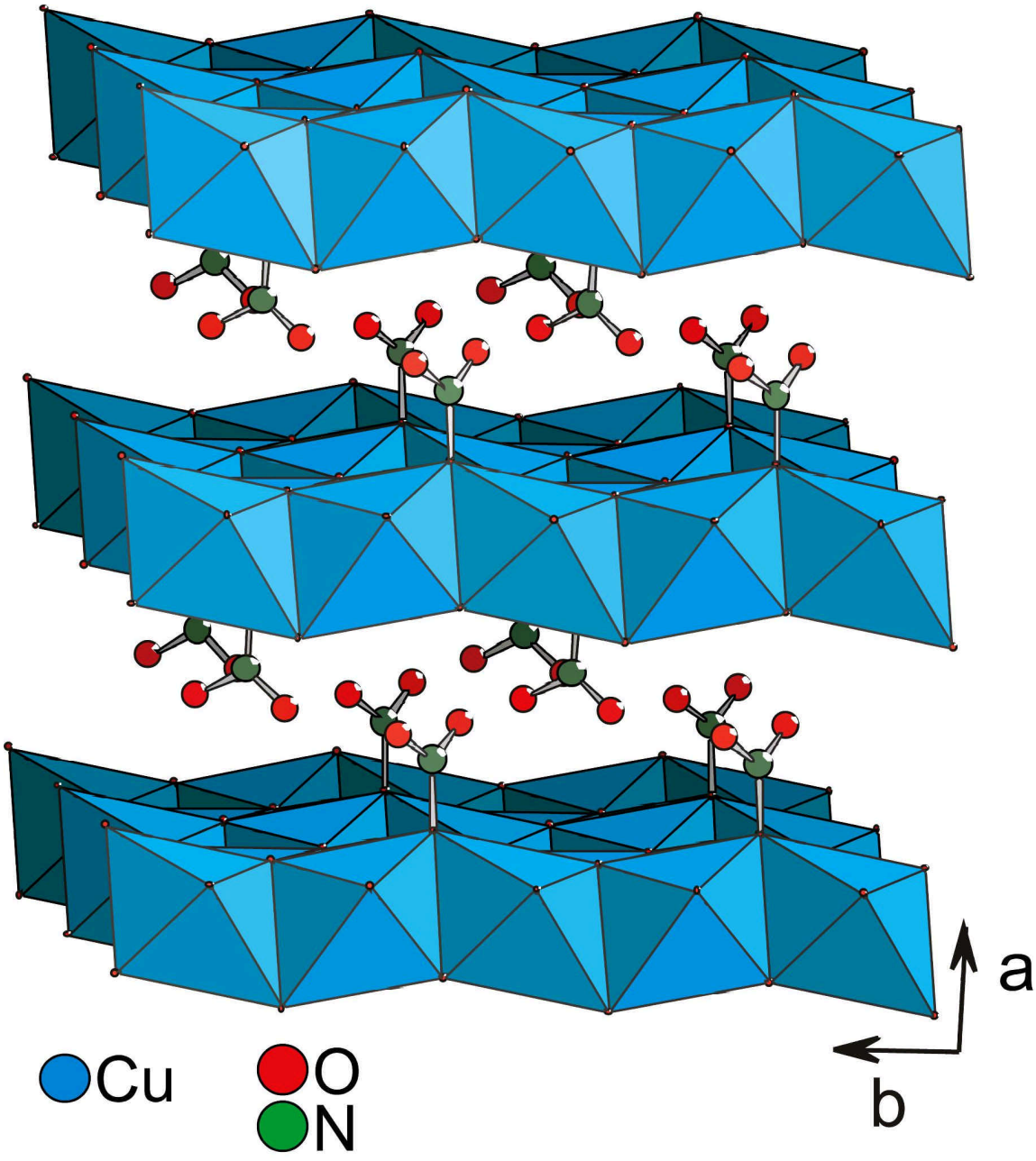


Abb. 4.1: Gerhardtitstruktur.

Die monokline Form enthält zwei kristallographisch verschiedene Kupferatome. Beide besitzen eine verzerrt oktaedrische [4+2]-Koordination mit den Koordinationspolyedern [Cu(1) $(O_h)_4O(1)_2$] und [Cu(2) $(O_h)_5O(1)$]. Jeweils die vier nächsten Nachbarn um die Cu-Atome sind Sauerstoffatome von OH-Gruppen. Die Nitratgruppe bindet nur mit dem Atom O(1) an die Cu-Atome, wobei das Atom O(1) sowohl den fünft- und sechsnächsten Nachbarn des Atoms Cu(1) als auch den sechstnächsten des Atoms Cu(2) bildet.

Die Kristallstruktur ist aus parallel (001) liegenden ∞^2 $[Cu_2 (O_h)_3O(1)]$-Schichten aufgebaut. Die verzerrten Koordinationsoktaeder werden über gemeinsame O-O-Kanten verknüpft. Die Sauerstoffatome der drei kristallographisch verschieden OH^-Gruppen sind je von drei Cu-Atomen und einem H-Atom tetraedrisch umgeben. Die Atomanordnung bedingt die plättchenförmige Ausbildung der Kristalle (Effenberger, 1983).

4.3.1 Röntgenographische Untersuchungen

Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen zeigen, dass die erhaltenen Präzipitate zwei verschiedene kristalline Phasen enthalten. Prinzipiell finden sich nur Malachit und Gerhardtit in den Proben (Strukturbeschreibungen in vorhergehenden Kapitel 4.3 und Kapitel 3). Eine Übersicht der gefundenen Phasen wird in Tab. 4-2 gegeben.

Die Indizierung der Gerhardtitphase erfolgt anhand von Reflexen, die nicht mit den Malachitreflexen zusammenfallen. Folgenden Reflexe können eindeutig der Gerhardtitphase zugeordnet werden: (001) bei 12,81°2Θ; (002) bei 25,77°2Θ; (120) bei 25,77°2Θ; (120) bei 33,50°2Θ; (202) bei 39,84°2Θ und der (123) bei 53,45°2Θ. Nicht mit den Gerhardtitreflexen koinzidierende Malachitreflexe sind: (020) bei 14,78°2Θ; (120) bei 17,55°2Θ und (220) bei 24,07°2Θ. Die Halbwertsbreiten und die d-Werte der intensivsten Reflexe der Phasen wurden durch Entfaltung der einzelnen Reflexe bestimmt. Die Proben sind generell schlechter kristallisiert als die Referenzmaterialien. Die Ergebnisse sind in Tab. 4-3 dargestellt.

Tab. 4-2: Ergebnisse der Charakterisierung der Titrationsendprodukte mit XRD M: Malachit, G: Gerhardtit.

Titrationsmethode	Kürzel	Phasen (XRD)
decreasing langsam (dl)	dl	überwiegend G mit Anteilen von M
decreasing schnell (ds)	ds	gleiche Anteile von M und G
decreasing schnell gealtert (ds(a))	ds	gleiche Anteile von M und G
increasing langsam (il)	il	M
increasing schnell (is)	is	G
increasing schnell gealtert (is(a))	is(a)	M mit Spuren von G

Tab. 4-3: Halbwertsbreiten (FWHM) in °2Θ und d-Werte in Å der intensivsten und nicht überlappenden Reflexe der Phasen Gerhardtit (G) und Malachit (M).

Reflex	G (001)		G (002)		M (020)		M (120)	
Probe	FHWM	d-Wert	FHWM	d-Wert	FHWM	d-Wert	FHWM	d-Wert
Referenz[a]	0,22	6,91	0,22	3,45	0,22	5,99	0,22	5,05
dl	0,29	6,93	0,22	3,45	0,37	5,98	0,35	5,05
ds	0,26	6,93	0,21	3,45	0,35	5,97	0,32	5,04
ds(a)	0,27	6,94	0,21	3,45				
il					0,32	5,99	0,28	5,05
is	0,32	6,94	0,25	3,46				
is(a)	0,29	6,77			0,67	6,00	0,56	5,05

[a]: Daten aus ICSD (Inorganic Crystal Structures Database), für Gerhardtit Code 31353, für Malachit Code 15384.

decreasing Titrationen

Bei der Zugabe von Kupfer zur vorgelegten Sodalösung wird eine Mischung von Gerhardtit und Malachit unabhängig von der Zugabegeschwindigkeit erhalten (dl, ds, ds(a)). Die integrale Intensität der Bragg-Intensitäten kann, unter der Annahme eines ähnlichen Kristallisationsgrades, zur Quantifizierung der Anteile der beiden Phasen herangezogen werden. Bei der schnellen decreasing Titration (ds) entstehen Malachit und Gerhardtit zu gleichen Anteilen, wohingegen bei der langsamen Titration (dl) ca. 3-4 mal mehr Gerhardtit als Malachit entsteht. Die geringen Halbwertsbreiten der Gerhardtitreflexe deuten auf eine hohe Kristallinität dieser Phase hin. Nach dem Altern wandelt sich das schnell gefällte Produkt (ds(a)) in fast reines Gerhardtit um, welches noch Spuren von Malachit enthält (erkennbar an dem Vorhandensein des (120)-Malachitreflexes). Diese Beobachtung wird unterstützt durch optische und elektronenmikroskopische Untersuchungen. Es werden optisch keine Inhomogenitäten oder Verunreinigungen in dem gealterten Endprodukt der schnellen decreasing Titration (ds(a)) festgestellt.

increasing Titrationen

Die schnelle increasing Titration (is) liefert ausschließlich Gerhardtit als kristalline Phase, mit einer geringeren Kristallinität im Vergleich zur schnellen decreasing Titration (ds). Während des Alterns wandelt sich das bei der schnellen increasing Titration (is) entstandene Gerhardtit in Malachit um. Allerdings zeigt das nach dem Altern entstandene Malachit (is(a)) im Pulverdiffraktogramm eine deutliche geringere Kristallinität (erkennbar an der höheren FHWM) als das langsam gefällte Malachit. Bei der langsamen increasing Titration (il) werden überwiegend Malachitreflexe im Diffraktogramm beobachtet.

4.3.2 Infrarot spektroskopische Untersuchungen

Zur besseren Verständnis der IR-Spektren müssen die Strukturen von Gerhardtit und Malachit mit einander verglichen werden. Beide kristallisieren in einem monoklinen Kristallsystem und be-

sitzen die Punktgruppe 2/m. Eine Übersicht der beiden Strukturen ist in Abb. 4.2 und Abb. 4.3 dargestellt.

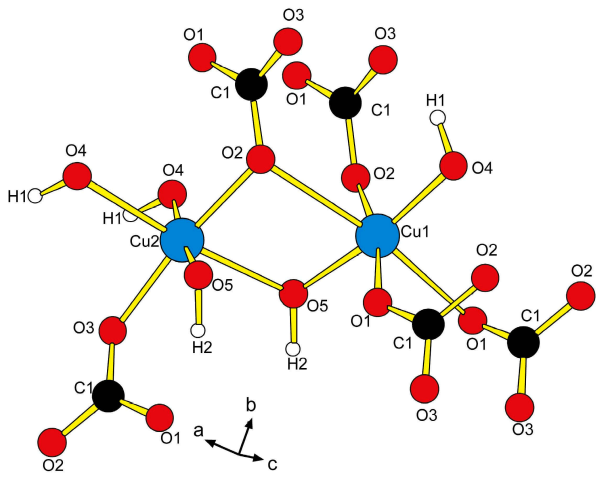


Abb. 4.2: Ausschnitt Malachitstruktur.

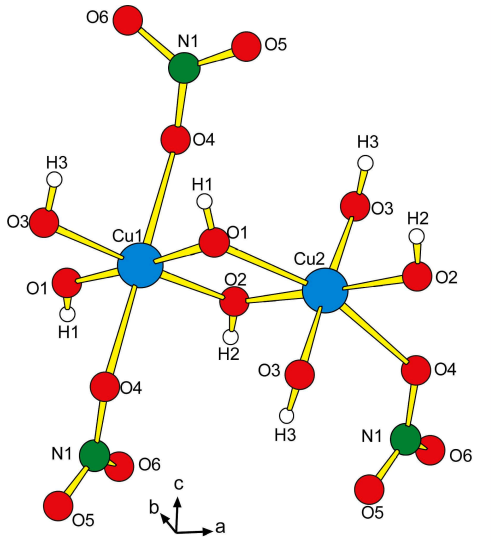


Abb. 4.3: Ausschnitt Gerhardtitstruktur.

In beiden Strukturen sind zwei kristallographisch verschiedene Cu-Atome vorhanden. Die Cu-Atome sind oktaedrisch verzerrt von Sauerstoffatomen umgeben. In der Malachitstruktur sind die beiden Cu-Atome durch ein O-Atom einer Karbonatgruppe und eine O-Atom einer OH-Gruppe verbrückend verknüpft. Bei der Gerhardtitstruktur erfolgt die Verbrückung dahingegen über OH-Gruppen. Die O-Atome der Karbonatgruppen umgeben in der Malachitstruktur das Cu(1)-Atom verzerrt quadratisch planar, am Cu(2)-Atom wird es dagegen quadratisch planar von den O-Atomen der OH-Gruppen umgeben. Die Gerhardtitstruktur weist am Cu(1)-Atom eine quadratisch planare Umgebung von O-Atomen der OH-Gruppen und zwei endständigen O-Atomen der Nitratgruppe auf. Das Cu(2)-Atom zeigt als fünftnächsten Nachbarn ein O-Atom einer Nitratgruppe, alle restlichen O-Atome des Oktaeders stammen von O-Atomen von OH-Gruppen.

Laut Palmer et al. (Palmer et al., 1983) erfolgt eine Symmetrieerniedrigung der D_{3h}-Symmetrie durch Koordination an dieses Moleküls zu C_{2v} oder auch zu C_s für eine einzähnige Koordination. Der Vergleich der beiden Strukturen zeigt, dass in der Malachitstruktur die D_{3h} Symmetrie der Karbonatgruppen durch die verbrückende Funktion zwischen den Cu(1) und Cu(2)-Atom aufgehoben wird. Diese Symmetrieerniedrigung kann zur Aufhebung der Entartung führen und/oder IR-inaktive Schwingungen IR-aktiv werden lassen. Die O-Atome der Nitratgruppen in der Gerhardtitstruktur besetzen die Positionen der fünft -und sechstnächsten Nachbarn der Cu-Atome und sind einzähnig gebunden. Sie erfahren keine weitere Symmetrieerniedrigung durch verbrückende Funktionen. Aufgrund dieser Unterschiede werden verschieden Aufspaltungen und Bandenlagen der CO- und NO-Schwingungen erwartet.

Die erhaltenen IR-Spektren der Endprodukte unterstützen die Ergebnisse, die durch die Phasenanalyse mittels XRD erhalten wurden. In den IR-Spektren der beiden Strukturen sind OH-, Was-

serschwingungen und CO- bzw. NO- Schwingungen zu erwarten. In den Spektren der Proben die nach XRD-Analyse Malachit enthalten, sind die charakteristischen Karbonatschwingungen zu beobachten. Aufgrund der gleichen Strukturen von Nitrat und Karbonat und den vorhandenen OH^-Gruppen in beiden Strukturen werden Schwingungen bei ähnlichen Wellenzahlen erwartet.

Eine Auflistung der in den Probenspektren gefundenen Banden zeigt Tab. 4-4. Zum Vergleich sind die Daten einer reinen Malachitprobe (c100/0) aus der constant Probenreihe mit aufgenommen.

Wie bei der Malachitstruktur werden auch im basischen Kupfernitrat Gerhardtit OH-Streckschwingungen im Wellenzahlbereich von 3600-3000 cm^{-1} als breite Bande beobachtet (nicht dargestellt in Abb. 4.4 und Abb. 4.5). Diese Bande spaltet wie beim Malachit in zwei Maxima auf und ist für Gerhardtit in Vergleich zu Malachit zu höheren Wellenzahlen verschoben. Für Malachit befinden sich die beiden Bandenmaxima bei 3411 cm^{-1} und 3320 cm^{-1}, bei den Proben, die Gerhardtit enthalten, sind diese Maxima bei 3547 cm^{-1} und 3411 cm^{-1} zu beobachten.

Die IR-Spektren der Titrationsendprodukte sind in Abb. 4.4 und Abb. 4.5 dargestellt.

Tab. 4-4: Bandenlagen in cm^{-1} der Titrationsendproben; Werte in Klammern: sehr schwach, br.: breite Bande, und Vergleich mit den bei der XRD-Analyse erhaltenen Ergebnissen G: Gerhardtit, M: Malachit.

Proben-name	3600-3000	1700-1600	1550-1300	1100-1000	900-750	700-500	Phasenbestandteile	
							nach IR	nach XRD
c100/0	3411, 3320		1510	1100, 1050	879, 822, 750		M	M
dl	3547, 3411, 3323	1630	1510, 1331 br.	1100, 1050	879, 817, 750	673, 509	G + M	G + (M)
ds	(3547), 3411, 3323	(1630)	1510, 1394	1100, 1050	883, 822, 750		G + (M)	G + M
ds(a)	3547, (3323), (3411)	1762	(1510), 1424 br., 1386, 1331	(1100), 1047	883 br., 811 br.	673, 509	G +(M)	G + (M)
il	3411, 3323	1630	1510, 1430, 1390	1100, 1050	879, 822, 750		M + (G)	M
is	3547, 3411 br.	1762, 1630	1424, 1384, 1352	1047	883 br., 811 br.	673, 509	G	G
is(a)	(3547), 3411, 3323	1630	1510, 1430, 1386	1100, 1050	879, 822, 750		M + (G)	M + (G)

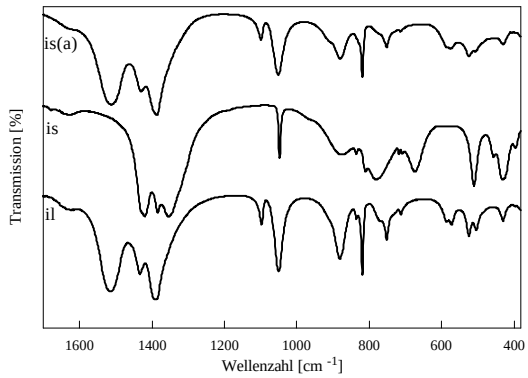


Abb. 4.4: IR-Spektren der Endprodukte der increasing Titrationen: increasing langsam (il), increasing schnell (is), increasing schnell gealtert (is (a)).

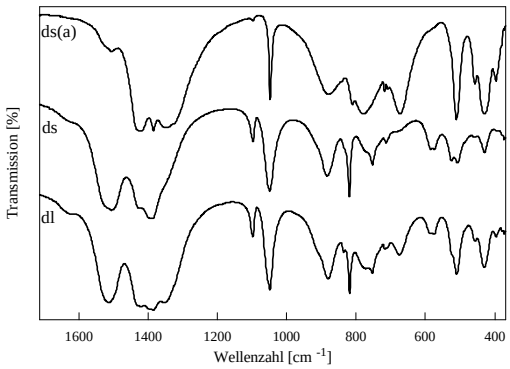


Abb. 4.5: IR-Spektren der Endprodukte der decreasing Titrationen: decreasing langsam (dl), decreasing schnell (ds), decreasing schnell gealtert (ds (a)).

In einem Wellenzahlbereich von 1580 bis 1350 cm^{-1} treten CO bzw. NO-Streckschwingungen auf. In allen Proben ist eine dreifache Aufspaltung zu erkennen. Bei der is Probe und der ds(a) Probe ist eine Verschiebung der breiten Bande zu niedrigeren Wellenzahlen um 100 cm^{-1} und eine scharfe Bande bei 1383 cm^{-1} zu beobachten. Bei dieser Wellenzahl wird auch die Nitratschwingung von Natriumnitrat beobachtet. In der Probe ds(a) ist eine Schulter bei 1511 cm^{-1} zu erkennen, bei den Proben die nach der XRD-Analyse Malachit enthalten ist bei dieser Wellenzahl eine deutliche Bande zu beobachten.

Zwischen 1100 und 1050 cm^{-1} werden die symmetrischen Streckschwingungen von CO bzw. NO beobachtet. Durch Symmetrieerniedrigung kann diese im freien Molekül IR-inaktive Schwingung IR-aktiv werden und gleichzeitig aufspalten (Gatehouse et al., 1958). Außer bei den Spektren der is und ds(a) Probe ist die Aufspaltung in den übrigen Proben zu beobachten. Die Lage der beiden Banden stimmt mit denen in der reinen Malachitprobe c100/0 überein. Die symmetrische Streckschwingung bei 1050 cm^{-1} ist für die is und ds(a) Proben zu 1047 cm^{-1} verschoben und zeigt ein deutlich schärferes Bandenprofil. Die zusätzlich auftretende Streckschwingung bei 1100 cm^{-1} ist in der ds(a) Probe nur sehr schwach zu erkennen, wohingegen sie bei der is Probe nicht erscheint.

Eine weitere Bande wird bei 822 cm^{-1} in den Spektren der Proben dl, ds, il und is beobachtet. Hierbei handelt es sich um die nicht-planare CO-Wiegeschwingung (Palmer et al., 1983). Diese Schwingung wird nur in den Proben beobachtet, die in den Diffraktogrammen Malachit als einen Probenbestandteil zeigen.

Zusammenfassend ist festzustellen, das die ähnlichen Strukturen Malachit und Gerhardtit anhand von Schwingungen in den IR-Spektren unterschieden werden können. Alle Gerhardtitspektren enthalten eine scharfe Bande bei 1386 cm^{-1}, die alternativ auch Natriumnitrat zugeordnet werden könnte. Da aber alle Proben der gleichen Waschprozedur unterworfen wurden, und in den Malachitspektren diese Bande nicht erscheint, wird sie der Gerhardtitstruktur zugeordnet. Des weiteren tritt die IR-inaktive symmetrische Streckschwingung in den Gerhardtitspektren nur einfach auf, es wird keine Aufspaltung wie für die Malachitstruktur beobachtet. Im niedrigen Wellenzahlbereich

(Gitterschwingungen) zeigen die Gerhardtit enthaltenen Proben zwei Banden bei 675 cm^{-1} und 509 cm^{-1}. Die CO-Wiegeschwingung bei 822 cm^{-1} tritt nur in den Malachitspektren auf.

Die Analyse der IR-Spektren bestätigen und ergänzen die Ergebnisse der Röntgenanalyse. Durch die IR-Spektroskopie wird die Molekülstruktur im Nahordnungsbereich erfasst, XRD benötigt dagegen einen größeren geordneten Bereich. Die Probe der schnellen increasing Titration (is) enthält nach den IR-Analyse nur Gerhardtit, wohingegen das gealterte Endprodukt der schnellen decreasing Titration (ds(a)) noch geringe Anteile an einer Karbonatverbindung enthält, erkennbar an den Banden bei 1100 cm^{-1} und bei 1513 cm^{-1}. Das Spektrum der ds Probe stimmt im visuellen Vergleich sehr gut mit dem Gerhardtitspektrum von Tanaka et al. (Tanaka et al., 1993) überein. In den übrigen Proben ist deutlich das Vorhandensein von Malachit neben Gerhardtit zu erkennen. Das Malachitspektrum überlagert intensiv das Spektrum von Gerhardtit. Dies widerspricht scheinbar den erhaltenen XRD Ergebnissen. Nach den Intensitätsverhältnissen der Reflexe in dem Diffraktogramm der dl Probe, müsste Malachit in dieser Probe lediglich in geringen Anteilen vorliegen. Die typischen Malachitbanden im IR-Spektrum dagegen sind deutlich intensiver im Vergleich zu entsprechenden Banden des Gerhardtits. Allerdings deuten die Banden bei 675 cm^{-1} und 509 cm^{-1} auf das Vorhandensein von Gerhardtit hin. Eine mögliche Erklärung für die beobachteten Unterschiede im IR-Spektrum und in Diffraktogramm derselben Proben ist die unterschiedliche Kristallinität der Phasen. Die Gerhardtitphase liegt in einer höheren Kristallinität als die Malachitphase vor. Röntgenamorphe Anteile des Malachits, möglicherweise auf der äußeren Hülle der Gerhardtit Kristallite, sind im IR sichtbar, und erklären die unterschiedlichen Anteile der Phasen im IR und XRD. Wichtig ist weiterhin die unterschiedliche Informationstiefe von XRD und IR-Spektroskopie. Bei der Röntgendiffraktometrie beträgt sie mehrere 100 µm, bei der IR-Spektroskopie dagegen wenige µm, was sie als eine oberflächensensitive Methode ausmacht.

4.3.3 Thermogravimetrische Untersuchungen

Allgemein werden beim thermischen Abbau der Proben zwei Zersetzungsschritte beobachtet. Der erste liegt in einem Temperaturbereich von 170°C bis 270°C und wird bei allen Proben beobachtet. Der zweite wird zwischen 600°C und 750°C für alle Titrationsproben außer für das gealterte Endprodukt der schnellen decreasing Titration (ds(a)) beobachtet. Die DTG Profile des ersten Abbauschritts sind in Abb. 4.6 gezeigt.

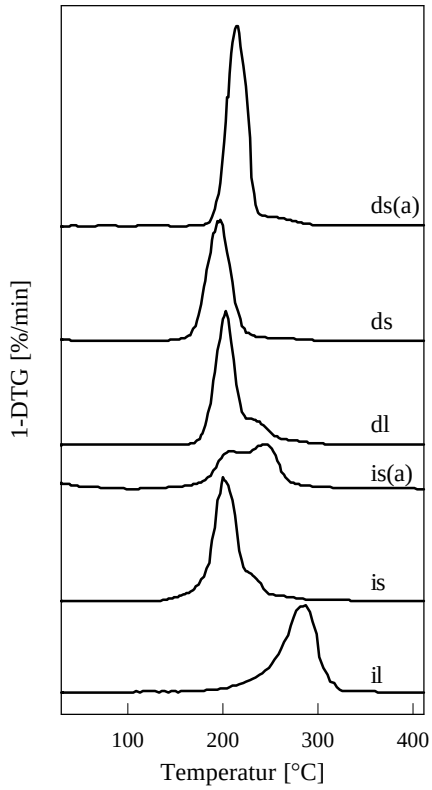


Abb. 4.6: DTG Profile des ersten Abbauschritts der Titrationsendproben: increasing langsam (il), increasing schnell (is), increasing schnell gealtert (is(a)), decreasing langsam (dl), decreasing schnell (ds), decreasing schnell gealtert (ds(a)).

Die Untersuchung der DTG Kurven bei niedrigen Temperaturen zeigt, dass bei dem ersten Zersetzungsschritt der Endprodukte der langsamen decreasing und der schnellen increasing Titration und dem Produkt der gealterten schnellen increasing Titration (is) noch zwei unterscheidbare Maxima in einem Temperaturbereich von 195 - 246°C auftreten. Laut Literatur (Schildermans et al., 1993) zersetzt sich Gerhardtit in einem einstufigen Prozess bei 235°C. Kupfernitrat zersetzt sich in einem niedrigerem Temperaturbereich zeigt aber ein mehrstufiges Zersetzungsverhalten (Tanaka et al., 1993). Der thermische Abbau von reinem Malachit erfolgt bei einer Temperatur von 290°C (El Shobaky et al., 1996). Das erste Maximum der Zersetzungsprozesse bei niedrigeren Temperaturen in den Titrationsendproben wird folglich Gerhardtit zugeordnet, das zweite Malachit.

Die Zersetzungsprozesse bei niedrigen Temperaturen resultieren aus der Zersetzung der Kupferphasen, wohingegen die Hochtemperaturereignisse zusätzlich entstandenen Natriumphasen zugeordnet werden können. Diese Annahme wird noch unterstützt durch die Tatsache, dass der Gehalt des Natriumsalzes, indiziert durch die Intensität des Reflexes bei 29,4°2Θ, mit der Gewichtsabnahme des Abbauschritts ebenfalls abnimmt. Da kein Abbau in einem Temperaturbereich von 100°C bis 120°C stattfindet, wo man beim Vorhandensein von $Na_2CO_3*10H_2O$ den Verlust des Kristallwassers von dem Natriumkarbonat erwarten würde, bestärkt die Schlussfolgerung, dass es sich bei der Natriumphase um Natriumnitrat handelt.

Die erhaltenen Gewichtsverluste für die beiden Zersetzungsstufen sind in Tab. 4-5 dargestellt.

Tab. 4-5: Gewichtsverluste der thermischen Zersetzung der Titrationsendprodukte, dm1 und dm2: Gewichtsverlust bei der 1. bzw. 2. Stufe der thermischen Zersetzung.

Titrationsmethode	dm1 [%]	dm2 [%]
decreasing langsam (dl)	27	7
decreasing schnell (ds)	26	4
decreasing schnell gealtert (ds(a))	26	4
increasing langsam (il)	31	1
increasing schnell (is)	28	4
increasing schnell gealtert (is(a))	21	4

Im Folgenden werden die thermischen Zersetzungen der Endprodukte der beiden Titrationsverläufe getrennt beschrieben.

Die Endprodukte der schnellen decreasing Titration (ds) und des gealterten Produkt derselben (ds(a)) zeigen einen einstufigen Abbauprozess mit einem Temperaturmaximum bei 196 bzw. 214°C. Bei der gealterten Probe ist noch zusätzlich eine schwach ausgeprägte Schulter bei 262°C zu erkennen. Dies deutet auf geringe Spuren von Malachit in der Probe hin. Der einstufige Gewichtsverlust für das gealterte Endprodukt der schnellen decreasing Titration (ds) von 33.8% ist in dagegen in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert von 33,7% für Gerhardtit. Das Endprodukt der langsamen decreasing Titration (dl) zeigt beim ersten thermischen Abbauschritt ein Maximum der DTG Kurve bei 202°C mit einer Schulter bei 234°C.

Der Gewichtsabbau für die is Probe liegt bei 28%. Der theoretisch berechnete Wert für Malachit beträgt 28,1 %. Dieses Ergebnis stimmt nicht mit den Strukturbestimmungen durch XRD und IR-Spektroskopie überein, wo nur Gerhardtit gefunden wird. Da die geringen Mengen an Malachit nicht die Abweichung von dem zu erwartenden Gewichtsabbau (33% für Gerhardtit) erklären können, handelt es sich wahrscheinlich um Gerhardtit mit einer von der Idealstruktur abweichenden Stöchiometrie. Das DTG Profil des Endprodukts der schnellen increasing Titration (is) ähnelt dem der langsamen decreasing Titration. Auch hier wird ein deutliches Temperaturmaximum bei 200°C mit einer Schulter bei 233°C beobachtet. Bei diesen beiden Proben wird im XRD Gerhardtit als Hauptbestandteil mit Spuren von Malachit gefunden. Die Alterung dieses Endprodukts (is(a)) liefert eine Verschiebung der beiden Maxima zu höheren Temperaturen (207 bzw. 247°C) und zu einem höheren Massenverlust des zweiten Abbauschritts. Die DTG Kurve der il Probe zeigt einen breiten einstufigen Abbau bei einer Temperatur von 284°C.

In Übereinstimung mit der beobachteten niedrigen Kristallinität der erhaltenen Produkte bei den increasing Titrationen zeigen die TG Kurven (nicht gezeigt) schlecht differenzierte Gewichtsverluste.

Die Thermoanalyse der Titrationsendproben zeigt, dass Phasengemische von Gerhardtit und Ma-

lachit in den Proben vorliegen. Hierbei zeigen die beiden Phasen in den Gemischen unterschiedliche thermische Eigenschaften. Dies zeigt sich besonders deutlich an der Malachitphase, deren Abbau in einem Temperaturbereich von 234°C bei der dl Probe bis 284°C bei der il Probe liegt. Eine möglich Ursache hierfür kann in den unterschiedlichen Stöchiometrien bezüglich des Wasser und Karbonatgehalts in den Proben liegen. Eine genauere Charakterisierung der Ursachen war nicht möglich. Die Zersetzungstemperaturen der beiden Phasen weichen von denen der natürlich vorkommenden Mineralien ab. Dies ist ein zusätzlicher Hinweis auf die nicht ideale Zusammensetzung der einzelnen Phasen. Zusätzlich bewirkt die Mischung der beiden Phasen eine Veränderung der Zersetzungstemperaturen, die nicht additiv sein müssen.

4.3.4 Zusammenfassung

In den Endprodukten der Titrationen werden die Phasen Malachit und Gerhardtit mit den angewendeten Analysemethoden nachgewiesen. Eine Übersicht der Ergebnisse ist in Tab. 4-6 dargestellt.

Die beiden Strukturmethoden XRD und IR-Spektroskopie liefern übereinstimmende Ergebnisse bezüglich der detektierten Phasen. Diese beiden Methoden liefern aufgrund des unterschiedlichen Erfassungsbereichs, XRD: Fernordnung - IR: Nahordnung, nicht übereinstimmende Ergebnisse in bezug auf die Phasenanteile. Der thermische Abbau der Proben bestätigt die XRD/IR-Spektroskopie Ergebnisse hinsichtlich der vorhandenen Phasen. Bei der Thermoanalyse handelt es sich um eine „Bulk"-Methode, was eine Erfassung des gesamten Festkörpers entspricht und nicht nur kristalline Bereiche. Das Endprodukt der schnellen increasing Titration liefert nach Röntgen- und IR-Untersuchungen phasenreines Gerhardtit. Der Gewichtsverlust des thermischen Abbaus dieser Probe dagegen entspricht dem theoretischen Wert für Malachit, was auf eine nicht ideal stöchiometrische Zusammensetzung des Gerhardtits deutet.

Tab. 4-6: Ergebniszusammenfassung der Charakterisierung der Titrationsendprodukte. M: Malachit, G: Gerhardtit, ( ) in Spuren nachgewiesen.

Methode	XRD	IR	TG
dl	G +(M)	G + M	G + M
ds	G + M	G + (M)	G + (M)
ds(a)	G + (M)	G + (M)	G + (M)
il	M	M + (G)	M
is	G	G	G + (M)
is(a)	M +(G)	M + (G)	M + G

Die Titrationen liefern entsprechend des verwendeten pH-Werts und Geschwindigkeit unterschiedliche Endprodukte. Die langsame decreasing Titration führt zu einer Mischung von Gerhardtit und Malachit im Endprodukt. Der Malachitanteil erhöht sich bei einer höheren Geschwindigkeit derselben Titration, nach dem Altern dieses Produktgemisches werden nur noch

Spuren von Malachit neben Gerhardtit nachgewiesen. Die increasing Titrationen liefern bei einer langsamen Titration als Hauptprodukt Malachit mit Spuren von Gerhardtit. Die höhere Geschwindigkeit führt zu Gerhardtit, welches sich nach dem Altern in der Mutterlauge in ein Produktgemisch aus Malachit mit Spuren von Gerhardtit umwandelt. Zur besseren Übersicht ist in Abb. 4.7 ein Schema dargestellt.

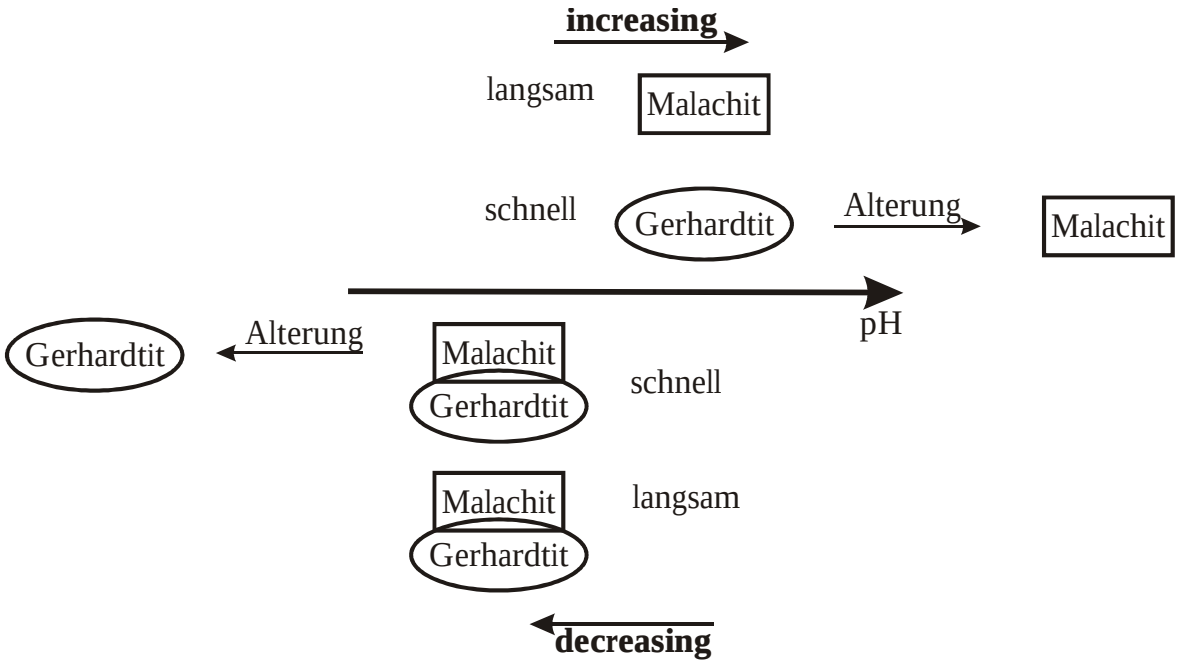


Abb. 4.7: Übersicht über die erhaltenen Produkte bei unterschiedlichen Titrationen.

4.4 Interpretation der Titrationsverläufe

In diesem Kapitel werden theoretische Aspekte zu den Reaktionen des Kupfer-Karbonat-Systems in Lösung hergeleitet, die zur folgenden Beschreibung und Diskussion der Titrationskurven benötigt werden. Des weiteren werden in-situ XRD Untersuchungen in Lösung bezüglich der Gerhardtit-Malachit-Umwandlung vorgestellt.

4.4.1 theoretische Vorüberlegungen

Säure-Base-Fällungstitration

Während der Titration überlagern sich zwei verschieden Prozesse: Säure-Base-Reaktionen und Fällungsreaktionen bei denen verschiedene Fällprodukte auftreten können. Bei den hier beschriebenen Titrationen wurden Malachit und Gerhardtit und Mischungen derselben als Endprodukte identifiziert. Ein weiteres mögliches Fällprodukt ist Kupferhydroxid $Cu(OH)_2$, worauf später noch weiter eingegangen wird.

Vor der Interpretation der erhaltenden Titrationskurven, müssen die vorliegenden möglichen Ionengleichgewichte und -reaktionen separat betrachtet werden.

Es liegen verschiedene Gleichgewichte vor dem Beginn der Titration vor, die im folgenden be-

schrieben werden. Bei der Interpretation der Titrationskurven wird auf diese Reaktionsgleichungen (RG) bezug genommen.

In den eingesetzten Lösungen liegen folgende Ionen vor:

Na^+, Cu^{2+}, H_3O^+, NO_3^- ,CO_3^{2-}, und durch Protolysereaktion der Soda mit Wasser auch OH^- und HCO_3^-

Die Ausgangskonzentrationen in den Lösungen betragen:

- Sodalösung: 0,342 mol Soda in 485 ml H_2O entspricht 0,705 mol/l Karbonat
- Kupfernitratlösung: 0,285 mol Kupfer in 485 ml H_2O entspricht 0,588 mol/l Kupfer

Gleichgewichte in den Ausgangslösungen vor Beginn der Titration

Herstellungsbedingt enthält die eingesetzte Kupferlösung einen Überschuss an Salpetersäure, die fast vollständig aufgrund der Säurestärke (pks = -1,32 bei T = 25°C (Seel, 1976)) in NO_3^- und H_3O^+ dissoziiert vorliegt (RG1):

$$HNO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_3^- \quad \text{(RG 1)}$$

Die H_3O^+ Konzentration entspricht somit der eingesetzten HNO_3-Konzentration.

Kupfernitrat in Wasser dissoziiert zu:

$$Cu(NO_3)_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + [Cu^{2+}]_{aq} + NO_3^- \quad \text{(RG 2)}$$

Die Gleichgewichte in der Sodalösung bedürfen einer genaueren Betrachtung. Dissoziation des Karbonats liefert unter alkalischer Reaktion (Holleman et al., 1985):

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^- \quad \text{(RG 3)}$$

Das entstandene Hydrogenkarbonat kann wiederum in

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^- \quad \text{(RG 4)}$$

dissoziieren. Das Gleichgewicht liegt verstärkt auf der linken Seite. Eine Verschiebung des Gleichgewichts kann nach dem Prinzip von Le Chatelier durch Entfernen der OH^--Ionen, zum Beispiel Zugabe von H_3O^+, nach rechts verschoben werden. Bei Hydrogenkarbonat handelt es sich um einen Ampholyten, d.h. nach der Brönsted Definition, ein Stoff der sowohl als Säure (RG 5) wie auch als Base (RG 4) reagieren kann. Bei Zugabe einer geringen Menge Base oder Säure ändert das System seinen pH-Wert nur wenig. Es handelt sich um einen Puffer.

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CO_3^{2-} \quad \text{(RG 5)}$$

Die im Gleichgewicht RG 4 entstandene Kohlensäure kann dissoziieren in:

$$H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCO_3^- \quad \text{(RG 6)}$$

Die (als freie Säure nicht isolierbare) Kohlensäure ist theoretisch eine mittelstarke Säure mit einem pks-Wert von 3,88 bei 25°C (Seel, 1976). Sie steht im Gleichgewicht mit in Wasser gelösten Kohlendioxid:

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \quad \text{(RG 7)}$$

Während der Titrationen steht die Reaktionslösung im Gleichgewicht mit dem sich über der Lösung befindlichen Kohlendioxid. Dieses Kohlendioxid stammt entweder aus der Umgebungsluft oder ist während der Reaktion frei gesetzt worden.

Reaktionen in Lösung während der Titration

In Abhängigkeit davon, welche Lösung als Titrand und welche als Titrator fungiert, stellen sich unterschiedliche Gleichgewichte in der Reaktionslösung ein. Wird die Sodalösung vorgelegt, liegt zu Beginn der Titration ein Karbonatüberschuss vor und die Reaktion beginnt im Alkalischen. Dagegen beginnt die Reaktion bei Vorlage der Kupferlösung im Sauren und es liegt ein Nitratüberschuss vor. Durch diese Anfangsbedingungen werden der Titrationsverlauf, die Lage der jeweiligen Gleichgewichte und somit auch die Endprodukte maßgeblich beeinflusst.

Eine Vermischung der Kupferlösung mit der Sodalösung bewirkt Hydrogenkarbonatbildung:

$$CO_3^{2-} + H_3O^+ \rightleftharpoons HCO_3^- + H_2O \quad \text{(RG 8)}$$

Gleichzeitig kann im Basischen Kupferhydroxid gebildet werden:

$$Cu^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Cu(OH)_2\,(s) \quad \text{(RG 9)}$$

Kupferhydroxid wird in der Wärme und auch schon bei Raumtemperatur in Kupfer(II)oxid umgewandelt (Holleman et al., 1985):

$$Cu(OH)_2 \longrightarrow CuO + H_2O\,(s) \quad \text{(RG 10)}$$

Auch andere Fällungsprodukte werden gebildet. Malachitbildung erfolgt nach Stabilitätsberechnungen über die Freie Energie und den Partialdruck von Kohlendioxid aus Tenorit (Cu(II)O) (Vink, 1986) gemäß:

$$2CuO + CO_2 + H_2O \longrightarrow Cu_2(OH)_2CO_3\,(s) \quad \text{(RG 11)}$$

Balizsky et al (Balitsky et al., 1990) beschreiben die Fällung bzw. Auflösung von Malachit nach:

$$Cu_2(OH)_2CO_3 \rightleftharpoons 2Cu^{2+} + 2OH^- + CO_3^{2-} \quad \text{(RG 12)}$$

Die Gleichgewichtskonstante beträgt bei 25°C: $1,0 \pm 0,2*10^{-32}$.

Es ist auch eine Bildung aus Kupferhydroxid und Hydrogenkarbonat nach

$$2Cu(OH)_2 + HCO_3^- \longrightarrow Cu_2(OH)_2CO_3\,(s) + H_3O^+ \quad \text{(RG 13)}$$

denkbar.

Nach Tanaka et al. (Tanaka et al., 1993) kann Gerhardtit nach folgenden Prozessen gebildet und aufgelöst werden:

$$2Cu(OH)_2 + NO_3^- \longrightarrow Cu_2(OH)_3NO_3\,(s) + OH^- \quad \text{(RG 14)}$$

$$2CuO + 2\,H_2O + NO_3^- \longrightarrow Cu_2(OH)_3NO_3 + OH^- \quad \text{(RG 15)}$$

$$Cu_2(OH)_3NO_3 + OH^- \longrightarrow 2CuO + 2\,H_2O + NO_3^- \quad \text{(RG 16)}$$

Berechnung der Säurekonstanten bei 65°C:

Bei Gleichgewichtskonstanten muss zwischen den thermodynamischen (K^a) und den stöchiometrischen Konstanten (K^c) unterschieden werden. Bei konzentrierten Lösungen kann K^c um 0,1-0,2 Einheiten von K^a abweichen (Kunze et al., 1996) S. 128). Zur Bestimmung der tatsächlichen Aktivität der Ionen in Lösungen werden die Aktivitätskoeffizienten der Ionen bei der entsprechenden Temperatur und Ionenstärke benötigt. Diese sind nicht ohne weiteres aus der Literatur zu entnehmen, weshalb im folgenden alle Berechnungen mit den eingesetzten Konzentrationen durchgeführt werden und der dadurch auftretende Fehler vernachlässigt wird.

Die aus der Literatur bekannten Gleichgewichts- und Komplexbildungskonstanten sind bei einer Temperatur von 25°C bestimmt worden. Die hier beschriebenen Titrationen sind bei einer Temperatur von 65°C durchgeführt worden. Vor der Interpretation der Reaktionen während der Titration müssen die Konstanten auf die entsprechende Temperatur umgerechnet werden.

Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten kann nach der van`t Hoffschen Reaktionsisochore $dlnK/dT = \Delta_R H/T^2$ (Atkins, 1990) bestimmt werden. Die Näherungsformel zur Berechnung einer Gleichgewichtskonstanten bei einer bestimmten Temperatur aus dem Wert einer anderen Temperatur lautet:

$$\ln K^1 = \ln K^2 - \frac{\Delta_R H}{R} * \left(\frac{1}{T^1} - \frac{1}{T^2} \right) \quad \text{(I)}$$

mit K^1: Gleichgewichtskonstante bei T^1; K^2: Gleichgewichtskonstante bei T^2; R: Gaskonstante; $\Delta_R H$: Standardreaktionsenthalpie

Die so ermittelten Werte, aufgelistet in Tab. 4-7, dienen als Grundlage für die folgenden Berech-

nungen der Pufferkurven, des Hägg-Diagramms und des Fällungsdiagramms von $Cu(OH)_2$.

Tab. 4-7: pK_S und pkL-Werte der Reaktionsgleichungen RG 5 und RG 6 und $Cu(OH)_2$ bei T = 25°C und 65°C, berechnet nach (I).

	RG 6	RG 5	$Cu(OH)_2$-Bildung
$\Delta_r H$ berechnet [J/mol]	7660	14550	-502410
pK_S bei T= 25°C	6,37[a]	10,40[a]	19,75[a]
pK_S bei T= 65°C, berechnet	6,21	10,09	30.17

[a] aus (Seel, 1976)

Um über die vorhandenen Gleichgewichte bei gegebenen pH-Werten Aussagen treffen zu können, ist es sinnvoll die theoretischen Titrationskurven der Protolyte zu betrachten.

Pufferkurven und Hägg-Diagramme

In Wasser gelöstes Natriumkarbonat protolysiert zu Hydrogenkarbonat und Hydroxidionen. Hydrogenkarbonat ist, wie schon oben beschrieben ein Ampholyt und ein Puffer. Anhand der Pufferkurve des Hydrogenkarbonats kann man Aussagen über die vorhandene Spezies bei gegebenen pH machen. Pufferkurven erhält man indem der Basenbruch x_b bzw. den Säurenbruch x_s

$$x_b = \frac{1}{1+10^{pk_s - ph}} \qquad x_s = \frac{1}{1+10^{ph - pk_s}} \qquad \text{(II)}$$

mit pks als Säureexponent gegen den pH-Wert aufträgt. Sind die Konzentrationen der korrespondierenden Säure und Base gleich groß, d.h. gilt cs = cb und damit xs = xb = 0,5 so entspricht der pH-Wert an diesem Punkt dem pks-Wert. Der pH im Wendepunkt der Kurve ist der pks-Wert. Man nennt denjenigen Punkt einer Titrationskurve mit minimaler Steigung, also mit maximaler Pufferwirkung, den Pufferschwerpunkt.

In Abb. 4.8 ist der Verlauf der Pufferkurve des H_2CO_3/ HCO_3^-/CO_3^{2-}—Systems dargestellt.

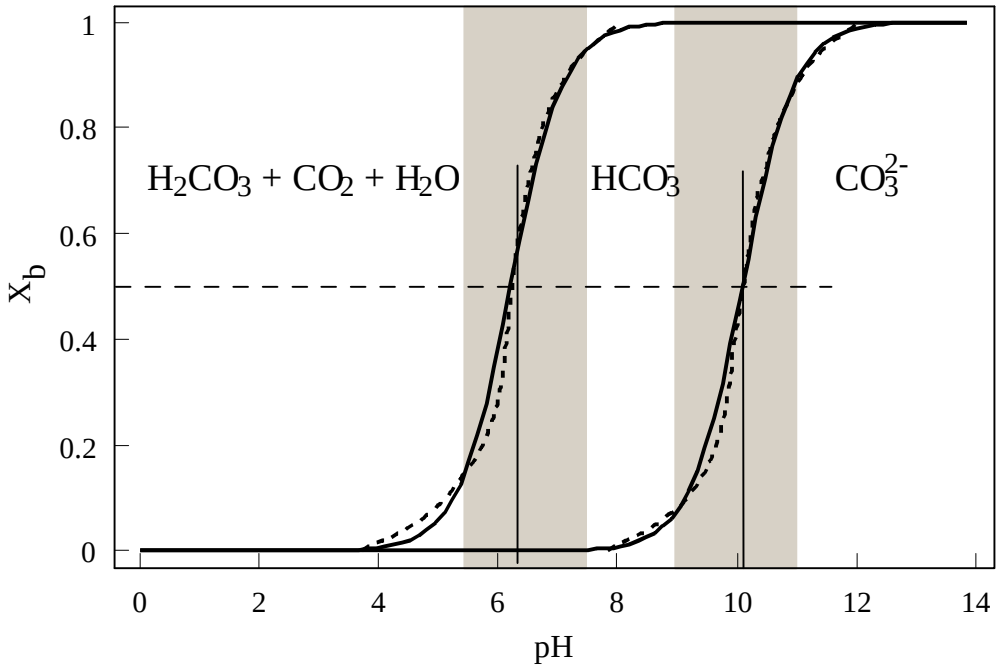


Abb. 4.8: Pufferkurven des Hydrogenkarbonats, (der Pufferbereich ist grau hinterlegt) mit gestrichelter Linie für T = 25°C aus (Latscha et al., 1992) und durchgezogener Linie berechnet für T = 65°C mit (II).

Diese Darstellung zeigt den Existenzbereich der Säuren und Basen in wässriger Lösung bei verschiedenen pH-Werten und erlaubt damit eine Voraussage der stattfindenden Protolysereaktionen. Es ist im Diagramm zu erkennen, dass beim Lösen von Natriumkarbonat in Wasser OH^--Ionen gebildet werden (RG 3), und CO_3^{2-} erst oberhalb pH 11 in größeren Konzentrationen vorhanden ist.

Aussagen über die Konzentrationsverhältnisse in Lösungen schwacher Protolyte oder Protolytgemische sind mit Hilfe der Titrationskurven schwierig. Als besser geeignet erweist sich die doppeltlogarithmische Darstellung, die auch als Hägg-Diagramm bezeichnet wird (Kunze et al., 1996). Hierfür werden die Logarithmen der Gleichgewichtskonzentration der Säure c_s bzw. der Base c_b gegen den pH-Wert aufgetragen. Die Berechnung der Gleichgewichtskonzentration c_s und c_b erfolgt nach (Fluck et al., 1980):

$$c_s = \frac{C \times c_{H_3O^+}}{K_s + c_{H_3O^+}} \text{ und } c_b = \frac{C \times K_s}{K_s + c_{H_3O^+}} \qquad \text{(III)}$$

mit C: Ausgangskonzentration, $c_{H_3O^+}$: Konzentration der H_3O^+ Ionen, K_s: Säurekonstante

Das so berechnete Hägg-Diagramm für das CO_3^{2-} /HCO_3^- -System ist in Abb. 4.9 dargestellt.

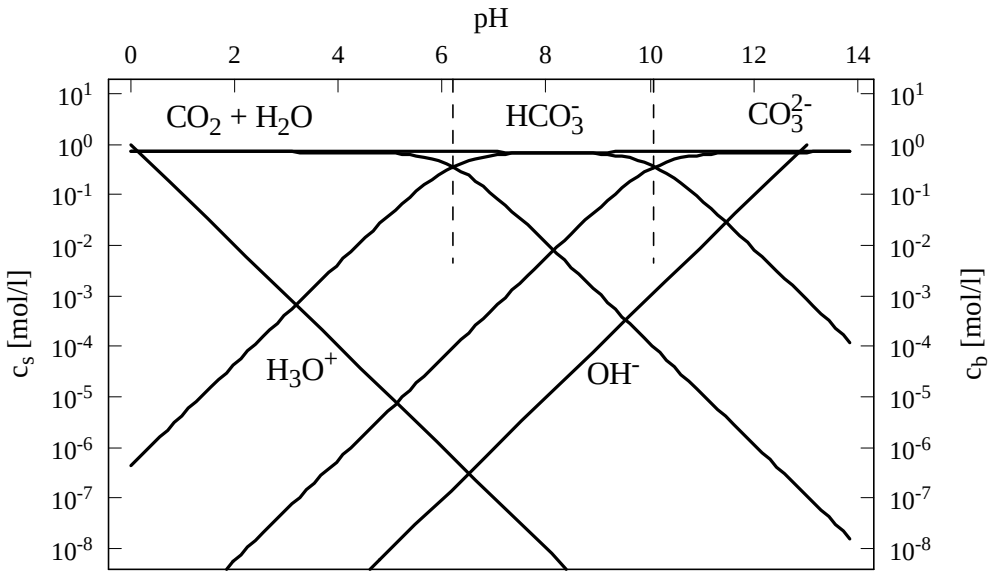


Abb. 4.9: Hägg-Diagramm des Kohlensäuresystems bei T = 65°C mit der bei den decreasing Titrationen eingesetzten Ausgangskonzentration berechnet nach (III).

Die Konzentrationen der H_3O^+ und OH^- Ionen in dem betrachteten System lassen sich direkt ablesen. Das Eintragen der Geraden –log c H_3O^+ = pH und -log c OH- = pH –pkW (pkW: Ionenprodukt des Wassers) ermöglicht das Bestimmen der Konzentration der H_3O^+ und der OH^- Ionen.

Hydroxidfällung

Die Hydroxidfällung lässt sich rechnerisch nur näherungsweise bestimmen, da die Löslichkeit stark von der Konsistenz und Zusammensetzung des Niederschlags abhängt sowie durch Komplexbildung beeinflusst wird. Die Löslichkeit hängt aufgrund der Dissoziation in das Metallion M^{z+} und OH^- -Ionen vom pH-Wert ab. Allgemein gilt für die Löslichkeit (L) eines Metallhydroxids, $M(OH)_z$ (Kunze et al., 1996):

$$L = c(M^{z+}) = \frac{K_L * c^z(H_3O^+)}{K_W} \qquad \text{(IV)}$$

mit $c(M^{z+})$: Konzentration des Metallions, K_L: Löslichkeitsprodukt $c(H_3O^+)$: Konzentration der H_3O^+-Ionen K_W: Ionenprodukt des Wassers z: Ladungszahl des Metallions

Diese Beziehung ergibt in doppelt logarithmischer Form aufgetragen dargestellt Geraden mit der Steigung z.

$$\log L = \log c(M^{z+}) = \log \frac{K_L}{K_w} - z * ph \qquad \text{(V)}$$

Um die Fällungsgerade für $Cu(OH)_2$ bei T = 65°C zu bestimmen, wurde das berechnete Löslichkeitsprodukt aus Tab. 4-7 verwendet. Für das Ionenprodukt des Wassers wurde der Literaturwert für T = 60°C von $9{,}614*10^{-14}$ (Bates, 1973) verwendet. Die erhaltene Fällungsgerade bei 65°C

wird in Abb. 4.10 im Vergleich zur Fällungsgeraden bei 25°C gezeigt.

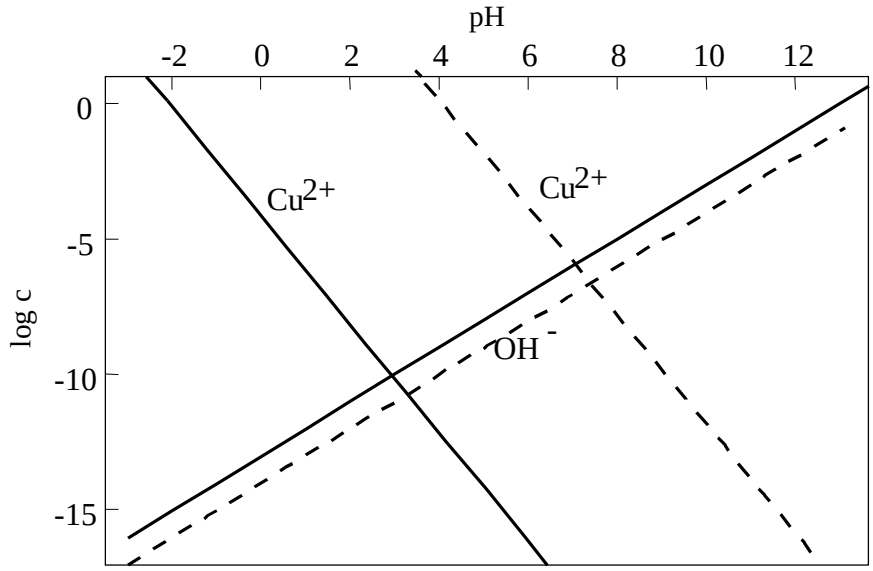


Abb. 4.10: Fällungsdiagramm für $Cu(OH)_2$ bei T = 25°C (gestrichelte Linien) und bei T = 65°C (durchgezogene Linie).

Der Schnittpunkt der Fällungsgeraden mit der Parallele zur pH-Achse im Abstand log c (Gesamtkonzentration des Kations) kennzeichnet den Fällungsbeginn. Die Gerade log $c(OH^-)$ dient zur Ermittlung des Äquivalenzpunktes.

Die dargestellten Zusammenhänge der Lösungsgleichgewichte werden im Folgenden zur Interpretation der Vorgänge während der Titrationen herangezogen. Die Titrationen der zwei verschiedenen Geschwindigkeiten werden getrennt betrachtet. Es wird davon ausgegangen, dass die bei einer langsamen Zugabegeschwindigkeit (1,6 ml/min) durchgeführten Titrationen sich die stattfindenden Reaktionen in der Lösung im Gleichgewicht liegen. Bei den mit einer schnellen Zugabegeschwindigkeit durchgeführten Titrationen dagegen befindet sich das System nicht im Gleichgewicht.

Im Folgenden werden die Titrationskurven für die unterschiedlichen Verläufe vorgestellt. Als erstes werden die beiden langsamen Titrationen vorgestellt, bevor auf die Titrationen mit der schnelleren Geschwindigkeit und anschließender Alterung des Endprodukts in der Mutterlauge eingegangen werden wird.

4.4.2 langsame decreasing Titration

Während der Titration der Sodalösung mit Kupfernitratlösung wurde der pH-Wert sowohl als auch der Leitfähigkeitsverlauf in Abhängigkeit vom Kupfernitrat/Karbonat Verhältnis aufgezeichnet. Es wurden während der Reaktion deutliche Farbveränderungen in der Suspension beobachtet. Da die Farben einen sehr guten Hinweis auf die gebildeten Produkte liefern, wurden hiervon Farbaufnahmen gemacht. Der pH-Verlauf der decreasing Titration ist mit den auftretenden Farbveränderungen in Abb. 4.11 dargestellt. Die Titrationskurve zeigt den Verlauf einer Titration

einer schwachen Base mit einer starken Säure. Es sind zwei Stufen zu beobachten. Der pH-Wert sinkt von einem Anfangs-pH-Wert von 10,7 auf 6,8 pH bei einem Cu^{2+}/CO_3^{2-} -Verhältnis von eins. Die zweite Stufe beinhaltet einen pH-Sprung von drei pH-Einheiten. Der pH-Wert sinkt mit fortschreitender $Cu(NO_3)_2$ Zugabe bis zu einem Endwert von 3,4 pH beim Abbruch der Titration. Innerhalb der ersten Stufe sind Farbveränderungen in der Mischung zu beobachten. 2 Minuten nach Beginn der Titration fällt ein Feststoff aus. Innerhalb der ersten zehn Minuten der Titration (Cu^{2+}/CO_3^{2-} -Verhältnis von 0,2) durchläuft die erhaltene Suspension einen Farbwechsel von einem leichten hellblau zu einem dunkleren blau und dann schwarz. Bei einem Cu^{2+}/CO_3^{2-} Verhältnis von 0,3 beginnt sich die Farbe der Suspension von schwarz nach blau und darauffolgend nach blaugrün zu verändern. Diese Farbe verändert sich nach dem Durchlaufen der zweiten Stufe nicht mehr und bleibt bis zum Ende der Titration erhalten.

In der vorgelegten Lösung sind 0,342 mol CO_3^{2-} enthalten. Das in Kap. 4.4.1 beschriebene Gleichgewicht RG 3 liefert 1 mol CO_3^{2-} 1 mol OH^- -Ionen, die zur Bildung von $Cu(OH)_2$ herangezogen werden können. Bei einer Zugabe von 1ml einer 1M $Cu(NO_3)_2$ Lösung wird eine Konzentration an Cu von $2 * 10^{-3}$ mol/l erhalten. Anhand des erstellten Fällungsdiagramms für $Cu(OH)_2$ (Abb. 4.10) lässt sich der Fällungsbeginn bei einer gegebenen Ausgangskonzentration ablesen. Bei einer Konzentration von 10^{-3} mol/l und einer Temperatur von 65°C liegt der Beginn bei –0.8 pH. Bei einem pH-Wert von 10 würde eine Ausgangskonzentration von 10^{-24} mol/l Cu ausreichen, um $Cu(OH)_2$ aus der Lösung auszufällen. Diese theoretischen Überlegungen stimmen mit den beobachteten Farbänderungen während den ersten zehn Minuten der Titration überein. Anhand der Fotos in Abb. 4.11a ist die Entstehung eines blauen Niederschlags deutlich zu erkennen. $Cu(OH)_2$ wandelt sich in der Wärme in schwarzes CuO um (RG 10), welches für die beobachtete schwarze Farbe verantwortlich ist. Der Verbrauch der OH^- -Ionen zur $Cu(OH)_2$ -Bildung erklärt den steilen Abfall der Titrationskurve innerhalb der ersten 10 Minuten. Mit weiterer Cu-Zugabe wird wieder eine blaue Suspension gebildet deren Farbe der von frisch gefällten $Cu(OH)_2$ ähnelt. Dies ist deutlich in Abb. 4.11d zu erkennen. Im weiteren Verlauf wandelt sich die blaue Farbe sich bei einem gleichzeitigen schwachen pH-Anstieg in eine blaue Farbe mit einem höheren Grünanteil um. Diese deutet auf die Bildung von Malachit mit seiner typisch grünen Farbe hin. Für die Bildung kommen zwei verschiedene Mechanismen in Betracht. Malachit kann aus vorhandenen $Cu(OH)_2$ und HCO_3^- entstehen (RG 13). Die Pufferkurve des Karbonatsystems (Abb. 4.8 S. 39) und das Hägg-Diagramm (Abb. 4.9 S. 40) zeigen, dass in dem hier vorliegenden pH-Bereich von 8-9 pH HCO_3^- in einem großen Anteil vorliegt. Dieses könnte zur Malachitbildung dienen. Gleichzeitig aber wird bei der Malachitbildung aus HCO_3^- H_3O^+ frei, was den pH-Wert erniedrigen würde. Dieses wird hier nicht beobachtet. Malachit kann auch nach RG 11 aus entstandenen CuO und CO_2 gebildet werden. Der Verbrauch von CO_2 für diese Bildung verschiebt die Karbonatgleichgewichte RG 4 und RG 3, dabei werden vermehrt OH^- -Ionen gebildet, die den beobachteten Anstieg des pH-Wertes erklären würden. Die Malachitbildung aus CuO scheint verstärkt abzulaufen, die Bildung

aus HCO_3^- kann aber nicht ausgeschlossen werden.

In der vorgelegten Lösung sind 0,342 mol CO_3^{2-} enthalten. Das in Kap. 4.4.1 beschriebene Gleichgewicht RG 3 liefert 1 mol CO_3^{2-} 1 mol OH -Ionen, die zur Bildung von $Cu(OH)_2$ herangezogen werden können. Bei einer Zugabe von 1ml einer 1M $Cu(NO_3)_2$ Lösung wird eine Konzentration an Cu von $2 * 10^{-3}$ mol/l erhalten. Anhand des erstellten Fällungsdiagramms für $Cu(OH)_2$ (Abb. 4.10) lässt sich der Fällungsbeginn bei einer gegebenen Ausgangskonzentration ablesen. Bei einer Konzentration von 10^{-3} mol/l und einer Temperatur von 65°C liegt der Beginn bei –0.8 pH. Bei einem pH-Wert von 10 würde eine Ausgangskonzentration von 10^{-24} mol/l Cu ausreichen, um $Cu(OH)_2$ aus der Lösung auszufällen. Diese theoretischen Überlegungen stimmen mit den beobachteten Farbänderungen während den ersten zehn Minuten der Titration überein. Anhand der Fotos in Abb. 4.11a ist die Entstehung eines blauen Niederschlags deutlich zu erkennen. $Cu(OH)_2$ wandelt sich in der Wärme in schwarzes CuO um (RG 10), welches für die beobachtete schwarze Farbe verantwortlich ist. Der Verbrauch der OH^- -Ionen zur $Cu(OH)_2$ -Bildung erklärt den steilen Abfall der Titrationskurve innerhalb der ersten 10 Minuten. Mit weiterer Cu-Zugabe wird wieder eine blaue Suspension gebildet deren Farbe der von frisch gefällten $Cu(OH)_2$ ähnelt. Dies ist deutlich in Abb. 4.11d zu erkennen. Im weiteren Verlauf wandelt sich die blaue Farbe sich bei einem gleichzeitigen schwachen pH-Anstieg in eine blaue Farbe mit einem höheren Grünanteil um. Diese deutet auf die Bildung von Malachit mit seiner typisch grünen Farbe hin. Für die Bildung kommen zwei verschiedene Mechanismen in Betracht. Malachit kann aus vorhandenen $Cu(OH)_2$ und HCO_3^- entstehen (RG 13). Die Pufferkurve des Karbonatsystems (Abb. 4.8 S. 39) und das Hägg-Diagramm (Abb. 4.9 S. 40) zeigen, dass in dem hier vorliegenden pH-Bereich von 8-9 pH HCO_3^- in einem großen Anteil vorliegt. Dieses könnte zur Malachitbildung dienen. Gleichzeitig aber wird bei der Malachitbildung aus HCO_3^- H_3O^+ frei, was den pH-Wert erniedrigen würde. Dieses wird hier nicht beobachtet. Malachit kann auch nach RG 11 aus entstandenen CuO und CO_2 gebildet werden. Der Verbrauch von CO_2 für diese Bildung verschiebt die Karbonatgleichgewichte RG 4 und RG 3, dabei werden vermehrt OH^- -Ionen gebildet, die den beobachteten Anstieg des pH-Wertes erklären würden. Die Malachitbildung aus CuO scheint verstärkt abzulaufen, die Bildung aus HCO_3^- kann aber nicht ausgeschlossen werden.

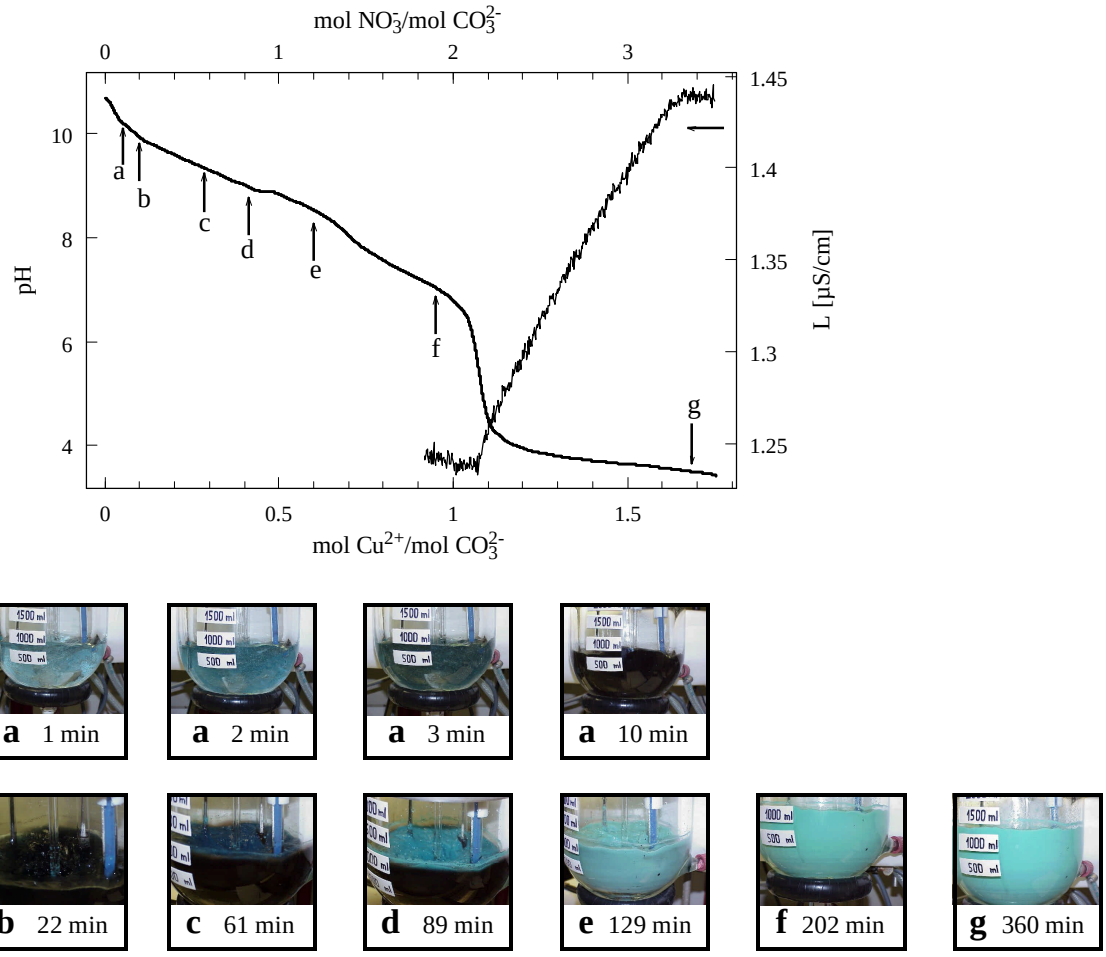


Abb. 4.11: pH- und Leitfähigkeitsverlauf der langsamen decreasing Titration mit Fotos der stattfindenden Farbveränderungen zu verschiedenen Zeitpunkten der Titration. Es werden 4 Fotos innerhalb der ersten 10 Minuten unter a dargestellt.

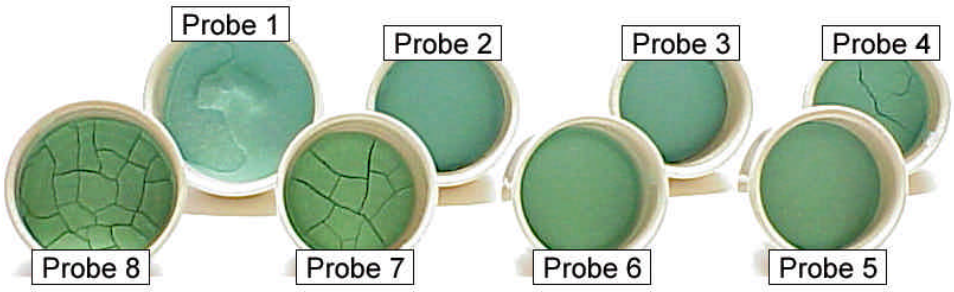


Abb. 4.12: Fotos der feuchten Filterkuchen der, während der langsamen increasing Titration Kap. 4.4.3 S. 45, entnommenen Proben.

Parallel zur Malachitbildung ist die Gerhardtitbildung nicht auszuschließen. Nach Tanaka et al. (Tanaka et al., 1993) kann Gerhardtit aus $Cu(OH)_2$ und CuO gebildet werden (RG 14 und 15). Weitere Zugabe von $Cu(NO_3)_2$ –Lösung entspricht einer Zugabe von H_3O^+-Ionen. Dies führt zur Auflösung des Malachits nach RG 12 durch Abfangen der OH^- -Ionen des Gleichgewichts und einer Verschiebung desselben auf die linke Seite. Bei einem Cu^{2+}/CO_3^{2-} Verhältnis von 1 sinkt der pH-Wert der Titrationskurve um 3 pH-Einheiten. Die Bildung des Niederschlags scheint hier abgeschlossen zu sein. Dieses wird durch den Verlauf der Leitfähigkeit zum Zeitpunkt der Titration bestätigt. Beim Cu^{2+}/CO_3^{2-}-Verhältnis von 1,1 am Ende der pH-Stufe, erfolgt ein Anstieg der Leitfähigkeit, die am Ende der Titration in ein Plateau ausläuft.

Das erhaltene Endprodukt enthält nach der XRD-Phasenanalyse nur Gerhardtit mit geringen Anteilen an Malachit. Das im alkalischen Milieu entstandene Malachit hat sich offensichtlich in Gerhardtit umgewandelt.

4.4.3 langsame increasing Titration

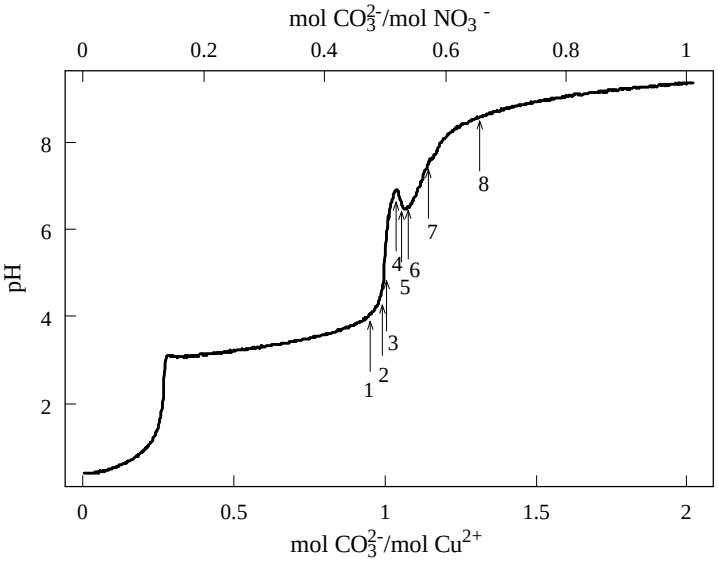


Abb. 4.13: pH-Verlauf der langsamen increasing Titration. Die Zeitpunkte an denen während der Titration Proben entnommen wurden, sind durch Pfeile gekennzeichnet.

Der pH-Verlauf der langsamen increasing Titration, dargestellt in Abb. 4.13, zeigt nach einer kurzen Induktionsperiode ein steiles Ansteigen, bis zum Erreichen eines CO_3^{2-}/Cu^{2+} Verhältnisses von 0,3 bei einem pH-Wert von 3,0. Weiter steigt bis zu einem pH-Wert von 4,2 die Kurve flach an bis zu einem CO_3^{2-}/Cu^{2+} Verhältnis von 1,0. An diesem Punkt steigt der pH-Wert abrupt bis auf 6,9 pH an, um danach wieder auf einen pH-Wert von 6,5 abzufallen. Nach diesem pH-Sprung wird die vorhergehende Steigung wieder aufgenommen und läuft auf einem Plateau aus.

Während der Titration sind keine signifikanten Farbveränderungen in der Suspension zu beobachten. Zu Beginn ist eine leichte Trübung der vorgelegten blauen Kupfernitratlösung zu beobachten. Mit weiterer Sodazugabe fällt ein blaugrüner Niederschlag aus, dessen Farbe am Ende der Titration sich ins typische Malachitgrün verändert.

Analyse der Zwischenprodukte

Zum Verständnis der Prozesse, die dem pH-Einbruch zugrunde liegen, wurden Proben vor, während und nach dem Sprung entnommen. Die Zeitpunkte der Entnahme sind in Abb. 4.13 mit Pfeilen markiert. Es wurden 50 ml der Suspension entnommen, filtriert und mit 20ml bidest. Wasser bei Raumtemperatur gewaschen. Die während der Titration beobachtete Farbveränderung ist deutlich an den erhaltenen Produkten zu sehen. Die Fotos der Filterkuchen sind in Abb. 4.12 gezeigt. Die Farbe verändert sich von einem blaugrün vor dem pH-Sprung in das typische malachitgrün nach dem Sprung. Mit der Farbveränderung ist auch eine Veränderung der Konsistenz des Filterkuchens zu beobachten. Mit steigenden Grünanteil im Niederschlag erhält er eine zunehmend festere Konsistenz. Die getrockneten Proben wurden mittels XRD, IR und TG analysiert.

Die Diffraktogramme, der während der Titration entnommenen Proben, zeigt Abb. 4.14.

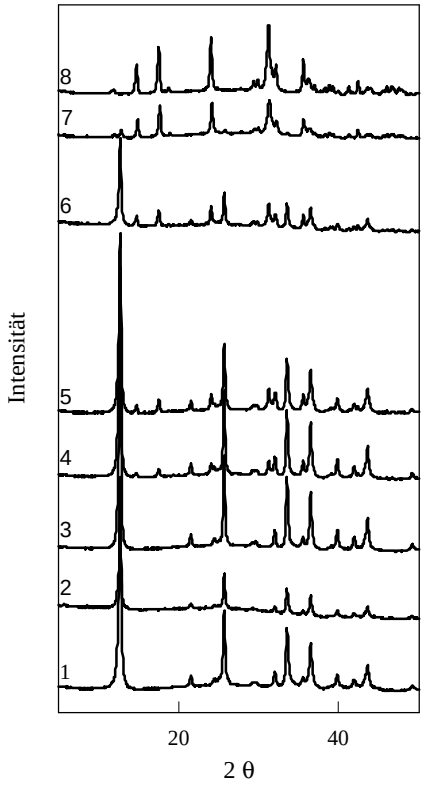


Abb. 4.14: Röntgendiffraktogramme der während der langsamen increasing Titration entnommenen Proben (Zeitpunkt der Entnahme s. Abb. 4.13). Die Diffraktogramme sind auf der Ordinate gegeneinander verschoben dargestellt.

Es ist deutlich der Übergang von der vor dem pH-Sprung vorhandenen Gerhardtitstruktur zur Malachitstruktur zu erkennen. Die ersten drei Proben bestehen aus reinem Gerhardtit. Bei der vierten entnommenen Probe treten im Diffraktogramm die (020) (120) (220) (201) Malachitreflexe bei 14,78°. 17,55°, 24,07° und 31,29°2Θ auf. Die Diffraktogramme der folgenden Proben zeigen eine Intensitätszunahme der Malachitreflexe bei gleichzeitiger Intensitätsabnahme der Gerhardtitreflexe. Erst das Diffraktogramm der achten Probe, entnommen bei einem Soda/Cu-Verhältnis von 1,3, entspricht dem von reinem Malachit.

Auch in den IR-Spektren ist deutlich der Übergang von der Gerhardtitstruktur zur Malachitstruktur während der langsamen increasing Titration zu erkennen. Intensitäten der Malachitbande bei 1100 cm^{-1} und der Gerhardtitbande bei 675 cm^{-1} zeigen deutlich die Zunahme an Malachit in den Proben bei gleichzeitiger Abnahme von Gerhardtit. Zur Quantifizierung der integralen Intensität dieser beiden Banden, wurden die Spektren auf die Intensität der Bande bei 1050 cm^{-1} normiert. Dies wird in Abb. 4.15 gezeigt.

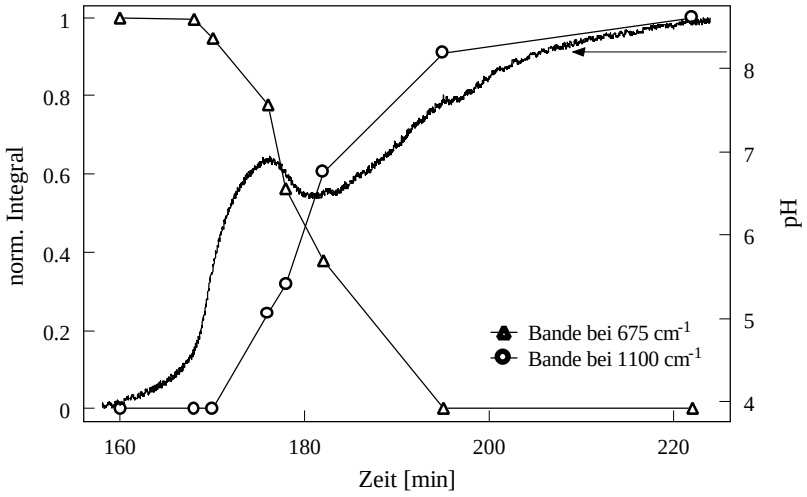


Abb. 4.15: Verlauf der Gerhardtitbande bei 675 cm^{-1} und der Malachitbande bei 1100 cm^{-1} der während der langsamen increasing Titration entnommenen Proben. Zur Veranschaulichung ist ein Ausschnitt der Titrationskurve mit dargestellt.

Zur Veranschaulichung ist der Verlauf der Titrationskurve mit abgebildet.

Die thermischen Abbaukurven (nicht gezeigt), der während der Titration gezogenen Proben, zeigen einen Hauptzersetzungsschritt mit einem Maximum der DTG Kurve in einem Temperaturbereich von 170 bis 317 °C. Zusätzlich ist ein kleiner Abbauschritt mit einem Temperaturmaximum zwischen 260°C und 270°C zu beobachten. Die Gewichtsverluste mit den dazugehörigen Temperaturmaxima sind in Tab. 4 aufgelistet.

Die Gewichtsverluste der ersten drei Proben des ersten Abbauschritts liegen zwischen 32,4 und 33,7%, wobei letzterer mit dem theoretischen Gewichtsabbau für Gerhardtit übereinstimmt. Die darauffolgenden Proben zeigen einen geringeren Gewichtsverlust, der aber nicht mit dem theoretischen Abbau für Malachit von 28,1% übereinstimmt. Die zu hohen Werte für den Gewichtsverlust können durch eine nicht stöchiometrische Malachitzusammensetzung erklärt werden. Bei der achten Probe, die bei einem pH-Wert von 8,6 entnommen wurde, stimmt der Gewichtsverlust mit dem theoretisch zu erwartenden gut überein. Dies bestätigt die XRD-Analyse in der reines Malachit beobachtet wird.

Tab. 4-8: Gewichtsverluste (dm) mit dazugehörigen Temperaturmaxima (Tmax.) der Proben, die während des Verlaufs der increasing langsam Titration entnommen wurden.

Probe	1. T.max [°C]	2. Tmax [°C]	dm1 [%]	dm2 [%]
1	219	266	32,4	1,5
2	219	276	33,4	1,4
3	219	272	33,7	1,5
4	214	261	31,2	1,5
5	218	273	32,0	1,2
6	216	275	30,5	1,1
7	212		31,5	
8	282		27,9	
Endprodukt	284		29,4	

Titrationsverlauf

Die vorgestellte Analyse der Zwischenprodukte der langsamen increasing Titration sind die Grundlage für die Interpretation des pH-Verlaufs der Titrationskurve auf die nun eingegangen wird.

Zu Beginn der Titration wird ein flaches Ansteigen des pH-Wertes beobachtet (Abb. 4.13). In diesem pH-Bereich kann bei einer eingesetzten Konzentration von 0,588 mol/l Cu^{2+}, wie aus dem Fällungsdiagramm Abb. 4.10 ersichtlich ist, $Cu(OH)_2$ gefällt werden. Bei Titrationsbeginn ist keine Farbveränderung der blauen Lösung zu beobachten (Fotos nicht gezeigt). Es findet keine Umwandlung des $Cu(OH)_2$ zu CuO statt. Das gebildete $Cu(OH)_2$ wird mit noch in der Lösung befindlichem NO_3^- zur Bildung von Gerhardtit herangezogen (RG 14). Aus der Pufferkurve des Karbonatsystems in Abb. 4.8 ist ersichtlich, dass bei niedrigen pH-Werten H_2CO_3, CO_2 und H_2O nebeneinander vorliegen. Erst ab einem pH-Wert von 5 liegt auch HCO_3^- vor. Dies schließt den Einbau von Karbonat in den Festkörper aus. Nicht auszuschließen ist, dass noch $Cu(OH)_2$ in der Reaktionssuspension vorhanden ist. Während der Gerhardtitbildung verläuft der pH-Wert der Titrationskurve zwischen einem CO_3^{2-}/Cu^{2+} -Verhältnis von 0,3 bis 1,0 in Form eines Plateaus. Laut XRD-Phasenanalyse und den erhaltenen IR-Spektrum der Probe 1 liegt an diesem Punkt der Titration Gerhardtit vor. Wie schon bei der Analyse der Proben beschrieben, ist ab der vierten Probe Malachit im Feststoff enthalten. Die vierte Probe wurde bei einem pH-Wert von 6,9 und einem CO_3^{2-}/Cu^{2+} -Verhältnis von 1 entnommen. Hier durchläuft der pH-Wert ein Maximum, worauf hin er wieder um 0,4 pH-Einheiten abfällt, um dann wieder anzusteigen. Dieser pH-Einbruch kommt durch Aufnahme von Karbonat bzw. Hydrogenkarbonat in den Festkörper zustande. Wie aus der Charakterisierung der entnommenen Proben ersichtlich ist, wird Malachit gebildet. Für die Entstehung des Malachits werden unterschiedliche Reaktionspfade angenommen. Wie in RG 13 beschrieben, kann Malachit sich aus $Cu(OH)_2$ und HCO_3^- bilden. Gleichzeitig ist eine Auflösung des Gerhardtit bei neutralen/alkalischen pH nach Gleichgewicht 16 zu erwarten.

Das hierbei gebildete CuO kann wieder zur Malachitbildung herangezogen werden. Theoretisch kann eine direkte Umwandlung des Festkörpers Gerhardtit in Malachit nicht ausgeschlossen werden. Der langsame Verlauf des pH-Werts verstärkt die Annahme, dass es sich um einen Auflösungsprozess mit anschließender Malachitbildung handelt. Das Endprodukt der langsamen increasing Titration enthält laut der vorangegangenen beschriebenen Charakterisierungen als Hauptphasenbestandteil Malachit.

4.4.4 schnelle decreasing Titration mit Alterung

Der pH-Verlauf der schnellen decreasing Titration unterscheidet sich wenig von dem der langsamen decreasing Titration. In Abb. 4.16 sind die beiden Titrationskurven gegenübergestellt.

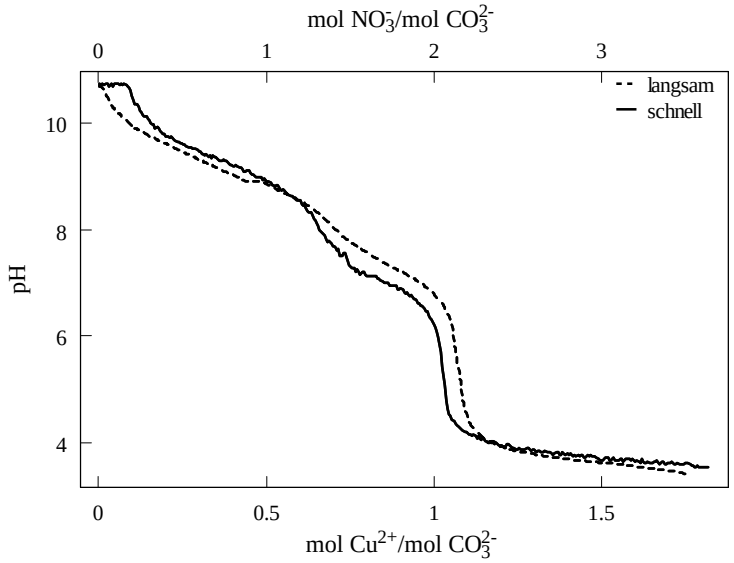


Abb. 4.16: Vergleich des pH-Verlaufs der schnellen und langsamen decreasing Titration.

Auch wenn die beiden Kurven sich stark ähneln, darf nicht außer Betracht gelassen werden, dass mit einer 6fach schnelleren Geschwindigkeit die Nitratlösung zu der Sodalösung zugeben wurde. Diese schnelle Zugabe hat einen Einfluss auf die sich einstellenden Gleichgewichte und entstehenden Festkörper. Zu Beginn der Titration tritt bei der schnellen Zugabe keine Änderung des pH-Wertes, trotz Zugabe der Nitratlösung, auf. Die Zugabe erfolgt zu schnell für eine Kupferhydroxidbildung. Nach dieser kurzen Induktionszeit sinkt der pH-Wert in zwei sichtbaren Stufen ab. Der schon bei der langsamen Titration beschriebene Anstieg des pH-Wertes bei 8,9 pH wird auch bei der schnellen Titration beobachtet. Die Titrationskurve der schnellen Titration verläuft zu Beginn bei einem höheren pH-Wert als bei der langsamen Titration. Bei einem pH-Wert von 8,9 schneiden sich die beiden Kurven. Ab diesem pH-Wert verläuft die Kurve der schnellen Titration unterhalb der Kurve der langsamen Titration. Zum Ende beider Titration stellt sich der gleiche pH-Wert ein.

Es wird davon ausgegangen, dass die ablaufende Prozesse grundsätzlich dieselben sind, wie die für die langsame decreasing Titration beschriebenen (Kap. 1.4.2). Durch die schnelle Zugabegeschwindigkeit der Nitratlösung können sich allerdings nicht die thermodynamisch günstigeren

Produkte bilden, sondern die Bildung der kinetischen Produkte ist bevorzugt. Die in Kap. 1.4.2 postulierte Auflösung von Malachit und anschließende Bildung von Gerhardtit läuft auch bei dieser Titration ab. Der höhere Malachitanteil im Endprodukt im Vergleich zum Endprodukt der langsamen decreasing Titration legt den Schluss nahe, dass der Auflösungsschritt des Malachits nur langsam verläuft und bis zum Ende der Titration noch nicht abgeschlossen ist.

Nach Ende der schnellen decreasing Titration ist ein Phasengemisch von Gerhardtit und Malachit entstanden. Der pH-Verlauf nach dem die Zugabe der Nitratlösung beendet war, ist in Abb. 4.17 gezeigt.

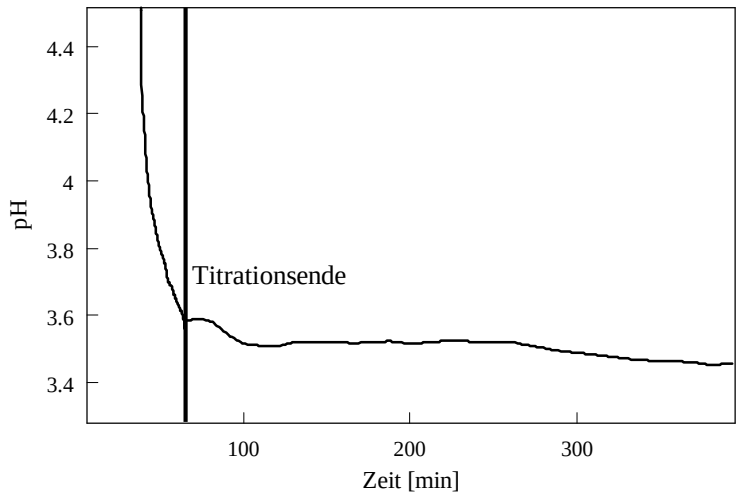


Abb. 4.17: pH-Verlauf der Alterung des Endprodukts der schnellen decreasing Titration.

Beim Altern des Produkts in der Mutterlauge bleibt der End-pH-Wert für 15 Minuten erhalten, um darauf hin um weniger als 0,1 pH abzufallen. Über einen Zeitraum von 130 min bleibt der pH-Wert konstant bei 3,5 pH bevor ein weiterer Abfall beobachtet wird. Während der Alterung wandelt sich das Phasengemisch aus Gerhardtit und Malachit in fast phasenreines Gerhardtit mit geringen Anteilen von Karbonat um. Dies bestätigt die vorhergehende Annahme, dass der Auflösungsschritt des Malachits sehr langsam verläuft.

4.4.5 schnelle increasing Titration mit Alterung

Der pH-Verlauf der schnellen increasing Titration unterscheidet sich auf dem ersten Blick deutlich von dem pH-Verlauf der langsamen increasing Titration. In beiden Titrationsverläufen sind zwei Stufen zu beobachten. Bei der langsamen Titration erfolgt in der zweiten Stufe ein Einbruch des pH-Verlaufs (Abb. 4.11), der in der schnellen Titration nicht deutlich zu erkennen ist. In Abb. 4.18 ist der pH-Verlauf der schnellen increasing Titration mit der differentiellen Ableitung des pH-Wertes nach der Zeit der zweiten Stufe dargestellt. Es ist zu erkennen, dass in der zweiten Stufe die Steigung des pH-Verlaufs sich ändert. Aufgrund der schnellen Zugabegeschwindigkeit der Sodalösung ist der Einbruch des pH-Wertes kaum in der pH-Kurve zu erkennen. Die schon bei der langsamen increasing Titration in Kap. 4.4.3 beschriebene Umwandlung des Gerhardtits in Malachit findet, wenn überhaupt, nur zu einem geringen Anteil statt. Diese Annahme wird durch

die gefundenen Phasen im Endprodukt der schnellen increasing Titration bestätigt. Wie schon dargestellt in den Kapiteln 4.3.1 und 4.3.2, enthält das Produkt nach XRD- und IR-Analyse Gerhardtit. Diese Ergebnisse wurden in Kap 4.3.1, 4.3.2 und 4.3.3 dargestellt. Die zu erwartende Auflösung von Gerhardtit im alkalischen Milieu, wie von Tanaka et al. (Tanaka et al., 1993) beschrieben (RG 16), kann nur stattfinden, wenn dem System genügend Zeit zu Verfügung gestellt wird. Die schnelle Zugabegeschwindigkeit der Sodalösung reicht, im Gegensatz zu der langsam durchgeführten Titration, nicht dazu aus.

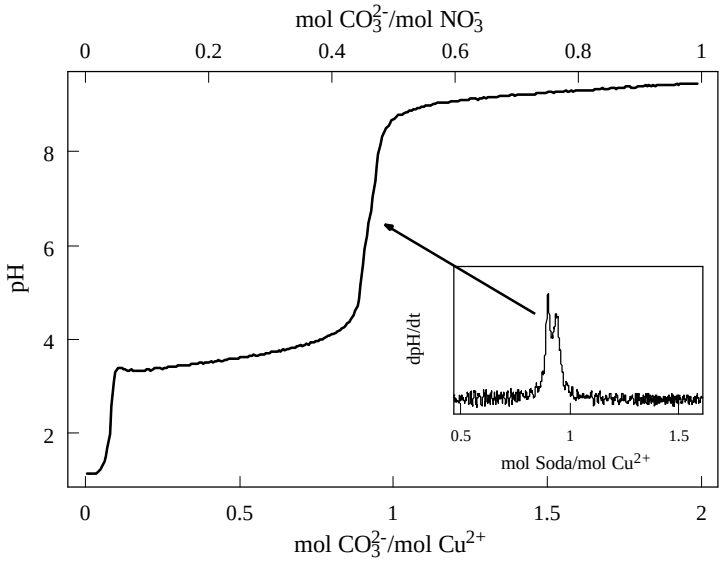


Abb. 4.18: pH-Verlauf der schnellen increasing Titration mit differentieller Ableitung des pH-Wertes nach der Zeit (dpH / dt) der zweiten Stufe.

Die Alterung des Endprodukts der schnellen increasing Titration zeigt ein auffälliges Verhalten des pH-Verlaufs, dargestellt in Abb. 4.19.

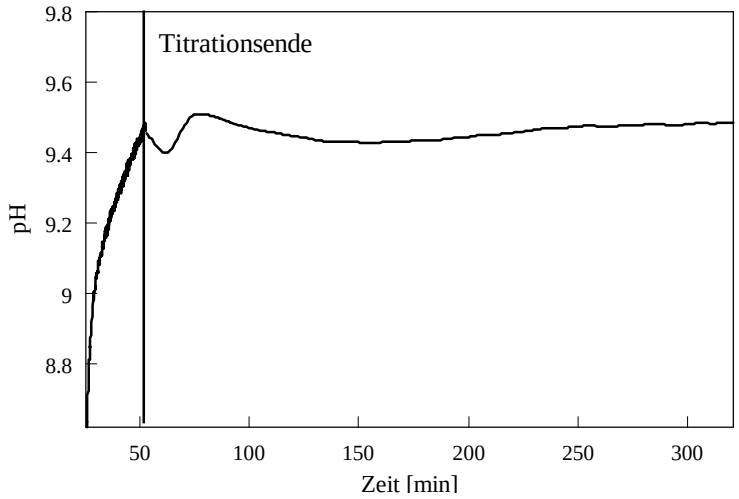


Abb. 4.19: pH-Verlauf der Alterung des Endprodukts der schnellen increasing Titration.

Nach der Zugabe der Sodalösung findet ein Absinken des pH-Werts von 0,05 pH-Einheiten statt. Im weiteren Verlauf der Alterung sinkt der pH-Wert nach diesem pH-Einbruch über einen Zeitraum von 160 Minuten, um wieder auf einen End-pH-Wert von 9,5 anzusteigen. Der oben be-

schriebene pH-Einbruch während der Alterung wird auch bei der Alterung der binären constant pH und decreasing pH Präparation beobachtet. Dieses Phänomen wird in Kap. 6.3.1 ausführlich beschrieben. Bei den binären Proben beträgt der Einbruch 0,2 bis 0,5 pH-Einheiten und liegt damit eine Größenordnung über dem hier beobachteten. Während der Titration der langsamen increasing Titration wird während der zweiten Stufe der Titration auch ein pH-Einbruch beobachtet, hier beträgt er 0,4 pH-Einheiten. Dieser Einbruch fällt mit der Umwandlung des Malachits in Gerhardtit zusammen. Das Absinken des pH-Wertes wird der Aufnahme von CO_3^{2-} aus der Lösung in den Festkörper zugeordnet, die nach RG 5 ein Absinken des pH-Wertes zufolge hat. Es wird während der Alterung der aus der schnellen increasing Titration entstandene Gerhardtit in ein Endprodukt umgewandelt, welches vorwiegend Malachit enthält.

4.5 In-situ Untersuchungen der Malachitbildung aus Gerhardtit mit energiedispersiver Diffraktometrie

Bei der Interpretation der increasing Titration wurde eine Umwandlung des Gerhardtits in Malachit angenommen. Es konnte nicht unterschieden werden, ob eine direkte Umwandlung durch eine Festkörperreaktion stattfindet, oder eine Auflösung des Gerhardtits vorangeht. Zur Überprüfung und genaueren Aufklärung dieses Vorgangs wurden am Synchrotron Hasylab in Hamburg in-situ XRD Experimente durchgeführte. Der Versuchsaufbau und die Messzeit wurden von der Arbeitsgruppe von Prof. Bensch (Christian-Albrecht-Universität Kiel), zur Verfügung gestellt. Der Aufbau bestand aus einem Metallblock, der auf einem Magnetrührer mit Heizplatte stand. Die Temperatursteuerung erfolgt mit einem Temperaturfühler, der mit der Heizung des Rührers gekoppelt ist. In einer Bohrung des Blockes wurde ein Reagenzglas eingesetzt in das die zu untersuchende Lösung gefüllt wird. Die Lösung wird mit einem Magnetfisch gerührt. Die Ansatzgröße war durch den Aufbau limitiert, so dass maximal 15 ml Lösung eingesetzt werden konnte. Aufgrund der geringen Schichtdicke der Lösung und der daraus folgenden starken Absorption der Suspension musste mit geringeren Konzentrationen, im Vergleich zu den bereits dargestellten Titrationen gearbeitet werden. Um ein Cu^{2+}/CO_3^{2-}-Verhältnis von 1 zu erhalten, wurden 0,217 mmol Gerhardtit (entspricht 0,435 mmol Cu^{2+}) vorgelegt und mit 10 ml einer Natriumhydrogenkarbonatlösung, die 0,435 mmol CO_3^{2-} enthielt, versetzt. Danach wurde unverzüglich das Experiment gestartet. Die Umwandlung des Gerhardtits in einer Hydrogenkarbonatlösung zu Malachit wurde bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Die Diffraktogramme wurden in einem zeitlichen Abstand von einer Minute aufgenommen.

Die Indizierung der Phasen erfolgt anhand des (001)Reflexes bei 26,11 eV für Gerhardtit und der Reflexe (020) bei 30,19eV (120) bei 35,77eV für Malachit. Bei allen Experimenten konnte eine Abnahme des Gerhardtit Reflexes mit gleichzeitiger Zunahme der Malachit Reflexe beobachtet werde. In Abb. 4.20 ist als Beispiel die Umwandlung bei einer Temperatur von 40°C dargestellt.

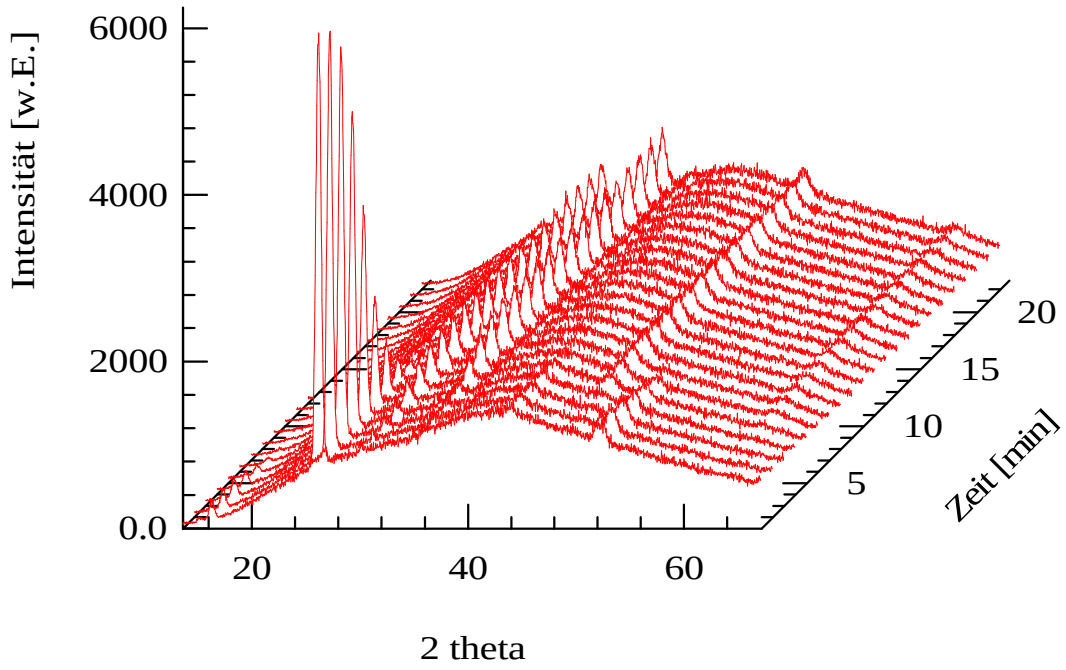


Abb. 4.20: Diffraktogramme der Umwandlung von Gerhardtit zu Malachit durchgeführt bei einer Temperatur von 40°C und einem Cu^{2+}/CO_3^{2-} Verhältnis von 1.

Zur Auswertung wurden die Reflexe der Phasen entfaltet und die integrale Reflexintensität gegen die Zeit aufgetragen. Die Verläufe für den (001) Gerhardtitreflex und für den (020) Malachitreflex sind in Abb. 4.21 dargestellt.

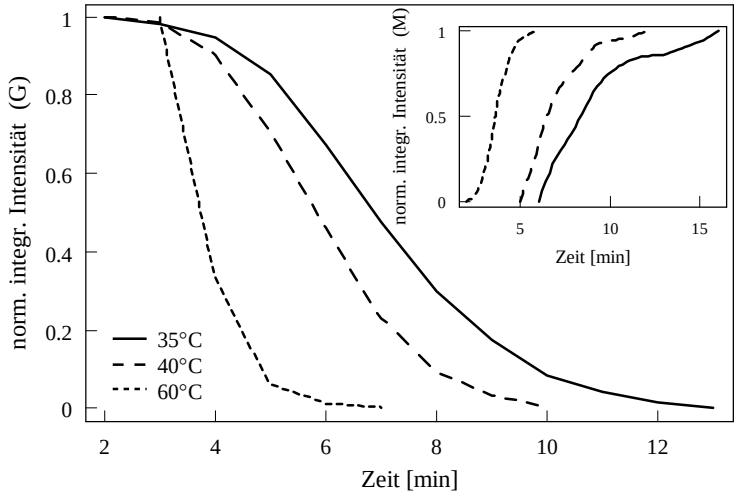


Abb. 4.21: Verlauf der normierten integralen Intensitäten des Gerhardtitreflexes (G) (001) und des Malachitreflexes (M) (020) bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer.

Die Intensität des Gerhardtitreflexes nimmt mit steigender Temperatur ab, während die Intensitäten der Malachitreflexe zunehmen. Die Umwandlungsgeschwindigkeit von Gerhardtit in Malachit ist, wie zu erwarten, eine Funktion der Temperatur. Mit zunehmender Temperatur verläuft die Umwandlung schneller. Alle Kurven zeigen einen sigmoidalen Verlauf, der am deutlichsten für die Abnahme des Gerhardtitreflexes bei der tiefsten Temperatur von 35°C ausgeprägt ist.

Die erhaltenen Daten wurden einer modellfreien kinetischen Analyse unterworfen. Mittels dieser konnte für den Prozess der Abnahme des Gerhardtits eine Aktivierungsenergie von ca. 30 kJ/mol

bestimmt. Die Zunahme des Malachits liefert eine ähnliche Aktivierungsenergie von ca. 20 kJ/mol.

Die Qualität und die Datenmenge ist allerdings nicht ausreichend, um eine modellabhängige Analyse durchzuführen. Allerdings deutet der sigmoidale Verlauf der Kurven auf ein Keimwachstum hin z.B. nach dem Avrami-Erofeev Modell hin, dies kann aber nicht anhand von Berechnungen erhärtet werden. Das Avrami-Erofeev Modell (Starink et al., 1997) beschreibt den dreidimensionalen Wachstum eines Keims. So kann vermutet werden, dass die Bildung des Malachits aus Gerhardtit nicht über eine Auflösung des Gerhardtits sondern über eine intrinsische Keimbildung erfolgt.

4.6 Diskussion und Zusammenfassung

Die bei unterschiedlichen Zugabegeschwindigkeiten und Ausgangs-pH-Werten durchgeführten Titrationen zeigen, dass die entstehenden Endprodukte entscheidend von den Reaktionsbedingungen abhängen. Als Endprodukte werden das Kupferhydroxykarbonat Malachit und das Kupferhydroxynitrat Gerhardtit identifiziert. Bei den increasing Titrationen entsteht bei einer langsamen Titriergeschwindigkeit als Hauptphase Malachit. Bei der schnellen Titrationsgeschwindigkeit wird als erstes Produkt Gerhardtit gefunden, welches sich nach der Alterung in der Lösung in Malachit umwandelte. Die langsame decreasing Titration lieferte als Endprodukt eine Mischung aus Gerhardtit und Malachit, wobei Gerhardtit der Hauptbestandteil des Produktes ist. Bei der schnellen decreasing Titration entsteht Gerhardtit und Malachit zu gleichen Anteilen, welche sich bei der Alterung in reines Gerhardtit umwandelt. Die nur einmal gewaschenen Proben enthalten noch Natriumnitrat, dieses kann an einer Hochtemperaturzersetzung zwischen 600 bis 700°C in den DTG-Kurven nachgewiesen werden.

Die Ergebnisse der Titrationsexperimente zeigen, dass selbst die Bildung, der nur Kupfer enthaltenen Spezies Malachit bzw. Gerhardtit, ein komplexer Prozess ist. Dieses spiegelt sich nicht nur in den verschiedenen Endprodukten wider, sondern auch in den pH-Verläufen. Die Verläufe der pH-Werte bei beiden unterschiedlichen Titrationen, beginnend im sauren bzw. im alkalischen Milieu, unterscheiden sich deutlich voneinander. Bei den decreasing Titrationen verläuft der pH-Wert der ersten Stufe mit einer deutlich flacheren Steigung als für die erste Stufe der increasing Titrationen. Das nicht spiegelbildliche Verhalten der Kurven begründet sich in den unterschiedlichen Säure-Base-Eigenschaften der vorgelegten Lösungen. Bei den decreasing Titrationen fungiert die vorgelegte Soda als Puffersystem, welches Veränderungen des pH-Wertes im Rahmen seiner Pufferkapazität abfängt. Die vorgelegte Kupfernitratlösung bei den increasing Titrationen ist im Vergleich zur Sodalösung ein starker Protolyt, der Änderungen der H_3O^+-Konzentration durch den Titranten nicht kompensiert und aufgrund dessen steilere Stufen in den Titrationskurven zu beobachten sind.

Die unterschiedlichen Titriergeschwindigkeiten zeigen verschiedene Einflüsse auf die beiden Titrationsrichtungen. Die decreasing Titrationen bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten zeigen nur kleine Unterschiede im pH-Verlauf während der Titration (Abb. 4.16), bei den increasing Titrationen sind die Unterschiede deutlicher ausgeprägt (Abb. 4.13 und Abb. 4.18). Bei der langsamen increasing Titration wird in der zweiten Stufe der Titration eine Abnahme des pH-Wertes beobachtet, der bei weiterer Zugabe wieder ansteigt. Die Abnahme wird dem Einbau von Karbonat zur Malachitbildung und gleichzeitiger Auflösung des Gerhardtits unter Freisetzung von H_3O^+ zugeordnet. Dieser pH-Einbruch wird auch von Vassermann et al (Vassermann et al., 1968) bei Titrationen von $Cu(NO_3)_2$ mit NaOH bei unterschiedlichen Temperaturen und Titriergeschwindigkeiten beobachtet. Hierbei werden Mischungen von Gerhardtit und $Cu(OH)_2$ als Endprodukte der Titrationen gefunden. Die Abnahme des pH-Wertes während der Titration wird einer chemischen Alterung des Niederschlags zugeordnet. Bei der Umwandlung des Niederschlags wird Säure freigesetzt, wodurch der pH-Wert absinkt.

Die Analyse der Endprodukte der Titrationen zeigt, dass trotz der unterschiedlich schnellen Titriergeschwindigkeiten die gleichen Festkörperprozesse ablaufen. Nach der Alterung der Endprodukte der schnellen Titrationen werden bei beiden Titrationsrichtungen die gleichen Endprodukte wie nach den langsamen Titrationen erhalten. Es entsteht hauptsächlich Malachit als Produkt, wenn die Titration im Alkalischen endet. Bei einem sauren End-pH-Wert dagegen ist Gerhardtit der Hauptbestandteil des Produkts. Welches Endprodukt entsteht, wird durch die thermodynamische Stabilität und Bildungskinetik des entstehenden Festkörpers bestimmt. Die Titrations- und Alterungsexperimente zeigen, dass die Bildungs- und Umwandlungskinetiken sowie die thermodynamische Stabilität der beiden Phasen Malachit und Gerhardtit unterschiedlich sind. Die Auflösung von Malachit unter sauren Bedingungen verläuft langsamer als die Umwandlung von Gerhardtit unter basischen Bedingungen. Die Umwandlung von Malachit in Gerhardtit während der decreasing Titrationen erfolgt langsam. Die Endprodukte der beiden unterschiedlichen Titriergeschwindigkeiten der decreasing Titrationen enthalten eine Mischung aus Gerhardtit und Malachit. Während der Alterung wird noch vorhandenes Malachit in Gerhardtit umgewandelt. Folglich sind Auflösung des Malachits und Rekristallisation des Gerhardtits zwei deutlich voneinander getrennte Prozesse. Im Gegensatz dazu kann bei der Malachitbildung, während der increasing Titrationen, nicht zwischen einer Auflösung des gebildeten Gerhardtits und nachfolgender Kristallisation des Malachits oder einer direkten Festkörperumwandlung unterschieden werden. Die am Synchrotron durchgeführten Experimente lassen aber den Schluss zu dass es sich um eine direkte Festkörperumwandlung handelt. Gerhardtit ist bei allen Titrationen das kinetisch favorisierte Produkt. Bei der schnellen increasing Titration entsteht Gerhardtit trotz des hohen End-pH-Wertes. Die Malachitbildung ist so stark kinetisch gehemmt, dass es nur bei der langsam durchgeführten Titration bzw. nach der Alterung des Gerhardtits entstehen kann. Die Ergebnisse der unterschiedlichen Titriergeschwindigkeiten zeigen deutlich die Konkurrenz zwischen thermodynami-

schen und kinetischen Effekten. Bei den langsamen Titrationen kann sich das im Alkalischen thermodynamisch stabilere Malachit bilden, wogegen bei den schnellen Titrationen immer das kinetisch favorisierte Gerhardtit bildet.

Die durchgeführten Titrationsexperimente zeigen, dass das zuerst entstandene Produkt bestimmt welches Endprodukt entsteht. Mit diesen Erkenntnissen kann man die Präparation von Hydroxykarbonaten zum gewünschten Produkt steuern.

5 Präparation

Im folgenden Kapitel werden die in dieser Arbeit angewandten Präparationsmethoden vorgestellt. Zu Beginn wird auf die theoretischen Grundlagen von Fällungsreaktionen eingegangen. Anschließend wird der Aufbau der verwendeten computergesteuerten Präparationsanlage beschrieben, bevor die Präparation für die dargestellten Proben detailliert beschrieben wird. Technisch werden für die Methanolsynthese Cu/Zn/Al-Katalysatoren eingesetzt. In dieser Arbeit wird das binäre Cu/Zn-System als Modellsystem verwendet. Die Ergebnisse der Charakterisierung der Präparationen werden in Kapitel 6 vorgestellt.

5.1 Beschreibung der durchgeführten Präparationsmethoden

Die Präparation von Katalysatoren und ihre Vorläufersubstanzen mithilfe von Fällung bzw. Ko-Fällung ist technisch z. B. für die Methanol-Synthesekatalysatoren von großer Bedeutung (Boreskov, 1976) (Schüth, Unger, 1997). Die Herstellung von Katalysatorvorläufern mit weitgehend homogener Elementverteilung lässt sich ausgehend von wässrigen/organischen Ausgangslösungen relativ einfach und kostengünstig über Fällungen aus solchen Lösungen oder Sprühtrocknungen der Lösungen erreichen. Zum Beispiel wird der technisch eingesetzte Acrolein-Oxidationskatalysator aus einer wässrigen Lösung von überwiegend Molybdän, Wolfram und Vanadium-Ammoniumsalzen durch Sprühtrocknung hergestellt (Ertl et al, 1997). Der technisch eingesetzte V/P/O ($(VO)_2P_2O_7$)-Katalysator für die Butanoxidation zu Maleinsäureanhydrid wird aus einer Isobutanol-Lösung gefällt (Schüth, Unger, 1999).

In Abb. 5.1 ist ein allgemeines Präparationsschema für Kupfer-Zink-Katalysatoren bzw. deren Präkursoren dargestellt.

Die Präparation gefällter Katalysatoren besteht aus zahlreichen Prozessschritten mit mehreren variierbaren Parametern (siehe Kreise in Abb. 5.1). Vermischen der eingesetzten Metalllösungen und des Fällungsreagenzes führt zur Fällung und zur Entstehung des Fällungsniederschlags. Präparationsparameter sind hier die Zugabegeschwindigkeit der Lösungen (v), die Fällungstemperatur (T), die Konzentration der Ausgangslösungen (c) und der pH-Wert der Fällungslösung (pH) während der Fällung auf die im Folgenden noch eingegangen wird. Das entstandene Präzipitat verbleibt in der Mutterlauge und kann dabei altern. Altern eines Niederschlags bedeutet nach IUPAC Definition zeitabhängige Veränderungen der Eigenschaften des Niederschlags (International Union of Pure and Applied Chemistry, 1973).

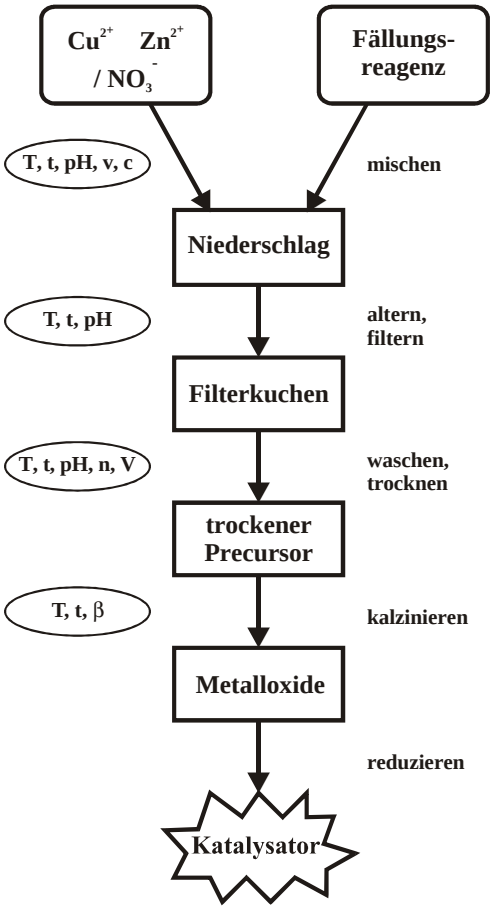


Abb. 5.1: Schema der Katalysatorpräparation mit ausgewählten Präparationsparametern entsprechend den unterschiedlichen Herstellstufen, dargestellt sind: T: Temperatur, t: Zeit, v: Zugabegeschwindigkeit, pH: pH-Wert der Lösung, c: Konzentration, n: Anzahl der Waschschritte, V: Volumen des Waschwassers, β: Heizrate.

Hier kann die Alterungsdauer, -temperatur, und die Einstellung des pH-Werts einen Einfluss auf z.B. die Phasenzusammensetzung und die Kristallinität der Phasen des entstehenden Produkts nehmen. Der nach dem Absaugen des Niederschlags vorhandene Filterkuchen wird einer Waschprozedur unterworfen, wobei der Filterkuchen in einer Flüssigkeit (üblicherweise bidest. H_2O) verrührt wird, die danach wieder abgesaugt wird. Dieser Vorgang wird normalerweise mehrmals wiederholt. Beim Waschen kann die Temperatur, die Dauer, die Waschschritte und das eingesetzte Volumen der Waschflüssigkeit variiert werden. Nach dem letzten Absaugen, wird der Filterkuchen getrocknet und der entstandene Präkursor wird zu den entsprechenden Metalloxiden kalziniert. Bei diesen beiden Prozessschritten kann die Temperatur, die Trocknungs- bzw. Kalzinierungsdauer, die Heizrate sowie die Gasatmosphäre variiert werden. Den aktiven Katalysator erhält man nach Reduktion der Oxide, die üblicherweise in-situ im Reaktor erfolgt. In der vorliegenden Arbeit wurden die Präparationsschritte bis zur Kalzinierung eingehender untersucht. Die Charakterisierungen der entstandenen Metalloxide und des reduzierten Katalysators wurden von M. M. Günter (Günter, 2001) vorgenommen. Aktivitätsmessungen der Katalysatoren und Variation der Reduktionsbedingungen wurden im Arbeitskreis Prof. Muhler an der Ruhr-Universität-Bochum durchgeführt (Büscher, 2001).

Theoretische Grundlagen zur Fällung

In Abhängigkeit der Präparationsparameter entstehen Festköper, die sich hinsichtlich ihrer kristallinen Zusammensetzung, Dichte, Löslichkeit, Stöchiometrie unterscheiden. Daher kommen bei den überwiegend kinetisch kontrollierten schnellen Fällungen den Präparationsparametern eine besondere Bedeutung zu. Die Eigenschaften des entstandenen Festkörpers werden durch die Fällungsbedingungen mehr oder weniger stark beeinflusst (Frohning, 2000).

Die Vorgänge in Lösung während der Fällung werden durch Keimbildung, Wachstum und Alterung bestimmt.

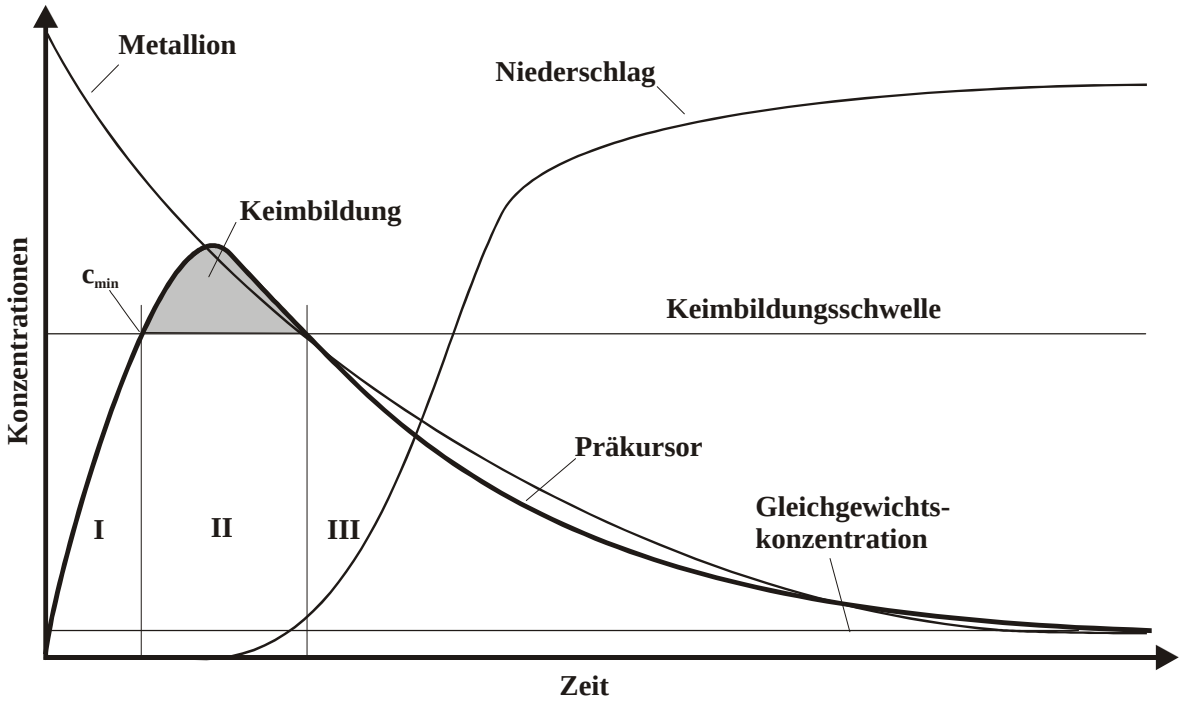


Abb. 5.2: Schema zur Bildung eines Feststoffs aus Lösung nach (Schüth, Unger, 1997) und (Jolivet, Henry, Livage, 2000).

In Abb. 5.2 ist der allgemeine Vorgang der Keimbildung in Abhängigkeit von der Präkursorkonzentration und der Zeit schematisch dargestellt. Zur Keimbildung muss eine kritische Konzentration des Präkursors überschritten werden, um aus ungeladenen Vorstufen unter Kondensation den Keim zu bilden. Wird diese Konzentration überschritten, steigt die Geschwindigkeit der Keimbildung stark an und der Keim entsteht „explosionsartig“ aus der Lösung (siehe Bereich II in Abb. 5.2). Die Keimbildung ist entweder extrem schnell oder quasi nicht-existent innerhalb eines engen Konzentrationsbereiches (Jolivet, Henry, Livage, 2000). Die Bildung der Partikel ist bestimmt durch die Freie Enthalpie ΔG der Agglomerate der Lösungsbestandteile.

Die gesamte Freie Enthalpie ändert sich infolge des Zusammenschlusses und ist bestimmt durch:

$$\Delta G = \Delta G_{Bulk} + \Delta G_{\text{Interface}} + \Delta G_{andere}$$

wobei ΔG_{Bulk} der Unterschied der Freien Energie zwischen den Lösungsspezies und den Festkörperspezies ist, $\Delta G_{\text{Interface}}$ ist die Änderung der freien Energie bezogen auf die Interfacebildung und ΔG_{andere} beinhaltet alle restlichen Beiträge wie zum Beispiel Verunreinigungen oder Verspannung, die hier aber vernachlässigt werden können (Schüth, Unger, 1997). Der Zusammenschluss ist energetisch favorisiert, wenn die freie Energie negativ ist.

Der Partikelwachstum wird von den gleichen Mechanismen wie die Nukleation bestimmt. Bei einer Präkursorkonzentration nahe c_{min}, (siehe Abb. 5.2), ist die Keimbildungsgeschwindigkeit sehr langsam und die Präkursor kondensieren vorzugsweise an entstandenen Keimen, was zu einem Wachstum derer bis an die Löslichkeitsgrenze der festen Phase (Bereich II in Abb. 5.2) führt. Keimbildung und Wachstum können gleichzeitig, miteinander überlappend oder auch sequentiell ablaufen, wenn die Präkursorkonzentration höher als c_{min} bleibt.

Die Partikelbildung durch Keimbildung und Wachstum erfolgt unter kinetischer Kontrolle. Unter den gewählten Präparationsbedingungen wird unter Minimierung der Aktivierungsenergie ein Reaktionspfad eingeschlagen, der zu einem Festkörper führt, der nicht notwendigerweise dem in der Lösung thermodynamisch stabilen entsprechen muss. Altern (auch als Reifung bezeichnet) der entstandenen Partikel in der Suspension über längere Zeiträume (Stunden, Tage oder auch Monate) ermöglichen dem System Stabilität zu erreichen. Die Alterung kann unterschiedliche Effekte haben. Dabei kann sich die Stöchiometrie des Produkts verändern. Es können auch z.B. durch Umkristallisation größere Partikel entstehen, was sich in einer Verschiebung der Größenverteilung zeigt. Es gibt zwei Wege, um ein System vieler kleiner Einheiten in ein System weniger größerer Einheiten umzuwandeln. Die eine ist die Ostwald-Reifung, bei der die kleineren Partikel aufgelöst werden und zu größeren zusammenwachsen. Die andere Möglichkeit ist die Koagulation verbunden mit Rekristallisation (Nielsen, 1964). Auch eine Änderung des Kristalltyps kann während der Alterung beobachtet werden. Zusammenfassend ist zu sagen, dass bei der Fällung die am instabilsten und löslichsten Komponenten zuerst gebildet werden. Diese meist kinetisch kontrolliert entstandenen Phasen können während der Alterung in thermodynamisch stabile Phasen umgewandelt werden.

Die vorangegangenen Beschreibungen der verschiedenen Prozesse während der Festkörperbildung zeigen, dass eine Untersuchung derselben experimentell schwierig ist. Da oft die genauen Einflussgrößen auf das spezielle System in Lösung nicht bekannt sind und die analytischen Werkzeuge zur Untersuchung von schnellen Kristallisations- und Fällungsvorgängen fehlen (Schüth et al., 2001) (Schüth, 2001) bleiben Untersuchungen der erhaltenen Feststoffe bzw. der Herstellungsparameter oft fragmentarisch. Dieses folgt aus der Tatsache, dass der Schlüsselschritt, die Keimbildung des Feststoffs aus homogener Lösung aufgrund der hohen Geschwindigkeit, schwer fassbar ist. Untersuchungen mit lokalen Sonden sind nicht sensitiv genug um größere Anordnungen von Atomen zu untersuchen. Auch Beugungsmethoden sind dafür bis zu dem Zeitpunkt, an dem

der Keim groß genug ist, nicht geeignet, um ein Beugungsbild zu liefern.

Die Präparation der Cu-Zn-Hydroxykarbonate erfolgte im Rahmen dieser Arbeit nach der Ko-Fällungsmethode. Die Definition nach der IUPAC Nomenklatur (International Union of Pure and Applied Chemistry, 1973) lautet:

Ko-Fällung, ist die simultane Fällung einer normalerweise löslichen Komponente mit einer Makrokomponente aus derselben Lösung durch Bildung von Mischkristallen durch Adsorption, Okklusion oder mechanischen Einbau.

In der Katalyseliteratur wird von einer Ko-Fällung gesprochen, wenn eine lösliche Komponente zugetropft wird. Häufig wird der Begriff der Ko-Fällung aber auch für die simultane Fällung von mehr als einer Komponente benutzt (Schüth, Unger, 1997).

Zur Durchführung des Fällungsprozesses sind vier verschiedene Varianten möglich. Die am leichtesten auszuführende Möglichkeit ist die „ Batch-Reaktion“. Hierbei wird eine Lösung zu der in einem Reaktionsgefäß vorgelegten Lösung zugetropft. Bei dieser Durchführung kann noch zwischen drei verschiedenen Ausführungen unterschieden werden. Die eine Möglichkeit ist die Vorlage des Fällungsreagenzes, in unserem Fall basisches Soda, und Zugabe der Metalllösungen, diese Variante wird im folgenden decreasing pH Methode benannt. Der pH-Wert in der Reaktionslösung sinkt im Verlauf der Fällung vom alkalischen pH-Wert der Sodalösung durch Zugabe der sauren Metalllösungen. Bei der sogenannten increasing pH Methode, wird die saure Metalllösung vorgelegt und das basische Fällungsreagenz zugegeben. Der pH-Wert der Reaktionslösung steigt im Fällungsverlauf an. In dieser Arbeit wurde nur die decreasing pH Methode verwendet.

Aufwendiger als die decreasing oder increasing Methode ist die constant pH Fällung. Dabei erfolgt, unter strikter Kontrolle der Prozessparameter pH-Wert und Zugabegeschwindigkeit der Lösungen, simultan die Zugabe beider Reaktionslösungen. Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Präparationen nach der constant pH Methode, wurde die Metalllösung mit einer gleichbleibenden Geschwindigkeit zugegeben, und durch Variation der Zugabegeschwindigkeit der Sodalösung der pH-Wert konstant gehalten. Die Steuerung der Sodalösungszugabe zur Erhaltung des pH-Werts erfolgte mittels eines PID-Reglers. Hierfür wurde eine Software zur Steuerung und Aufzeichnung der Daten entwickelt. Der Aufbau der Präparationsanlage wird im folgenden Kapitel 5.2 beschrieben.

Eine vierte Möglichkeit ist die Durchführung der Ko-Fällung in einem kontinuierlichen Prozess. Hierbei wird zusätzlich zur vorher beschriebenen Durchführung auch die Verweilzeit der Reaktionspartner konstant gehalten (Overflow-Methode). Diese Methode erfordert einen hohen Aufwand an die Prozesskontrolle und lässt sich auch kaum für die Herstellung kleiner Mengen verwenden. So lässt sich eine konstante Verweilzeit der Reaktanten von zwei Stunden nur sehr aufwendig in einem kontinuierlichen Labor-Prozess verwirklichen. Die kontinuierliche Durchführung findet z.B. bei der Präparation von Aluminiumhydroxid im Bayer Prozess Anwendung (Schüth, Unger, 1997). Diese Methode wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht verwendet.

5.2 Aufbau der computergesteuerten Präparationsanlage

Zur Optimierung der Synthese unter konstantem pH-Wert wurde ein Verfahren entwickelt, dass eine gezielte Steuerung des pH-Wertes während der Fällung ermöglicht.

Präparationen bei einem konstantem pH-Wert bedürfen zusätzlich der Kontrolle der Präparationsparameter Temperatur, pH-Wert und Zugabegeschwindigkeit. Ein konstanter pH-Wert während der Fällung kann über die Veränderung der Zugabegeschwindigkeit eines der Reaktanten erreicht werden, hier der Sodalösung, erreicht werden. Grundsätzlich könnte die Pumpgeschwindigkeit auch manuell angepasst werden. Hierbei tritt aber die Schwierigkeit auf, dass eine genaue Steuerung des pH Werte eine Regelung benötigt, die in Bruchteilen von Sekunden auf die nur geringfügig veränderten pH Verhältnisse reagieren muss. Bei manueller Regelung ist es schwer möglich eine schnelle und reproduzierbare Regelung zu erzielen. Das Messorgan, welches zur Regelung herangezogen wird, ist die pH-Elektrode, die als Stellwert eine elektrische Spannung liefert, die dem pH-Wert proportional ist. Da der pH-Wert den negativen Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration darstellt, steht die Flüssigkeitszugabe in einem logarithmischen Zusammenhang mit der zugegebenen Flüssigkeitsmenge. Beim Auftragen des pH-Werts gegen die zugegebene Flüssigkeitsmenge erhält man den typischen S-förmigen Verlauf von Titrationskurven. Hieraus ergibt sich, das im alkalischen bzw. sauren Bereich der Kurve, eine Flüssigkeitszugabe nur geringe Änderungen des pH-Wertes ergeben. Im Neutralbereich dagegen bewirken schon geringe Zugaben große pH-Wertänderungen. Deswegen war es erforderlich die Präparation weitestgehend zu automatisieren. Hierfür wurde mit Hilfe der Servicegruppe PP&B des Fritz-Haber-Institutes eine computergesteuerte Fällungsanlage aufgebaut, die eine simultane Aufzeichnung der Prozessparameter pH-Wert, Leitfähigkeit und Temperatur, als auch die Steuerung der Pumpe ermöglichte.

Eine schematische Übersicht über den Aufbau der Anlage ist in Abb. 5.3 dargestellt.

Der Aufbau besteht aus einem thermostatisierten 2 l Glasreaktor mit einem Flügelrührer angetrieben mittels KPG-Rührer und einem Teflondeckel, um den Austausch der entstehenden Gase mit der Luft zu minimieren. In dem Deckel sind Bohrungen und Führungen für Sensoren und Pumpschläuche eingefügt. Der Reaktor wird mit einem Umwälzthermostaten auf gleichbleibender Temperatur (65°C) gehalten. Als Wärmemittel wird bidestilliertes Wasser eingesetzt. Die erwärmten Reaktionslösungen werden mit jeweils einer Pumpe pro Lösung durch einen PE-Schlauch dem Reaktor zugeführt.

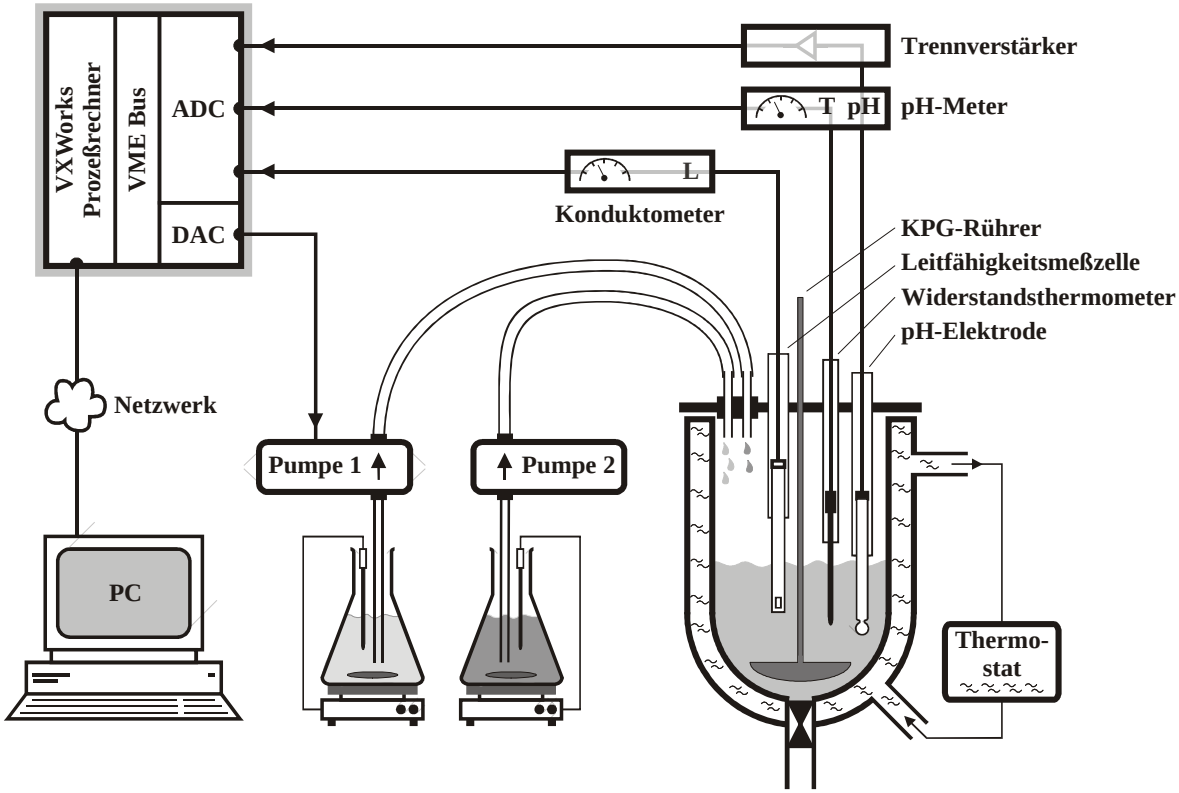


Abb. 5.3: Aufbau der Präparationsanlage.

Um die für die Steuerung benötigte Kommunikation der Messsensoren und der Pumpe mit dem Computer zu gewährleisten, müssen die entsprechenden Mess- und Regel-Signale in die für den jeweiligen Partner verständlichen Signale umgewandelt werden. Die analogen Spannungs-Ausgangssignale der Messsensoren pH-Elektrode, Leitfähigkeitsmesskette und Widerstandsthermometer werden mit einem Analog-Digital-Wandler (ADC) in digitale Werte umgewandelt. Die Ansteuerung der Pumpe erfolgt mittels eines Digital-Analog-Wandlers (DAC), der das Steuerungssignal in ein analoges Spannungs-Signal umwandelt. Eine Auflistung der Messsensoren und der Pumpe mit den zugehörigen Spannungsbereichen sind in Tab. 5-1 dargestellt.

Tab. 5-1: Übersicht über die verwendeten Instrumente, Messgrößen und den zugehörigen Spannungsbereichen in der Präparationsanlage.

Gerät	Messgröße	Spannungsbereich des Steuer-/Messsignals
Magnetgekuppelte Zahnradpumpe von Ismatec® mit Pumpkopf MV-Z	-	0 – 4,7 V
Knick pH-Meter 761 mit Einstabmesskette Schott BlueLine 13 pH	pH	-1,9 – 1,9 V
Knick pH-Meter 761 mit Pt-1000 Widerstandsthermometer	Temperatur	0 – 10 V
Konduktometer WTW LF 530 mit Leitfähigkeitsmesszelle LTA 1	Leitfähigkeit	0 – 2 V

Alle Wandler sind auf einem VME Bus-System integriert. Ein Bus ist eine Multipoint-Schnittstelle,

über welche mehrere Teilnehmer nach festgelegten Regeln Informationen austauschen können. Bei der hier beschriebenen Anlage wird ein VME-Bus System verwendet, der auch zur Maschinensteuerung industriell eingesetzt wird. Der Vorteil des hier eingesetzten VME Busses ist die einfache Erweiterbarkeit von Hard- und Software und die Möglichkeit, das System durch weitere Prozessorboards aufzurüsten. Der VME Bus ist multiprozessorfähig und unterstützt Prozessoren unterschiedlicher Architekturen (Junkes, 1999). Ein weiterer Vorteil ist die galvanische Trennung zwischen dem Rechner und dem Messsystem. Der VME Bus wird für der Fällungsanlage verwendet, um spätere Erweiterungen des Systems problemlos zu ermöglichen.

Die im VME Bus eingesetzte Prozessorkarte ist mit dem Echtzeitbetriebssystem VxWorks ausgestattet, wodurch eine quasi-simultane Steuerung möglich ist. Die Programmierung erfolgte in C. Die Clientsoftware zur Aufzeichnung und Steuerung der Reaktion ist in Java programmiert und wird von einem Personal Computer bedient. Die Programmiersprache Java ermöglicht eine Plattform unabhängige Verwendung des Messprogramms von beliebigen Rechnern über das Intra- oder Internet.

Um eine hohe Regelgenauigkeit der Pumpe zu erreichen, wurde ein PID-Regler (Proportional Integral Differential – Regler) verwendet. Bei einem PID-Regler handelt es sich um einen stetigen Regler, der die Aufgabe hat, die Regelgröße und die Führungsgröße zu vergleichen und abhängig von der Regelabweichung proportional die Stellgröße zu beeinflussen (Heyne, 1999). Bei der Regelaufgabe der pH-Wert Regelung entspricht die Regelgröße dem aktuellen pH-Wert der Lösung und die Führungsgröße dem Soll-pH-Wert. Die Regelgröße wird laufend erfasst und mit der Führungsgröße verglichen, daraus folgt die Regeldifferenz. Ist die Differenz ungleich Null wird ein entsprechender Befehl, die Stellgröße, gegeben (Busch, 1995). Im Fall der pH-Regelung ist die Stellgröße das Spannungssignal an die Pumpe. Ein PID-Regler besteht aus drei unterschiedlichen Übertragungsanteilen. Der Proportionalteil bewirkt eine proportionale Änderung des Eingangssignals auf das Ausgangssignal. Beim Integralteil ist die Geschwindigkeit der Ausgangsgrößenänderung proportional zur integralen Änderung der Eingangsgröße. Der Differentialteil dient zur Regelung schneller Störungen. Beim Differentialteil ist die Ausgangsgröße proportional zur zeitlichen Ableitung der Eingangsgröße. Die Kombination dieser drei Anteile führt in Summe zu einer hohen Regelgenauigkeit. Zur Regelung der Pumpe wurde ein PID-Regler in die Software des Prozessrechners implementiert. Die Abtastrate für den PID-Regler beträgt 15 ms. Die Einregelung des Soll-pH-Wertes ist mit einer Genauigkeit von 0,1 pH nach einer Minute erreicht (siehe Abb. 5.4).

Zwischen pH-Meter Ausgang und dem Eingang der AD-Wandlerkarte ist ein Trennverstärker geschaltet, um das Ausgangsspannungssignal der pH-Elektrode zu verstärken und galvanisch von den restlichen Messsignalen zu trennen. Bei den meisten Präparationen wurde eine Verstärkung von 50 gewählt, da pH-Wert Änderungen unterhalb von zwei pH-Einheiten während der Präpara-

tion zu erwarten waren.

Die Umrechnung des von der pH-Elektrode gelieferte Spannungssignal in den entsprechenden pH-Wert erfolgt mittels einer Zweipunktkalibration, die vor jeder Präparation vorgenommen wird. Zwei Standardpufferlösungen werden auf die Präparationstemperatur erhitzt und die pH-Elektrode eingetaucht. Der gemessene Spannungswert und der dazugehörige pH-Wert werden in das Messprogramm eingegeben und das Programm berechnet den pH-Wert aus einer gemessenen Spannung nach:

$$pH = \left(U - U_1 \bullet \left(\frac{pH_2 - pH_1}{U_2 - U_1} \right) \right) + pH_1$$

mit: pH : Ausgabe-pH-Wert; U : eingelesener Spannungswert; U_1: Spannungswert Pufferlösung 1; pH_1: pH-Wert Pufferlösung 1; U_2: Spannungswert Pufferlösung 2; pH_2: pH-Wert Pufferlösung 1

So kann der pH-Wert direkt aus der Messsoftware ausgelesen werden.

Die gelieferten Spannungswerte von Leitfähigkeit und Temperatur werden direkt als Spannungswerte ausgegeben. Zur Berechnung der Leitfähigkeit in mS/cm aus dem gemessenen Spannungswert wird dieser mit einem Faktor von 100 multipliziert. Die Temperatur in °C berechnete sich nach:

$T = 10{,}58 \bullet U + 12$ mit T : Temperatur in °C; U : ausgelesenes Spannungssignal

Die gemessenen Parameter werden im ASCII-Format gespeichert und können so mit einer beliebigen Auswertesoftware graphisch dargestellt und ausgewertet werden. Als Beispiel wird in Abb. 5.4 und Abb. 5.5 der pH-, Temperatur- und Leitfähigkeitsverlauf während einer Präparation nach der constant pH Methode einer Probe der Cu/Zn Zusammensetzung von 30/70 dargestellt.

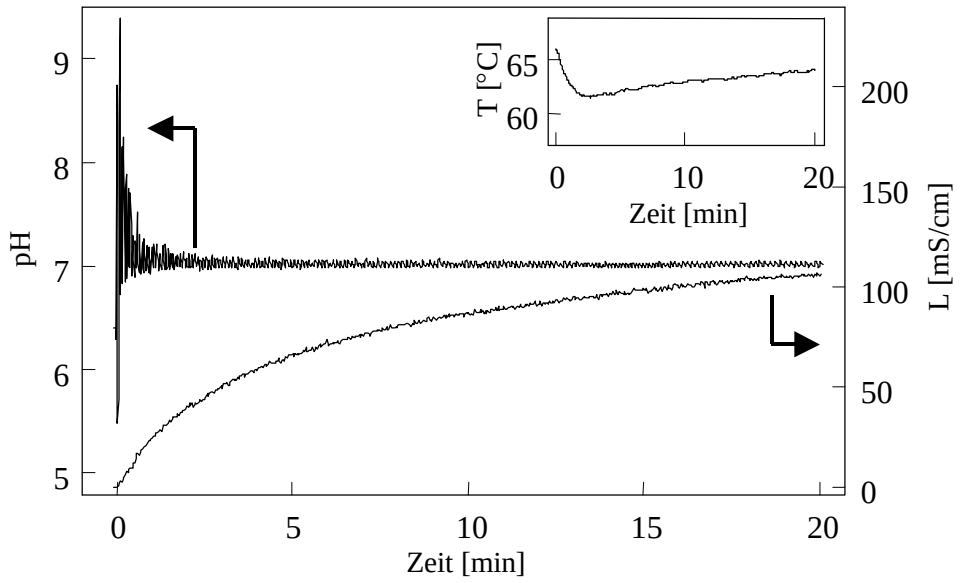


Abb. 5.4: Datenaufzeichnung während der Fällung einer Probe der Cu/Zn Zusammensetzung 30/70 präpariert nach der constant pH Methode.

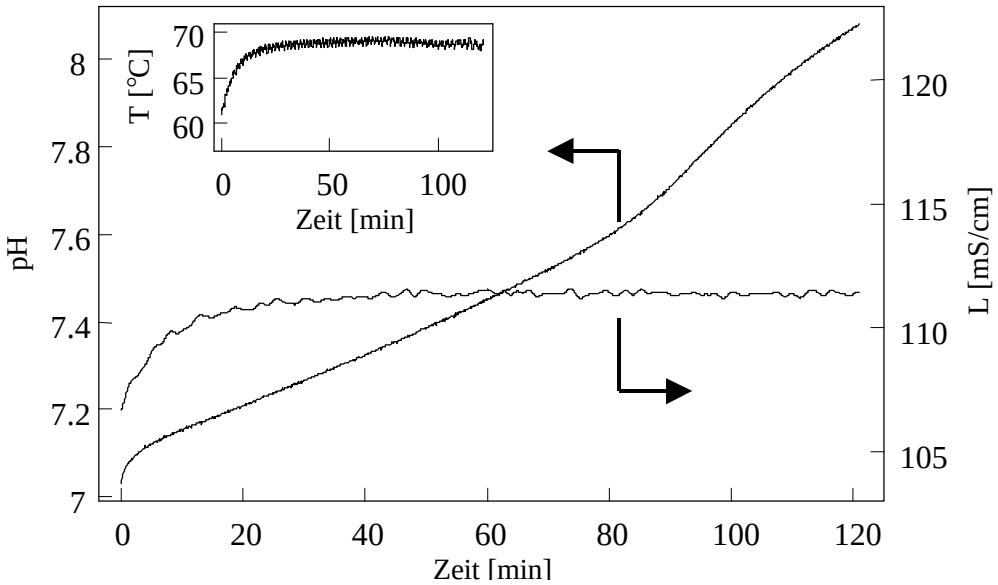


Abb. 5.5: Datenaufzeichnung während der Alterung einer Probe der Cu/Zn Zusammensetzung 30/70 präpariert nach der constant pH Methode.

5.3 Präparationsvorschrift

Zwei Probenreihen wurden nach der constant pH und der decreasing pH Methode gefällt. Die molaren Kupfer/Zink Verhältnisse wurden von 0/100 bis 100/0 in 10 mol% Schritten variiert. Innerhalb dieser Serien wurden alle Präparationsparameter (Ausgangskonzentrationen der Edukte, Fällungstemperatur, Alterungstemperatur und –dauer, Waschen und Trocknen) konstant gehalten. Da der Fällungsaufbau für die constant pH Methode im Vergleich zur decreasing pH Methode um einen Faktor 30 vergrößert wurde, wurden Metallquellen unterschiedlicher Reinheit verwendet. Für die decreasing pH Methode wurden Chemikalien hoher Reinheit (99,99%) der Firma Aldrich und für die constant pH Methode Chemikalien der Firma Süd-Chemie AG technischer Reinheit

verwendet. Die Ausgangssubstanzen hoher Reinheit wurden als ihre entsprechenden Nitrate eingesetzt, wohingegen die Edukte der Firma Süd-Chemie AG vor der Präparation in konzentrierter Salpetersäure gelöst wurden.

Zur Präparation der constant pH Proben wurde in einem 2 l doppelwandiger Glasreaktor 400 ml bidestilliertes Wasser vorgelegt. 500 ml der Metallnitratlösung wurde mit einer Geschwindigkeit von 25 ml/min zugegeben und mittels der Variation der Zugabegeschwindigkeit einer 1.2 molaren Natriumkarbonatlösung wurde der pH-Wert konstant bei 7 pH-Einheiten gehalten (Steuerung über Software PID Regler).

Bei der decreasing pH Methode betrug die eingesetzte Metallnitratmenge 10ml, es wurden 20ml Natriumkarbonatlösung ohne Kontrolle der Zugabegeschwindigkeit zugefügt.

folgende weitere Präparationsbedingungen wurden verwendet:

- Ausgangskonzentrationen der Metallnitratlösungen: 1M,
  der Natriumkarbonatlösungen: 1.2M
- Erhitzen der Nitratlösung auf ca. 70°C vor Zugabe in den Reaktor
- Zugabegeschwindigkeit der Nitratlösung: 25ml/min
- Alterungsdauer: 2h bei 65°C
- sechsmaliges Waschen des Niederschlags mit bidestillierten Wasser bei RT
- Trocknen: 20h bei 120°C
- Kalzinieren: 3h bei 330°C mit einer Heizrate von 5°C/min

6 Untersuchungen ausgewählter Präparationsparameter

6.1 Einleitung

Jeder Einzelschritt der Präparation der Cu-Zn-Hydroxykarbonate wie z.B. Reihenfolge der Zugabe der eingesetzten Lösungen, Altern des Präzipitats in der Mutterlauge, Waschen des Niederschlags und die anschließende Kalzinierung beeinflusst die Eigenschaften der Cu-ZnO-Katalysatoren aus Cu-Zn-Hydroxykarbonaten. Die Phasenzusammensetzungen der Präkursoren sowie deren mikrostrukturellen Eigenschaften ergeben sich aus den Präparationsbedingungen. Die Präparationsbedingungen von Kupfer-Zink-Hydroxykarbonaten wurden bereits vereinzelt untersucht. Erste Untersuchungen an dem System sind schon seit den 20iger Jahren des 20. Jahrhunderts bekannt (Frolich et al., 1929). Ein direkter Vergleich der unterschiedlichen Ergebnisse ist im Normalfall allerdings nicht möglich. Die Cu-Zn-Hydroxykarbonate wurden mit unterschiedlichen Fällungsreagenzien, unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen oder auch verschiedene Fällungsmethoden hergestellt. Des weiteren fehlen bei zahlreichen Beschreibungen detaillierte Angaben über jeden einzelnen Schritt. Besonders wird nicht auf die durchgeführte Waschprozedur eingegangen. Die Bedeutung dieses Schrittes sollte aber nicht vernachlässigt werden, wie diese Arbeit zeigen wird.

Ein Problem bei der Beurteilung der unterschiedlichen Präparationsmethoden in der Literatur ist die nicht eindeutige Begriffsbestimmung derselben. Eine Definition, der in dieser Arbeit verwendeten Präparationsmethoden wurde schon in Kapitel 5.1 vorgenommen. Die dort eingeführten Begriffe werden im folgenden auch auf die in der Literatur beschriebenen Methoden angewendet. Nach der in dieser Arbeit verwendeten Definition, handelt es sich bei der constant pH Methode um eine simultane Zugabe der beiden Ausgangslösungen in ein vorgelegtes Volumen von bidest. Wasser, wobei die Zugabegeschwindigkeit der Sodalösung zur Beibehaltung des pH-Wertes von 7 mittels eines PID-Reglers gesteuert wird. Porta et al. (Porta et al., 1991) (Porta et al., 1988b) dagegen verwenden den Begriff der constant pH Methode für eine Fällung, die nicht der von uns verwendeten Definition des Begriffes entspricht. Die von ihnen verwendete Methode entspricht einer nach der decreasing pH Methode durchgeführten Fällung, wobei der $NaHCO_3$ Lösung die Cu-Zn-Nitratlösung in „angemessenen Portionen“ zur Konstanthaltung des pH-Werts von 8 zugegeben wurde. Diese unterschiedlichen Definitionen erschweren den Vergleich der Ergebnisse aus der Literatur, insbesondere da die Autoren nicht immer die verwendete Methode genau benennen bzw. die genannte Methode nicht genau definieren.

Die mittels XRD und IR detektierten Phasen, bei den nach der Fällung entstandenen Hydroxykarbonaten sind: Malachit, Rosasit, Hydrozinkit, Aurichalcit, Gerhardtit und Georgeit. Tenorit wird nur von Joyner et al. (Joyner et al., 1991) beobachtet. Bei Georgeit handelt es sich um ein röntgenamorphes Cu-Zn-Hydroxykarbonat, welches anhand von Karbonatschwingungen mittels IR-Spektroskopie identifiziert werden kann (Pollard et al., 1992) (Pollard et al., 1991). Die gefundenen Phasen werden durch das eingesetzte Cu/Zn Verhältnis bestimmt. Im kupferreichen Pro-

ben wird hauptsächlich Malachit und Rosasit bzw. zinkreiches Malachit, und von Hermann et al., Himmelfarb et al. und Joyner et al. (Hermann et al., 1979) (Himelfarb et al., 1985) (Joyner et al., 1991) auch Gerhardtit gefunden. Hydrozinkit, kupferhaltiges Hydrozinkit und Aurichalcit wird in zinkreichen Proben gefunden. Die kristallographische Beschreibung der Hydroxykarbonate wurde bereits im Kapitel 3 vorgenommen, die Gerhardtitstruktur wurde in Kapitel 4.3 beschrieben. Auf Georgeit wird im Kapitel 6.3 eingegangen. Verschiedene Autoren stellen anhand von Reflexen im XRD oder durch thermoanalytische Untersuchungen unterschiedliche Phasendiagramme der in den gefällten Vorläufern enthaltenen kristallinen Phasen auf (Fujita et al., 1998) (Millar et al., 1998). Auch werden unterschiedliche Phasendiagramme mit verschiedenen Fällungsgeschwindigkeiten erhalten (Shen et al., 1997). Die Unterschiede der Phasendiagramme, der Literatur belegen dass diese nicht nur eine Funktion des Cu/Zn Verhältnisses sind, sondern auch die Präparation das Phasendiagramm beeinflusst. Die Einflüsse der Präkursorphasen auf die Aktivität des Katalysators werden kontrovers diskutiert. Waller et al. (Waller et al., 1989) halten Aurichalcit für eine unerwünschte Phase bezüglich der Aktivität in der Methanolsynthese, wohingegen Fujita et al. (Fujita et al., 2001) das Vorhandensein von Aurichalcit als notwendig erachten, um kleine Kupferkristallite bei gut gewählten Kalzinierungsbedingungen zu erhalten, die eine hohe Aktivität des Katalysator zur Folge haben.

Einen weiteren wichtigen Einfluss auf die entstehenden Cu-Zn-Hydroxykarbonate kommt dem Alterungsschritt während der Präparation zu. Erneut kommen bei Untersuchungen zu diesem Präparationsschritt verschiedene Autoren zu unterschiedlichen Ergebnissen. Waller et al. (Waller et al., 1989) beobachten bei fortschreitender Alterung eine Abnahme des Aurichalcitgehaltes mit gleichzeitiger Verbreiterung der Malachitreflexe in den Diffraktogrammen der Hydroxykarbonate. Fujita et al. (Fujita et al., 1995) bestätigen diese Ergebnisse. Joyner et al. (Joyner et al., 1991) beobachten dagegen Tenorit nach 30 Minuten Altern des Präzipitats in der Mutterlauge und bezeichnen diese Phase als aktiven Präkursor.

Auch der Einfluss der Alterungsdauer der in Lösung verbliebenen Präzipitate auf die erhaltenen Präkursorenphasen wird in der Literatur diskutiert (Waller et al., 1989) (Pollard et al., 1991) (Pollard et al., 1992) (Spencer, 2000) (Fujita et al., 1995). Alle Autoren beobachten einen Farbumschlag des Anfangspräzipitats von blau nach grün mit zunehmender Alterungsdauer, welcher auf strukturelle Veränderungen des Präzipitats schließen lässt. Bei hohen Kupferanteilen in den Präkursoren wird zu Beginn der Alterung Georgeite (amorphes Malachit) identifiziert. Bei zinkreichen Proben, wird noch als zusätzliche Phase Natriumzinkkarbonat beobachtet, die sich mit zunehmender Alterung in die Endprodukte Aurichalcit bzw. Hydrozinkit umwandelt. Trotz der zahlreichen Untersuchungen können die in der Literatur beschriebenen Ergebnisse meistens nicht miteinander verglichen werden, da unterschiedliche Ausgangskonzentrationen der Lösungen, unterschiedliche Fällungsmittel und Fällungsmethoden sowie unterschiedliche Aufarbeitungsschritte verwendet wurden. Deswegen sind die Ergebnisse verschiedener Autoren, in Bezug auf die Präpa-

rationsbedingungen für einen aktiveren Katalysator nur für die gewählten Präparationsbedingungen gültig.

Die Reaktionen während der Fällung, die von der gewählten Fällungsmethode sowie Temperatur abhängen, werden von den Autoren im Normalfall vernachlässigt. Es werden zwar die Einflüsse der unterschiedlichen Fällungsmethoden auf das Endprodukt erwähnt, aber die Ursachen für die erhaltenen Ergebnisse werden nicht weiter untersucht (Pan et al., 1988) und können daher auch nur mit Vorsicht verallgemeinert werden. Bisher ungeklärt ist immer noch, wieso bei einem konstanten pH-Wert von 7 eine höhere Aktivität der Katalysatoren erhalten wird.

Der Präparationsschritt Waschen des Filtrats wird von den meisten Autoren nicht explizit beschrieben, überwiegend wird die durchgeführte Waschprozedur, insbesondere die Anzahl der verwendeten Waschschritte nicht benannt. Die Waschung wird nur im Hinblick auf den Natriumgehalt im erhaltenen Präkursor erwähnt. Es ist bekannt (Sengupta et al., 1989), dass ein zu hoher Natriumgehalt im Präkursor die Aktivität des Katalysators negativ beeinflusst. Detaillierte Untersuchungen zu den Waschschritten in Hinblick auf deren Einfluss auf die strukturellen und mikrostrukturellen Änderungen der Hydroxykarbonate sind nicht bekannt. In der vorliegenden Arbeit wird im Kapitel 6.4 darauf näher eingegangen.

Die Trocknung der gefällten Hydroxykarbonate wird in der Literatur ebenfalls nicht detailliert beschrieben. Es gibt keine expliziten Untersuchungen zu diesem Thema.

Die nach der Fällung, Alterung, Waschung und Trocknung erhaltenen Cu-Zn-Hydroxykarbonate werden durch Kalzinierung in die entsprechenden Cu-Zn-Oxide überführt. Die gewählten Bedingungen und die „Vorgeschichte“, d.h. die Präparationsbedingungen der Hydroxykarbonate, sind ausschlaggebend für die Kristallitgrößen der entstehenden Metalloxide (Günter, 2001) (Fujita et al., 2001). Die Untersuchung der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten und kalzinierten Hydroxykarbonate wurde von M.M. Günter (Günter, 2001) vorgenommen. Der Einfluss der Kalzinierungsatmosphäre wurde in dieser Arbeit nur an ausgewählten Proben untersucht und können nur als Voruntersuchungen zur Kalzinierung betrachtet werden.

Wie oben ausgeführt, führen die nicht einheitlichen Präparationsbedingungen zu unterschiedlichen Informationen in Bezug auf deren Einflüsse und die daraus resultierenden Aktivitäten der Katalysatoren. Wenige Untersuchungen versuchen die Wirkungen (fast) aller Präparationsschritte zu verstehen. Die detailliertesten Darstellungen hierzu findet man bei Li et al. (Li et al., 1996b) und Fujita et al. (Fujita et al., 1995) (Fujita et al., 1998) (Fujita et al., 2001) (Shen et al., 1992) (Shen et al., 1997). Die unterschiedlichen Untersuchungsergebnisse in der Literatur machen es zwingend erforderlich, um den Einfluss eines Parameters zu untersuchen, die restlichen Parameter konstant zu halten. Nur so kann man zu einer Aussage über die Auswirkungen der verschiedenen Präparationsschritte kommen. In der vorliegenden Dissertation wurde der Versuch unternommen unter definierten Bedingungen die Präparation von Cu-Zn-Hydroxykarbonaten als Funktion der Präpa-

rationsparameter zu untersuchen.

6.2 Einfluss der Präparationsmethode bei unterschiedlichen Cu/Zn Zusammensetzungen

Die Vorstellung der Ergebnisse folgt der Reihenfolge der durchgeführten Präparationsschritte. Besonderen Schwerpunkt wurde dabei auf einen Vergleich zweier unterschiedlicher Präparationsmethoden gelegt. Es wurde zwei Probenreihen mit einer Variation des Cu/Zn-Gehaltes in 10 mol% Schritten (Cu/Zn: 0/100 – 100/0) hergestellt. Die erste Probenreihe wurde nach der decreasing pH Methode (siehe Kapitel 5.1) hergestellt. Die zweite Probenreihe wurde unter Konstanthaltung des pH-Wertes (constant pH Methode) präpariert. Die Benennung der Proben erfolgt entsprechend ihrem Cu/Zn Verhältnis mit vorgestellten Buchstaben zur Kennzeichnung der verwendeten Präparationsmethode. Dabei wird d für die decreasing pH und c für die constant pH Methode verwendet. Beispiel: c80/20 entspricht einer nach der constant pH Methode präparierten Probe mit einem Cu/Zn Verhältnis von 80/20.

6.2.1 Röntgenographische Untersuchungen

Eine Darstellung der Diffraktogramme der beiden Probenreihen, präpariert nach der decreasing pH und der constant pH Methode, wird in den Abbildungen und gezeigt. Zur Identifizierung der verschiedenen Phasen wurden die intensivsten Reflexe der einzelnen Phasen herangezogen. Aufgrund der Isomorphie von Malachit und Rosasit zeigen beide Kristallstrukturen Diffraktogramme mit fast identischen Reflexlagen und Intensitäten. Einzig der vermehrte Zinkeinbau in die Malachitstruktur kann zu einer Verschiebung des (-201) Reflexes bei 31,2 2Θ führen (Porta et al., 1988a). Die drei intensivsten nicht überlappenden Reflexe (110), (020) und (120) für die Malachit-/Rosasitstruktur liegen bei 11,97° 2Θ , 14,78° 2Θ und 17,55° 2Θ. Hydrozinkit und Aurichalcit sind anhand des starken (200) Reflexes bei 13,04° 2Θ von Malachit/Rosasit zu unterscheiden. Auch Hydrozinkit und Aurichalcit liefern aufgrund ihrer ähnlichen Struktur ein sehr ähnliches Pulverdiffraktogramm. Eine Unterscheidung zwischen diesen beiden Phasen ist anhand des starken (121) Aurichalcitreflex bei 34° 2Θ möglich. Der uneinheitliche Untergrund zusammen mit den beträchtlich verbreiterten, überlappenden Reflexen weisen auf eine geringe Kristallinität der Proben hin. Dadurch wird eine weiterführende Phasenanalyse mit Strukturverfeinerung verhindert.

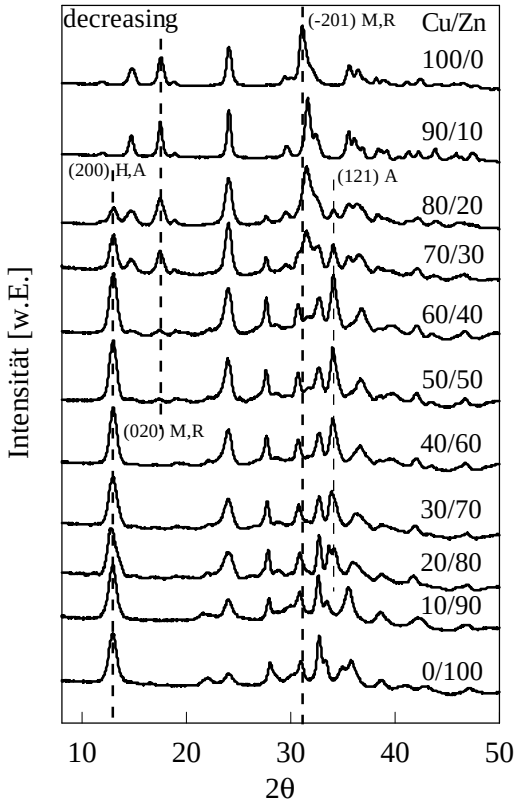


Abb. 6.1: Röntgenpulverdiffraktogramme von Kupfer-Zink-Hydroxykarbonaten präpariert nach der decreasing pH Methode; die Hauptreflexe der Phasen Malachit (M), Rosasit (R), Hydrozinkit (H) und Aurichalcit (A) sind gekennzeichnet. Die Diffraktogramme sind auf der Ordinate gegeneinander verschoben.

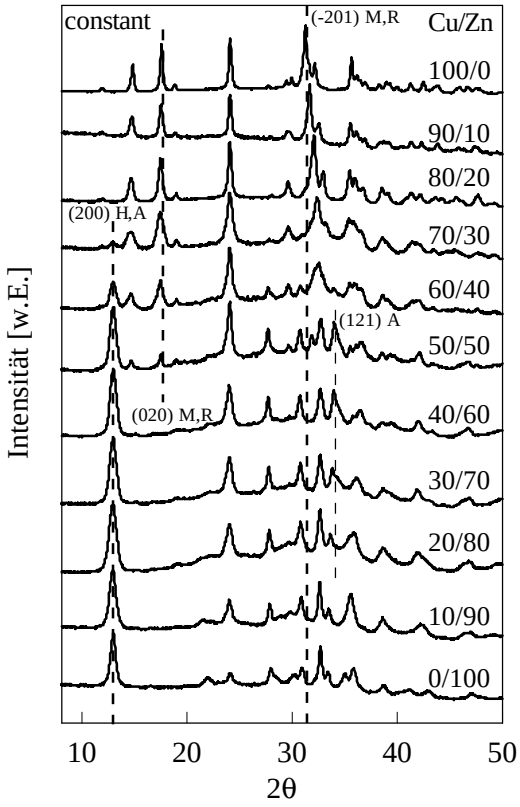


Abb. 6.2: Röntgenpulverdiffraktogramme von Kupfer-Zink-Hydroxykarbonaten präpariert nach der constant pH Methode; die Hauptreflexe der Phasen Malachit (M), Rosasit (R), Hydrozinkit (H) und Aurichalcit (A) sind gekennzeichnet. Die Diffraktogramme sind auf der Ordinate gegeneinander verschoben.

Beschreibung der beiden Probenreihen:

In den Diffraktogrammen der reinen Kupfer- bzw. Zinkprobe der decreasing pH Probenreihe sind nur Reflexe der zugehörigen Malachit- bzw. Hydrozinkitphasen vorhanden. Allerdings stimmen deren Reflexintensitäten und Reflexlagen im Detail nicht mit den Literaturdaten überein. Es werden keine Reflexe anderer Phasen beobachtet. Mit steigenden Kupfergehalt wird zusätzlich zu den Hydrozinkitreflexen der reinen Zinkprobe der Aurichalcitreflex (121) beobachtet. In der decreasing Probenreihe ist er ab einem Gehalt von 20 % Kupfer sichtbar und bleibt bis zu der d80/20 Probe erhalten. Der intensive Hydrozinkit-/Aurichalcitreflex (200) bei 13,4° 2Θ ist in der decreasing pH Probenreihe über einen Zusammensetzungsbereich von 0 % bis 80 % Kupfer zu beobachten. Für einen Kupfergehalt von 50 % bis 100 % sind die Malachit/Rosasitreflexe in den Diffraktogrammen der decreasing pH Probenreihe zu erkennen. Mit zunehmenden Kupfergehalt steigt die Intensität dieser Reflexe an, wobei gleichzeitig eine Abnahme der Intensität der Hydrozinkit-/Aurichalcitreflexe beobachtet wird. Die nach der decreasing pH Methode hergestellten Proben kristallisieren mit hohem Zinkgehalt in der Hydrozinkit- bzw. Aurichalcitstruktur wobei die kupferreichen Proben in der Malachit- bzw. Rosasitstruktur kristallisieren.

Dies wird auch für die nach der constant pH Methode präparierten Proben beobachtet. Die reinen Endpunkte der constant pH Probenreihe mit jeweils 100 % Kupfer bzw. 100 % Zink zeigen nur

Reflexe der Malachit- bzw. Hydrozinkitstruktur in den Diffraktogrammen. Auch hier stimmen die Reflexintensitäten und die –lagen nicht genau mit den Literaturdaten überein. Dies zeigt, dass die Präparation einen Einfluss auf die Kristallmorphologie der entstehenden Hydroxykarbonate hat. Ab einem Kupfergehalt von 30 % ist der (121) Aurichalcitreflex zu beobachten, der bis zu einer Zusammensetzung von 50/50 erhalten bleibt. Der (002) Hydrozinkit-/Aurichalcitreflex ist in den Diffraktogrammen der constant pH Proben bis zu einem Kupfer/Zink Verhältnis von 70/30 zu erkennen. Die Malachit-/Rosasitreflexe sind ab einem Kupfergehalt der constant pH Proben von 50 % zu beobachten.

Zusammenfassend zeigt sich, dass drei Phasenbereiche in den jeweiligen Probenreihen unterschieden werden können. Diese werden durch das Vorherrschen der entsprechenden kristallinen Phasen gekennzeichnet.

Bei hohen Kupfergehalten kommen ausschließlich die Phasen Malachit und Rosasit vor, wohingegen im zinkreichen Bereich bis zu einer Zusammensetzung von 50 % Zink/ 50 % Kupfer Hydrozinkit und Aurichalcit auftreten. Zwischen diesen beiden Bereichen findet ein kontinuierlicher Übergang zu einem Mischbereich mit Aurichalcit und Rosasit statt. In beiden Probenreihen beginnt der Mischbereich der Phasen ab einem Kupfer/Zink Verhältnis von 50/50. In der decreasing pH Probenserie besteht der Mischbereich bis zu einer Probenzusammensetzung von 80/20, wohingegen in der constant pH Serie in der Probe c80/20 kein Hydrozinkit bzw. Aurichalcit in den Diffraktogrammen nachzuweisen ist (siehe Abb. 6.3).

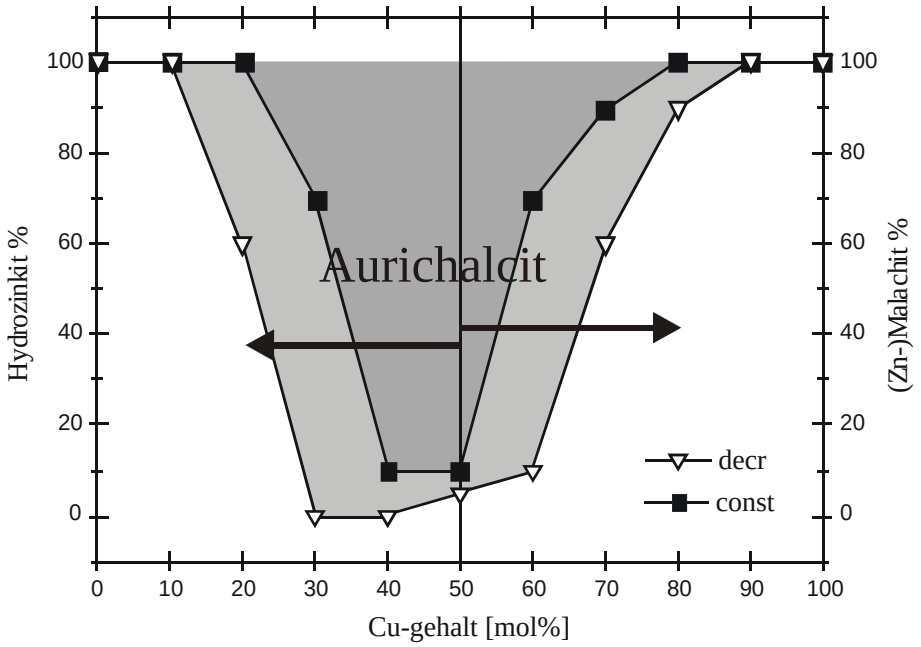


Abb. 6.3: Strukturelle Zusammensetzungen der decreasing pH und constant pH Probenserie in Abhängigkeit vom Kupfergehalt.

Die breiten, überlappenden Reflexe in den Diffraktogrammen bei allen Proben deuten auf eine

geringe Kristallinität der Proben hin. Um dennoch Informationen über den strukturellen Einfluss der Elementarzusammensetzung zu erhalten, wurden die Reflexintensitäten ausgewertet. Die Zusammensetzung der unterschiedlich präparierten Hydroxykarbonate als Funktion des Kupfergehaltes der Proben ist in Abb. 6.3 dargestellt. Es muss jedoch betont werden, dass es sich hierbei nur um eine grobe Abschätzung handelt.

Eine Unterscheidung zwischen Hydrozinkit und Aurichalcit wurden anhand des intensiven (121) Reflexes von Aurichalcit bei 34° 2Θ durchgeführt. Aurichalcit wird in der decreasing pH Probenserie ab einem Cu/Zn Verhältnis von 20/80 und in der constant pH Probenserie ab einem Verhältnis von 30/70 gefunden. Mit steigenden Kupfergehalt stellt es die Hauptkomponente in der decreasing pH Probenreihe dar, wohingegen bei der constant pH Probenreihe noch beträchtliche Mengen an Hydrozinkit gefunden werden. Selbst in der c50/50 Probe ist Hydrozinkit noch mit einem Anteil von ca. 10% vorhanden.

In beiden Probenreihen ist ein erhöhter Untergrund der Röntgendiffraktogramme zu beobachten. In der constant pH Probenserie ist er in einem Zusammensetzungsbereich von 20/80 bis 60/40 mit einem breiten Maximum um 33° 2Θ (d=2,7 Å) verstärkt ausgeprägt, was in der decreasing pH Probenserie nicht erkennbar ist.

Generell lässt sich feststellen, dass die constant pH Proben Diffraktogramme mit schmaleren Reflexprofilen zeigen. Dies deutet auf größere oder weniger verzerrte Kristallite hin. Eine Bestimmung der Kristallitgrößen mit der Debye-Scherrer Formel liefert für die drei nicht überlappenden Rosasitreflexe (020), (120) und (220) eine Abnahme der Kristallitgröße von ca. 350 (50) Å auf 110 (10) Å mit ansteigenden Zinkanteil bei den Proben c100/0 bis c70/30 der constant pH Serie. Wohingegen bei der decreasing pH Probenreihe nur eine schwache Abnahme von 125 (10) Å auf 110 (10) Å für die entsprechenden Zusammensetzungen gefunden wird. Im Gegensatz dazu werden nur geringe Veränderungen der Reflexbreite des (200) Aurichalcitreflexes innerhalb der beiden Serien beobachtet. Die aus den Peakbreiten bestimmten Kristallitgrößen sind 120 (10) Å für die constant pH Serie und 100 (10) Å für die decreasing pH Serie.

Nicht nur die Peakbreiten bei Proben gleicher Zusammensetzung in den zwei Probenreihen unterscheiden sich voneinander; auch die Reflexlagen unterscheiden sich bei einigen Zusammensetzungen. Mit ansteigenden Zinkgehalt ist von der 100/0 Zusammensetzung ausgehend eine Verschiebung der Rosasitreflexe zu beobachten. Am auffälligsten erfolgt dies für den (-201) Reflex um 31,2° 2Θ der zu höheren Winkeln verschoben wird. In der constant pH Probenserie wird eine kontinuierliche Verschiebung von 31,3° 2Θ zu 32,40° 2Θ gefunden. Bei den decreasing pH Proben ist diese Verschiebung nur für d90/10 Probe zu beobachten, für die folgenden Proben wird keine Verschiebung beobachtet. Die Diffraktogramme zinkreicher Proben beider Probenreihen zeigen eine Verschiebung des (200) Hydrozinkitreflexes mit steigenden Kupfergehalt zu kleineren d-Werten hin. Eine Abnahme von 2,68 Å in der reine Zinkprobe auf 2,65 Å bei einem Cu/Zn

Verhältnis von 30/70 ist zu beobachten. Gleichzeitig verschiebt sich der (121) Aurichalcitreflex schwach zu höheren d-Werten.

Diskussion und Zusammenfassung

Der erhöhte Untergrund in den Diffraktogrammen weist auf einen erheblichen Anteil von schlecht kristallisiertem oder nanokristallinem Material hin. Die im allgemeinen geringe Kristallinität führt zu einem Überlappen der Reflexe, die am stärksten bei den Proben der decreasing pH Reihe beobachtet werden.

Im Detail zeigen die Röntgenprofile beider Probenreihen deutliche Abweichungen in den beobachteten Reflexintensitäten und den Reflexpositionen untereinander sowie von den Literaturdaten bzw. den entsprechenden Einkristalldaten. Dies weist auf eine nicht-stöchiometrische Zusammensetzung oder inhomogene chemische Zusammensetzung hin. Diese könnten durch unterschiedliche Substitutionsgrade entstanden sein.

Hiefür sprechen auch die schon oben beschriebenen Verschiebungen der Reflexlagen bei Rosasitreflexen und den Hydrozinkitreflex. Der (-201) Rosasitreflex verschiebt sich mit steigenden Zinkgehalt für die constant pH Proben zu niedrigeren d-Werten. Für die decreasing pH Proben wird der Reflex nur für die 90/10 Zusammensetzung verschoben, mit steigenden Zinkgehalt findet jedoch keine Verschiebung mehr statt. Porta et al. (Porta et al., 1988a) korrelieren diese Verschiebung mit dem Zinkeinbau in das Malachitgitter. Ein Vergleich der von Porta et al. erhaltenen Werte mit denen der in dieser Arbeit präparierten beiden Probenreihen ist in Abb. 6.4 dargestellt.

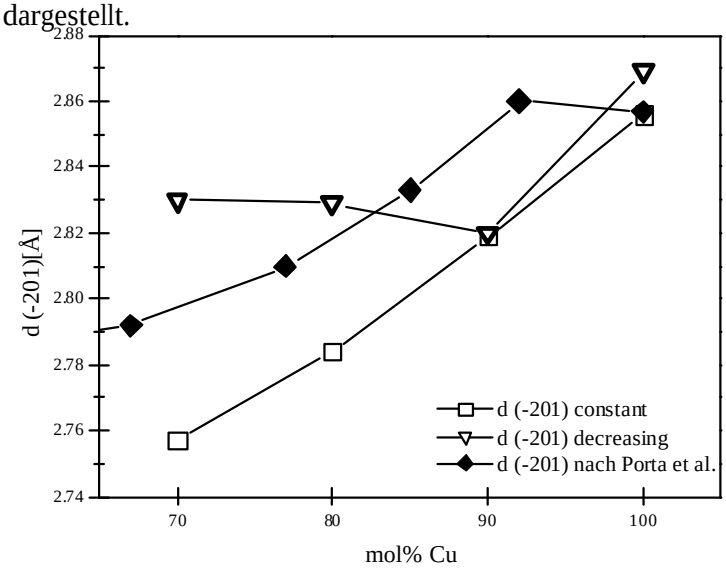


Abb. 6.4: Verschiebung des (-201) Rosasitreflexes in Abhängigkeit vom Kupfergehalt in kupferreichen Proben der constant pH und decreasing pH Probenserie und Vergleich mit Literaturdaten aus Porta et al. (Porta et al., 1988a).

Es ist zu erkennen, dass die Proben der constant pH Probenreihe den Proben von Porta et al. bezüglich der Abnahme des d-Wertes gut entsprechen. Die unterschiedlichen d-Werte der Proben von Porta et al. im Vergleich zu den in dieser Arbeit präparierten Proben, ist vermutlich eine Folge

der verwendeten Präparationsmethode. Die Proben wurden mit einer von Porta et al. als constant pH Methode bezeichneten Methode bei pH 8 mit $NaHCO_3$ gefällt. Trotz der verschiedenen Fällungs-pH-Werte und Fällungsreagenzien, zeigen beide Probenreihe eine Verschiebung des Reflexes zu höheren d-Werten. Wenn man die von Porta et al. gegebenen d-Werte mit dem Substitutionsgrad an Zink in den Proben vergleicht und auf die decreasing pH Probenreihe extrapoliert, kommt man zu dem Schluss, dass die d80/20 und d70/30 Proben einem Cu/Zn Verhältnis von 85/15 entsprechen. Dieses könnte den erhöhten Aurichalcitgehalt in den kupferreichen decreasing pH Proben erklären.

Auch beim (002) Hydrozinkitreflex tritt eine Verschiebung in der Peakposition auf. Eine mögliche Erklärung für die oben beschriebene Abnahme des d-Wertes, also des Netzebenenabstandes, geht davon aus, dass eine veränderte kationische Zusammensetzung eine Verkürzung der leicht längeren axialen Bindungen (2,123 Å verglichen mit 2,105 Å bei den äquatorialen Bindungen) der oktaedrischen Zn-Plätze durch den Einbau von Kupfer verursacht wird. Ähnliche Kupferplätze im Aurichalcit haben deutlich kürzere axiale Bindungen (1,936 Å und 2,033 Å) als äquatoriale (2,134 Å und 2,242 Å) Abstände (Ghose, 1964). Die nahezu gleich große Verschiebung innerhalb der beiden Serien deutet auf einen gleichen Substitutionsgrad von Kupfer im Hydrozinkitgitter hin. Die gleichzeitige Verschiebung des (121)Aurichalcitreflexes bis zum Überlappen mit dem (002) Hydrozinkitreflex könnte durch eine Substitution von Zink in Aurichalcit verursacht werden.

Die Abschätzung der Phasenanteile anhand der Reflexintensitäten (dargestellt in Abb. 6.3) zeigt deutlich die Ausweitung des Mischbereichs von Rosasite und Aurichalcit für die decreasing pH Probenreihe bis zur Cu/Zn Zusammensetzung von 80/20. Die constant pH Probenserie zeigt diesen Mischbereich nur bis zu einer Zusammensetzung von 70/30. Weiterhin findet man in der letzteren Probenreihe bei niedrigeren Kupfergehalten einen höheren Rosasitanteil als bei der decreasing Reihe. Fujita et al. (Fujita et al., 1995) und Millar et al. (Millar et al., 1998) haben bereits Zusammensetzungsdiagramme der gefällten binären Kupfer-Zink-Hydroxykarbonate aufgestellt. Ein Vergleich dieser Diagramme mit dem von in dieser Arbeit aufgestellten ist in Abb. 6.5 dargestellt.

Beide Autorengruppen verwenden als Fällungsreagenz $NaHCO_3$, wohingegen bei der Präparation der beiden Probenreihen dieser Arbeit mit Na_2CO_3 gefällt wurde. Millar et al. finden bei einer nach der increasing pH Methode präparierten Probenreihe bei einer Cu/Zn Zusammensetzung von 40/60 einphasiges Aurichalcit. Bei höheren Zinkgehalten beobachten sie einen Bereich, der aus einer Mischung von kupferhaltigen Hydrozinkit und Aurichalcit besteht. Bei höheren Kupfergehalten wird eine Mischung von zinkhaltigen Malachit/Rosasit und Aurichalcit gefunden. Der Beginn des Mischbereichs von Aurichalcit und Rosasit ist bei den von Millar et al. präparierten Proben bei einem Kupfergehalt von 40 %. Die in dieser Arbeit präparierten decrasing pH Proben

d30/70, d60/40 und d70/30 weisen einen niedrigeren Hydrozinkit bzw. Rosasitgehalt auf als die entsprechenden von Millar et al. präparierten Proben. Eine bessere Übereinstimmung findet sich beim Vergleich der von Millar et al. präparierten Probenserie mit der in dieser Arbeit präparierten constant pH Probenserie. Bis auf die c60/40 Probe liegen die bestimmten Gehalte an den Kristallphasen in guter Übereinstimmung.

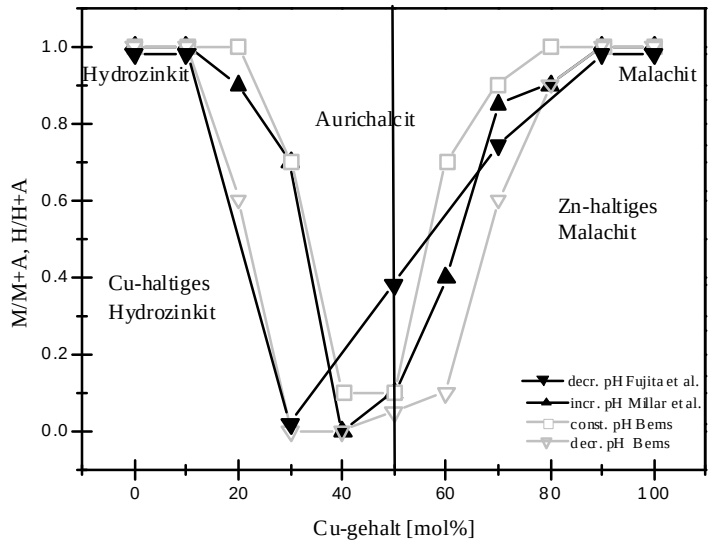


Abb. 6.5: Vergleich der von Fujia et al. und Millar et al. bestimmten Zusammensetzungsdiagramme mit dem in dieser Arbeit aufgestelltem Diagramm. Daten entnommen aus (Fujita et al., 1995) (Millar et al., 1998).

Fujita et al. haben eine Probenreihe binärer Kupfer-Zink-Hydrokarbonate nach der decreasing pH Methode präpariert. Die Zugabegeschwindigkeit der Metalllösung betrug 2,5 ml/min, was einem Zehntel der Zugabegeschwindigkeit, der in diese Arbeit gewählten Geschwindigkeit entspricht. Bei ihnen verschiebt sich der Beginn des Mischbereichs von zinkhaltigen Malachit/Malachit und Aurichalcit zu einer Cu/Zn Zusammensetzung von 30/70. Die Gehalte an Hydrozinkit/Aurichalcit in den zinkreichen Proben entspricht denen der nach der decreasing pH Methode präparierten Proben dieser Arbeit. Bei den kupferreichen Proben ist diese Übereinstimmung, bis auf die 90/10 und 100/0 Zusammensetzung, nicht mehr zu beobachten.

Der Vergleich der Phasendiagramme zeigt, dass die entstehenden Kristallphasen nicht nur eine Funktion der Cu/Zn Zusammensetzung, sondern auch der gewählten Präparationsbedingungen sind. Leider nennen Millar et al. nicht die genauen Präparationsbedingen, es werden keine Angaben zu der Konzentration der $NaHCO_3$-Lösung noch zu der Zugabegeschwindigkeit gemacht. Ein Einfluss ist dem gewählten Fällungsreagenz zuzuschreiben. Durch das Fällungsreagenz wird der Anfangs-pH-Wert der Fällung gesteuert. Bei einer $NaHCO_3$-Lösung liegt ein pH-Wert von 8 vor, wogegen eine Na_2CO_3 einen pH-Wert von 11 besitzt. Einen zusätzlichen Einfluss übt die gewählte Ausgangskonzentration des Fällungsreagenzes aus. Wie Fujita et al. (Fujita et al., 1998) zeigen, verändern sich mit Variation der Konzentration die Anteile der vorhandenen Kristallphasen. Zusätzlich übt die Zugabegeschwindigkeit der Lösungen einen Einfluss aus (Fujita et al., 1998) (Shen et al., 1992). Über die durchgeführte Präparationsmethode wird der pH-Verlauf wäh-

rend der Fällung gesteuert, was einen entscheidende Wirkung auf die entstehenden Hydroxykarbonate hat, wie die verschiedenen Diagramme zeigen.

Die Ausbildung der unterschiedlichen Phasen als Funktion der Cu/Zn Zusammensetzung und der Präparationsmethode zeigt deutlich, dass die Bildung der Hydroxykarbonate vorwiegend kinetisch gesteuert ist. Anders könnte man nicht den starken Einfluss der Konzentration der Edukte sowie der Präparationsmethode erklären. Auch die Kristallinität der entstehenden Hydroxykarbonate wird beeinflusst. Welche der entstehenden Phasen für die Ausbildung der katalytisch aktiven Phase verantwortlich sind, wird immer noch kontrovers diskutiert. Durch die gewählte Präparationsmethode kann die Entstehung bestimmter Hydroxykarbonate favorisiert werden. Allerdings ist dazu eine genaue Kenntnis der Präparationsbedingungen, die zur Entstehung dieser Phasen führt, notwendig.

6.2.2 Infrarot spektroskopische Untersuchungen

Ergebnisse

In den Spektren der Cu-Zn-Hydroxykarbonate sind verschiedene Karbonatbanden zu beobachten. Durch die unterschiedliche Koordination der Karbonatmoleküle im Kristallgitter der verschieden Strukturen kann eine Symmetrieerniedrigung auftreten. Die Strukturen der Cu-Zn-Hydroxykarbonate wurde bereits im Kap. 6.2.1 beschrieben. Im Folgenden wird noch einmal kurz auf die unterschiedliche Koordination der Karbonate eingegangen. Die Karbonatumgebung im Malachitgitter und ihre Auswirkungen auf das beobachtete Absorptionsverhalten wurde bereits in Kap. 4.3.2 beschrieben. Deswegen beschränkt sich die folgende Beschreibung auf die Aurichalcitstruktur. In Abb. 6.6 sind Ausschnitte der Karbonatumgebungen der Aurichalcitstruktur dargestellt.

a) b)

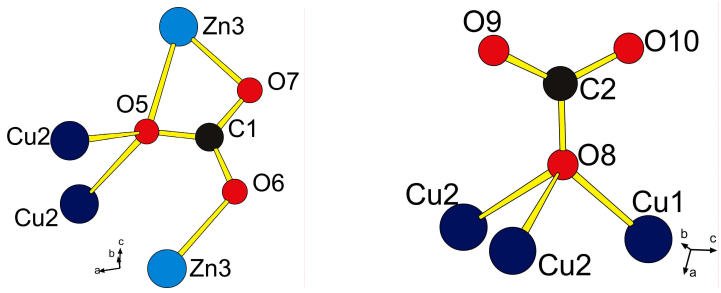


Abb. 6.6: Darstellung der zwei unterschiedlichen Karbonatumgebungen in der Aurichalcit Struktur.

Zur Beschreibung der auftretenden Schwingungen sind in Abb. 6.7 IR-Spektren zweier Proben der decreasing pH Reihe und Spektren von natürlich vorkommenden Aurichalcit und Malachit gegenübergestellt.

In einem Wellenzahlbereich von 1700-1260 cm^{-1} werden zwei breite Banden für alle dargestellten Spektren beobachtet. Für die Aurichalcit Referenzprobe und die d40/60 spaltet jede von diesen

noch einmal auf, so dass insgesamt vier Banden detektiert werden können. Schwingungen in diesem Wellenzahlbereich können einer C-O Streckschwingung zugeordnet werden. Es kann eine Symmetrieerniedrigung der D_{3h} Symmetrie durch Koordination des Moleküls zu C_{2v} oder auch zu C_s für eine einzähnige Koordination erfolgen (Palmer et al., 1983). Die asymmetrische Streckschwingung des Karbonats ist zweifach entartet, und kann in zwei Schwingungen aufspalten, wenn das Karbonation co-koordiniert ist. In der Aurichalcit- und in der Malachitstruktur verbrückt ein Sauerstoffatom zwei Metallatome, wodurch die Symmetrieerniedrigung zu erklären ist. Die nochmalige Aufspaltung für die Aurichalcit enthaltenden Proben, könnte durch den strukturellen Unterschied erklärt werden, dass im Aurichalcit ein Sauerstoffatom an drei Metallatome gebunden ist (Abb. 6.6) und in der Malachitstruktur nur an zwei Metallatome (Huang et al., 1960). Die beobachtete Aufspaltung ist für die d40/60 Probe viel deutlicher ausgeprägt als für die reine Aurichalcit Probe. In der Literatur (Braithwaite, 1963) abgebildete Aurichalcit Spektren weisen jedoch auch diese Aufspaltung auf. Gleichzeitig wird mit dieser Aufspaltung eine Bande bei 1200 cm^{-1} Wellenzahlen beobachtet. Hierbei handelt es sich um eine Metall-OH Biegeschwingung (Nakamoto, 1963).

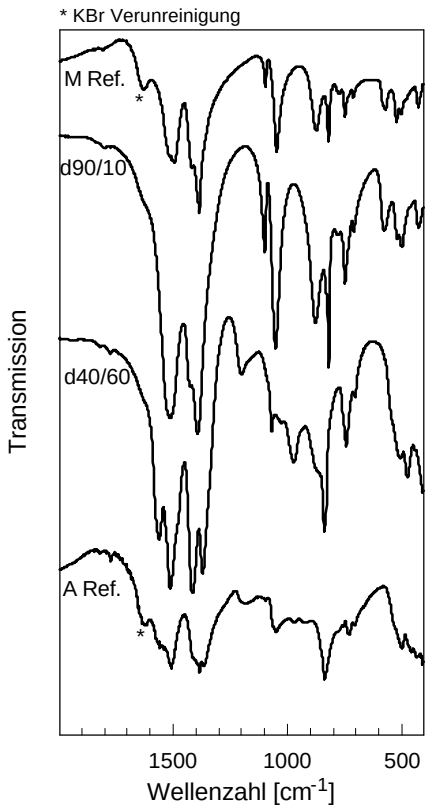


Abb. 6.7: Vergleich der IR-Spektren von natürlich vorkommenden Malachit (M Ref.) und Aurichalcit (A Ref.) mit präparierten Proben d40/60 und d90/10.

Bei der reinen Malachit Probe und der d90/10 Probe werden zwei scharfe Banden bei 1050 und 1100 cm^{-1} beobachtet. Dieses ist der Absorptionsbereich der asymmetrischen Streckschwingung des freien Karbonations, die IR inaktiv ist. Durch Symmetrieerniedrigung kann diese Schwingung IR aktiv werden und aufspalten. Diese Aufspaltung wird nicht nur in Malachit beobachtet, son-

dern auch in Hydrogenkarbonaten (Gatehouse et al., 1958).

Zusammenfassend ist zu sagen, dass typische Banden im IR-Spektrum für die Aurichalcit Struktur die Aufspaltung der breiten Banden in einem Wellenzahlbereich von 1700-1260 cm^{-1} und die Bande bei 1200 cm^{-1} sind. Die Malachit Struktur kann an den Karbonatschwingungen bei 1105 cm^{-1} und 1050 cm^{-1} identifiziert werden.

Die Wellenzahlbereiche der IR-Spektren können prinzipiell in vier unterschiedliche Bereiche bezüglich der beobachteten Schwingungen eingeteilt werden. Im Wellenzahlbereich von 3700-3000cm^{-1} wird eine breite Absorptionsbande über einen Bereich von 500 cm^{-1} beobachtet, welche der OH-Streckschwingung zugeordnet werden kann. Eine Aufspaltung dieser Bande wird in kupferreichen Proben beobachtet. Diese Aufspaltung kann zwei unterschiedlich gebundenen OH-Gruppen in der Malachitstruktur zugeordnet werden (Braithwaite, 1963). Eine OH-Gruppe verbrückt zwei oktaedrisch koordinierte Kupferatome, wohingegen die andere OH-Gruppe an einem Kupferatom koordiniert ist. Eine Darstellung der Spektren kupferreicher Proben der beiden Probenreihen zeigen Abb. 6.8 und Abb. 6.9.

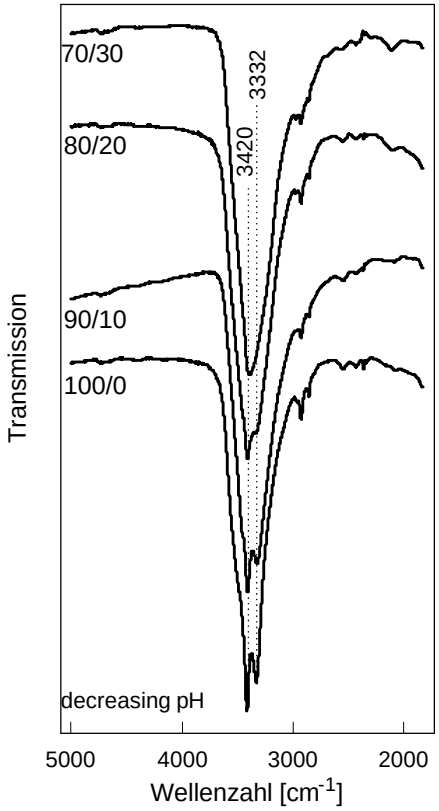


Abb. 6.8: IR-Spektren von kupferreichen decreasing pH Proben im Wellenzahlbereich von 5100 cm^{-1} bis 1700 cm^{-1}.

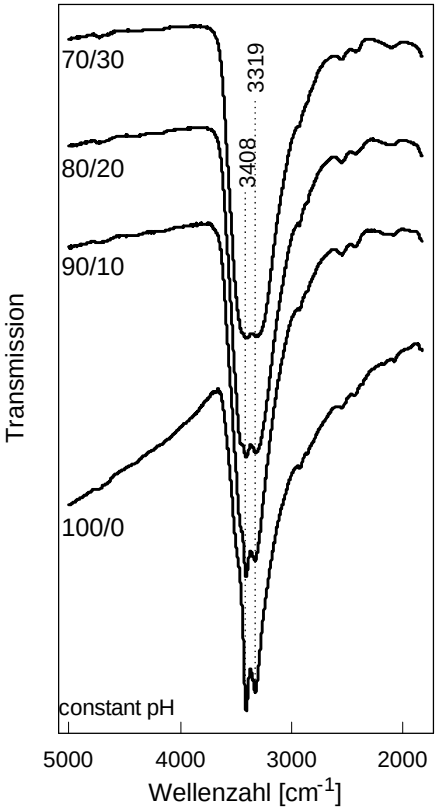


Abb. 6.9: IR-Spektren von kupferreichen constant pH Proben im Wellenzahlbereich von 5100 cm^{-1} bis 1700 cm^{-1}.

Bei der decreasing pH Probenreihe wird sie in einem Zusammensetzungsbereich von 100/0 – 80/20, bei der constant pH Reihe in einem Bereich von 100/0 – 70/30 detektiert. Die aufgespaltene Bande ist bei den constant pH Proben im Vergleich zu den decreasing pH Proben zu niedrigeren Wellenzahlen um 12-13 cm^{-1} verschoben.

Die IR-Spektren der beiden Probenreihen in einem Wellenzahlbereich von 2350-400 cm^{-1} sind in Abb. 6.10 und Abb. 6.11 dargestellt. Der in der Röntgenanalyse detektierte Übergang zum Mischbereich von Aurichalcit und Rosasit ist in den Abbildungen durch eine horizontale Linie gekennzeichnet.

Eine Auflistung der bestimmten Wellenzahlen der Karbonat- und OH-Banden ist in Tab. 6-1 dargestellt.

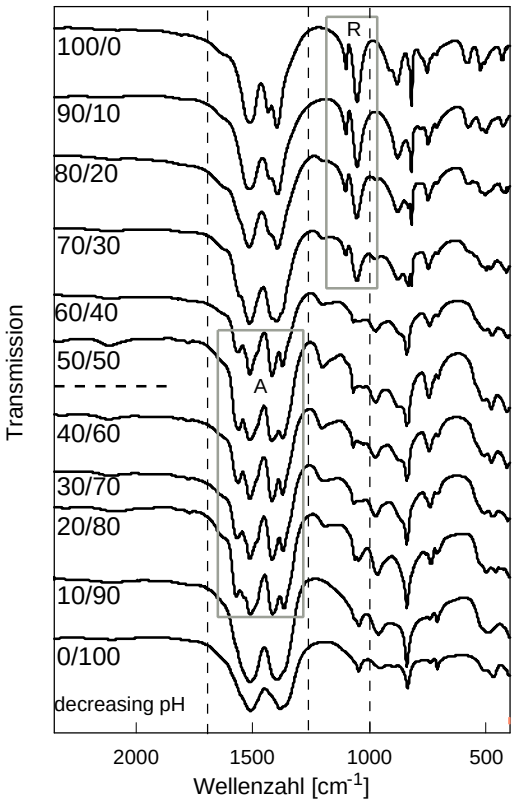


Abb. 6.10: IR-Spektren der decreasing pH Probenreihe im Wellenzahlbereich von 2350 cm^{-1} bis 400 cm^{-1}. Hervorhebung des charakteristischen C=O Streckschwingungsbereiches für Aurichalcit (A) und Rosasit (R). Die Spektren sind auf der Ordinate gegeneinander verschoben.

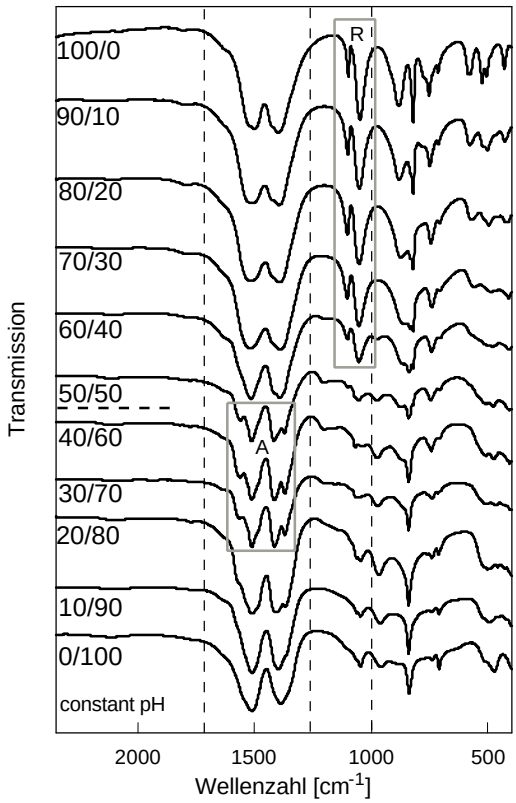


Abb. 6.11: IR-Spektren der constant pH Probenreihe im Wellenzahlbereich von 2350 cm^{-1} bis 400 cm^{-1}. Hervorhebung des charakteristischen C=O Streckschwingungsbereiches für Aurichalcit (A) und Rosasit (R). Die Spektren sind auf der Ordinate gegeneinander verschoben.

Im Bereich von 1700-1260 cm^{-1} werden die schon erwähnten zwei breite Banden der antisymmetrischen Karbonatschwingung detektiert. In einem Zusammensetzungsbereich von c20/80 – c50/50 bzw. d20/80 – d70/30 wird die für Aurichalcit typische Aufspaltung beobachtet. Mit steigenden Kupfergehalt in den Proben wird keine Aufspaltung mehr beobachtet.

In der Wellenzahlregion von 1260-1000 cm^{-1} werden Karbonat – und OH-Schwingungen beobachtet. In den Zusammensetzungsbereichen, in denen die Aufspaltung der symmetrischen Karbonat-Streckschwingung für Aurichalcit beobachtet wurde, wird auch die Metall-OH Deformationsschwingung um 1200 cm^{-1} detektiert. Diese Bande ist für die decreasing pH Probenreihe bis zu einem Kupfergehalt von 80 % zu beobachten. In der constant pH Probenreihe dagegen ist diese Bande schwächer ausgeprägt und nur bis zu einem Kupfergehalt von 70 % zu beobachten.

Tab. 6-1: Übersicht über die bestimmten Wellenzahlen der Karbonat- und OH-Banden in den beiden Probenreihen.

Cu-gehalt [mol%]	decreasing pH		constant pH	
	CO_3^{2-} - Schwingungen [cm^{-1}]	OH-Schwingungen [cm^{-1}]	CO_3^{2-} - Schwingungen [cm^{-1}]	OH-Schwingungen [cm^{-1}]
0	1509, 1382, 1044, 835	953, 897	1511, 1385, 1047, 836	956
10	1509, 1397, 1044, 838	962	1509, 1397, 1044, 839	961
20	1568, 1509, 1412, 1365, 1047, 838	1192, 968	1568, 1509, 1406, 1365, 1047, 838	965
30	1565, 1512, 1415, 1371, 1062, 838	1200, 976	1562, 1508, 1413, 1367, 1059, 839	971
40	1562, 1509, 1415, 1368, 1068, 841	1200, 974	1560, 1510, 1413, 1368, 1065, 839	1201, 970, 870
50	1559, 1509, 1415, 1371, 1068, 838	1197, 971, 868	1563, 1511, 1413, 1372, 1096, 1052, 838	1199, 973
60	1563, 1511, 1414, 1370, 1061, 841	1199, 971	1513, 1391, 1104, 1051, 837	1201, 972
70	1511, 1394, 1100, 1050, 835	1199, 971, 876	1517, 1388, 1103, 1051	1201
80	1515, 1392, 1100, 1055	1196, 969, 877	1514, 1390, 1103, 1051	871
90	1513, 1423, 1392, 1100, 1050	879	1505, 1391, 1101, 1051	878
100	1510, 1430, 1394, 1100, 1054	881	1500, 1394, 1098, 1047	880

Dies bestätigt die Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen, dass in der decreasing pH Probenreihe ein höherer Anteil an kristallinem Aurichalcit als in der constant pH Probenreihe enthalten ist. In diesem Wellenzahlbereich absorbiert auch die symmetrische Karbonat-Valenzschwingung, die aufgrund von Symmetrieerniedrigung IR-aktiv wird und in zwei scharfe Banden bei 1100 und 1050 cm^{-1} aufspaltet. In einem Zusammensetzungsbereich von 100/0 bis 70/30 bei den decreasing pH und von 100/0 bis 60/40 bei den constant pH Proben werden diese beiden Banden beobachtet. Bei niedrigeren Kupfergehalten wird nur noch eine breite schwache Bande zwischen 1050 und 1070 cm^{-1} beobachtet.

Gitterschwingungen, OH- und weitere Karbonatschwingungen treten bei Wellenzahlen unterhalb von 1000 cm^{-1} auf. Proben mit einem hohen Zinkgehalt zeigen die Deformationsschwingung des Karbonats bei 838 cm^{-1}, deren Intensität mit steigenden Zinkgehalt abnimmt. Die OH-Deformationsschwingung bei 880 cm^{-1} der reinen Kupferprobe (100/0) wird mit sinkenden Kupfergehalt um 9 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Die Lage der Bande ändert sich in

Abhängigkeit vom Zinkeinbau in die Malachit Struktur (Waller et al., 1989). Für die reinen Kupferproben werden die meisten Schwingungen in der Niedrigwellenzahlregion beobachtet, die charakteristisch für Gitterschwingungen sind.

Zusammenfassung

Die Analyse der IR-Spektren der beiden Probenreihen bestätigt die Ergebnisse, die mit der XRD-Phasenanalyse erhalten wurde. Der höhere Aurichalcit Anteil in der decreasing pH Probenreihe wird an den typischen Aurichalcit Schwingungen deutlich, die über eine größeren Zusammensetzungsbereich und mit intensiveren Banden zu beobachten sind. Dagegen zeigen die Spektren der constant pH Proben einen höheren Malachit/Rosasit Anteil, der durch die intensiveren Banden und ihrer Detektion über einen größeren Zusammensetzungsbereich deutlich wird. Es kann auch hier eine Aufweitung des Mischbereichs von Aurichalcit und Rosasit bei einer Zusammensetzung von 50/50 bis 80/20 beobachtet werden. Wogegen der Mischbereich der constant pH Proben sich über eine Bereich von 50/50 bis 70/30 erstreckt. Die Zusammensetzungen der Proben in Hinsicht auf die Fernordnung und Nahordnung im Festkörper ist gleich. Es kann vermutet werden, dass die Hülle des Festkörpers schlecht kristallisiert ist, wogegen der Bulk eine definierte Kristallstruktur aufweist. Die gute Übereinstimmung von XRD und IR-Spektroskopie deutet auf einheitlich kristallisiertes Material hin mit nur geringen Anteilen von röntgenamorphen Materials.

6.2.3 Thermoanalytische Untersuchungen mit simultaner Massenspektrenaufzeichnung der freiwerdenden Gase (TG-MS)

Die hergestellten Cu-Zn-Hydroxykarbonate werden nach der Trocknung kalziniert und so in ihre Oxide überführt. Erst nach Reduktion derselben erhält man elementares Kupfer, was den aktiven Katalysator ausmacht. Bei thermoanalytischen Untersuchungen wird die Probe, wie bei der Kalzinierung, einem geregelten Temperatur-Zeit-Programm unterworfen. Deswegen entspricht diese Analysemethode einer quasi „in-situ-Kalzinierung“. So können Rückschlüsse auf Prozesse, die während der Kalzinierung ablaufen, gezogen werden. Eine große Hilfe ist dabei die simultane Detektion der freiwerdenden Gase.

In der Literatur werden die thermoanalytischen Untersuchungen an Cu-Zn-Hydroxykarbonaten hauptsächlich zur qualitativen Analyse benutzt. Auch wenn die Thermoanalyse in Form der Emissionsthermoanalyse (EGA) durchgeführt wird, wird häufig die Möglichkeit zur Quantifizierung der entstehenden Reaktionsprodukte nicht vorgenommen. Die im folgenden dargestellten Ergebnisse werden zeigen, dass dieses eine sinnvolle Methode ist, um Informationen über die Zersetzung von Cu-Zn-Hydroxykarbonaten zu erhalten.

Massenverluste der Proben

Bei der thermischen Zersetzung von Hydroxykarbonaten zu den entsprechenden Metalloxiden

treten Massenverluste auf. Unter der Annahme, dass in Proben mit niedrigen Kupfergehalt die Phasen Hydrozinkit und Aurichalcit, bei Proben mit hohen Kupfergehalt Rosasit und Malachit enthalten sind, wurde ausgehend von den entsprechenden Stöchiometrien dieser Hydroxykarbonate die theoretischen Massenverluste berechnet. Die Phasenzusammensetzungen wurden mittels XRD-Phasenanalyse ermittelt (s. Kapitel 6.2.1). In Abhängigkeit von der Stöchiometrie der Hydroxykarbonate konnte die thermisch induzierten Umwandlungen zu Kupferoxid und Zinkoxid bestimmt werden. Eine Auftragung der Ergebnisse in Abhängigkeit vom Kupfergehalt der Proben ist in Abb. 6.12 dargestellt.

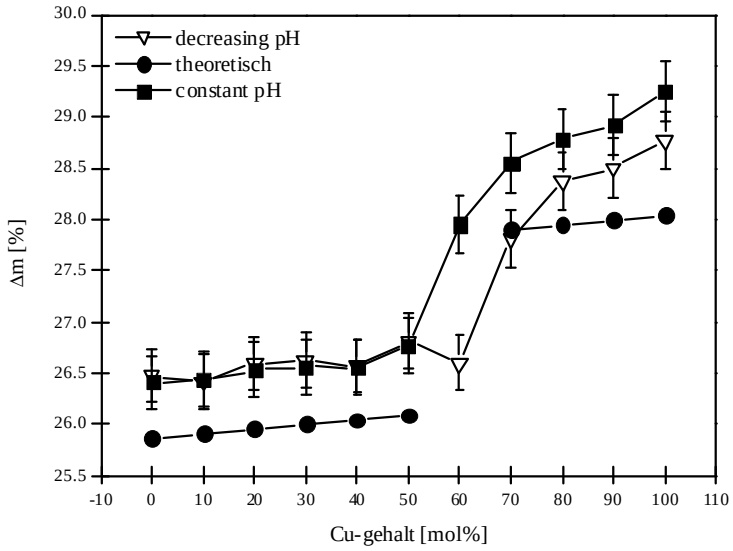


Abb. 6.12: Vergleich der Massenverluste der beiden Probenreihen nach thermischer Zersetzung und Vergleich mit theoretisch bestimmten Werten in Abhängigkeit vom Kupfergehalt. Für das Cu/Zn-Verhältnis von 60/40 sind die theoretischen Werte nicht bestimmbar.

Für beide Probenreihen werden höhere Massenverluste als die theoretisch berechneten Werte beobachtet. Die decreasing pH Proben weichen bis zu 2,8 % und die constant pH Proben bis zu 4,3 % von den aus der Phasenzusammensetzung ermittelten Werten ab.

Bei den zinkreichen Proben werden keine Unterschiede bezüglich der Gewichtsverluste bei den unterschiedlichen Präparationen festgestellt. Ab einer Zusammensetzung von 50/50 steigen die absoluten Gewichtsverluste stark an und spiegeln den mit XRD- und IR-Untersuchungen bestimmten Übergangsbereich zwischen den Phasenregionen wider. Mit zunehmenden Kupfergehalt steigt der Massenverlust stärker an, als anhand der theoretischen Werte zu erwarten ist. Auch werden Unterschiede zwischen den beiden Probenreihen deutlicher. Der Gewichtsverlust, der nach der constant pH Methode präparierten Proben liegt im Zusammensetzungsbereich von 70/30 bis 100/0 1,6-2,6 % über denen der decreasing pH Proben. Die auffälligste Abweichung tritt bei einem Kupfer/Zink-Verhältnis von 60/40 auf. Hier liegt der Gewichtsabbau der constant pH Probe 4,8 % über den der entsprechenden decreasing pH Probe. Die nach der decreasing Methode präparierten d60/40 Probe weist einen Gewichtsabbau in der Höhe der vorangegangen Proben auf, wohingegen die c60/40 Probe mit $\Delta m = 27{,}95$ % einen Massenverlust vergleichbar mit einer rosa-

sithaltigen Probe von 27,90 % aufweist. Dies stimmt nicht mit den Ergebnissen der Röntgenanalyse überein, bei der in der d60/40 Probe Rosasit nachgewiesen wird. Die reinen Kupferproben der beiden Probenreihen zeigen einen deutlich höheren Gewichtsverlust von 2,6 % für die d100/0 und 4,3 % für die c100/0 Probe.

Die generelle Abweichung der gemessenen Massenverluste der Probenserien von den theoretisch bestimmten ist teilweise auf adsorbiertes Wasser zurückzuführen. Dies wird auch an dem Gewichtsverlust der Proben beim Einbau in die Thermowaage deutlich, der sobald sich die Proben im Gasstrom befinden, zu beobachten ist. Der höhere Massenverlust der kupferreichen constant pH Proben lässt sich durch einen höheren Karbonatgehalt erklären. Dies wird auch durch die quantitative Auswertung des CO_2 Massensignals deutlich, welche später noch beschrieben wird. Die quantitative Auswertung des H_2O Massensignals zeigt, dass reine Kupferproben ein höherer Wasseranteil enthalten, der auf eingeschlossenes Wasser in dem Malachitgitter zurück geführt wird.

Aufgrund der deutlichen Abweichungen von den idealen stöchiometrischen Zusammensetzungen der Cu-Zn-Hydroxykarbonate und den ähnlichen Gewichtsverluste für Aurichalcit (26,04%) und Rosasit (27,95%) wurde keine Bestimmung ihrer Anteile in den Proben des im XRD detektierten Übergangsbereichs durchgeführt.

DSC

Das Wärmesignal (DSC) der thermischen Zersetzung der Cu-Zn-Hydroxykarbonate zeigt, dass zunächst zwei endotherme Zersetzungsschritte beobachtet werden bevor ein kleinerer exothermer folgt. Als Beispiel wird das DSC-Profil und DTG-Profil der d70/30 Probe in Abb. 6.13 dargestellt. An den zweiten kleinen endothermen Zersetzungsschritt schließt sich ein schwach exothermer Prozess an, der mit einer Kristallisation des Festkörpers erklärt werden kann. Ein Überlappen des schwachen endothermen Signals mit dem schwachen exothermen Signal ermöglicht allerdings keine Quantifizierung.

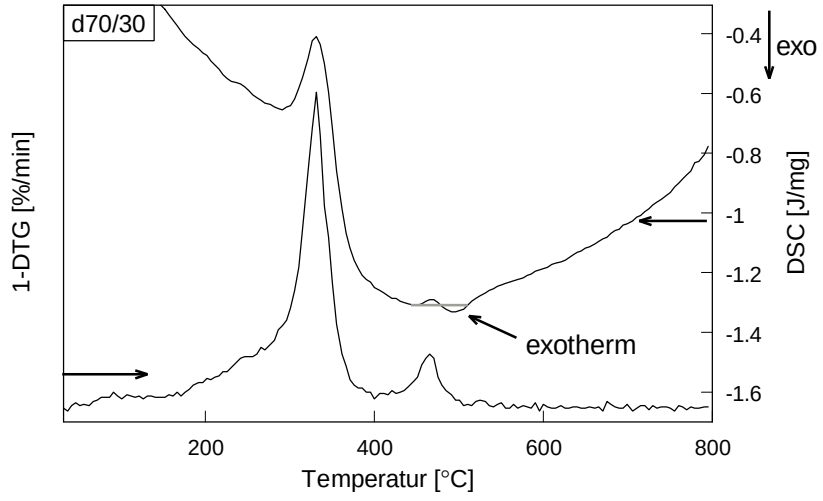


Abb. 6.13: DSC und DTG Profil der Zersetzung einer decreasing pH Probe der Cu/Zn Zusammensetzung von 70/30.

Die bestimmten Enthalpiewerte für das exotherme Ereignis sind in Abb. 6.14 dargestellt. Die Exothermie der Zersetzung ist für eine Cu/Zn Zusammensetzung von 50/50 am größten. Bei höheren Kupfergehalten überlagert der vorhergehende endotherme Prozess das exotherme Signal. Dies erschwert die Quantifizierung des letzteren, wodurch die sehr niedrigen Enthalpiewerte zu erklären sind. Der exotherme Kristallisationsprozess scheint sich mit dem endothermen Freisetzen der Gase zu überlagern. Die constant pH Probenreihe zeigt niedrigere Werte als die decreasing pH Reihe.

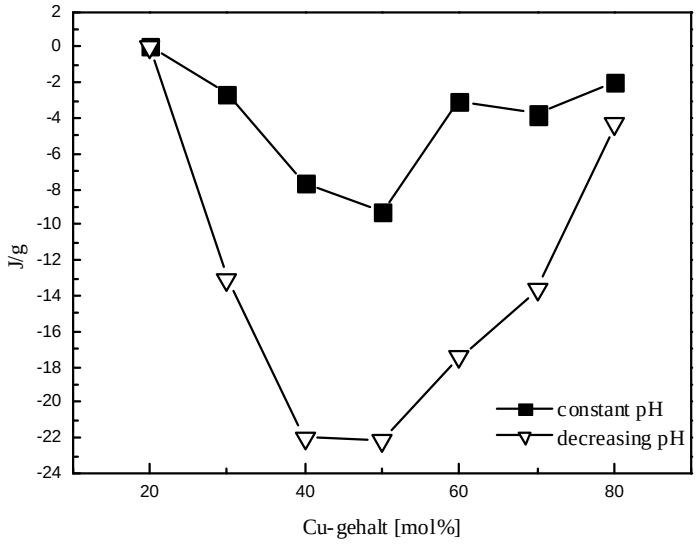


Abb. 6.14: Enthalpiewerte des exothermen Prozesses der thermischen Zersetzung von Cu-Zn-Hydroxykarbonaten präpariert nach der decreasing pH und constant pH Methode als Funktion des Kupfergehaltes.

Differenzierte Thermogravimetrische Kurven der beiden Probenreihen

Die Gewichtsabbaukurven der Proben zeigen keine deutlichen Abbaustufen, so dass für die weitere Interpretation die Ableitungen (DTG) derselben benutzt werden. Die DTG-Kurven für die decreasing pH Probenserie und die constant pH Probenserie sind in Abb. 6.15 und Abb. 6.16 dargestellt. Eine Übersicht der bestimmten Temperaturen für den maximalen Reaktionsumsatz (Peakmaxima der DTG-Kurven) und die dazugehörigen Massenverluste sind in Tab. 6-2 aufgelistet.

Für beide Präparationsreihen lassen sich ähnliche Zersetzungsprofile als Funktion der Zersetzungstemperatur beobachten. Die Zersetzungsprofile können unterteilt werden in Hauptzersetzungsschritte mit einem deutlich ausgeprägten Profil und in kleinere Zersetzungsschritte, die sich durch ein verbreitertes und weniger intensives Signal auszeichnen. Die Temperaturen für den maximalen Reaktionsumsatz des ersten Abbauschrittes bei den constant pH Proben liegen bis zu 24°C oberhalb denen der decreasing pH Proben. Nur bei einem Kupfergehalt von 40%, 60% und 70% sind die Zersetzungstemperaturen des ersten Schritts 7°C, 6°C und 3°C niedriger im Vergleich zu der ersten Abbaustufe der decreasing pH Proben. Bis auf die reine Kupferproben zeigen

alle Proben einen breiten schwachen Zersetzungspeak bei niedrigen Temperaturen zwischen 93

Tab. 6-2: Übersicht der Temperaturen des maximalen Reaktionsumsatzes und den entsprechenden Massenverlusten der decreasing pH und constant pH Probenreihe.

Cu-gehalt [mol%]	decreasing pH				constant pH			
	Tmax1 [°C]	Δm1 [%]	Tmax2 [°C]	Δm2 [%]	Tmax1 [°C]	Δm 1 [%]	Tmax2 [°C]	Δm2 [%]
0	252	26,4	-	-	262	26,2	-	-
10	290	26,5	-	-	293	26,4	-	-
20	324	26,5	-	-	333	26,5	-	-
30	346	21,5	434	5,3	351	21,8	458	5,0
40	350	20,2	467	6,3	343	20,7	473	6,1
50	337	20,9	457	5,9	336	21,5	481	5,5
60	343	20,1	467	6,5	337	21,9	478	6,2
70	352	24,3	463	3,4	349	23,0	478	5,6
80	353	26,5	456	1,8	377	28,8	431	1,4
90	349	28,7	-	-	353	28,9	-	-
100	308	28,7	-	-	329	29,2	-	-

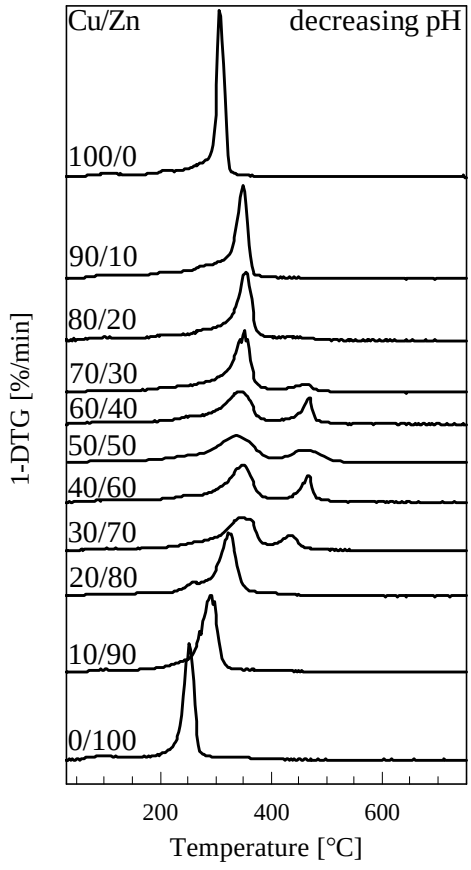


Abb. 6.15: DTG-Kurven der decreasing pH Probenreihe. Die Kurven sind auf der Ordinate gegeneinander verschoben.

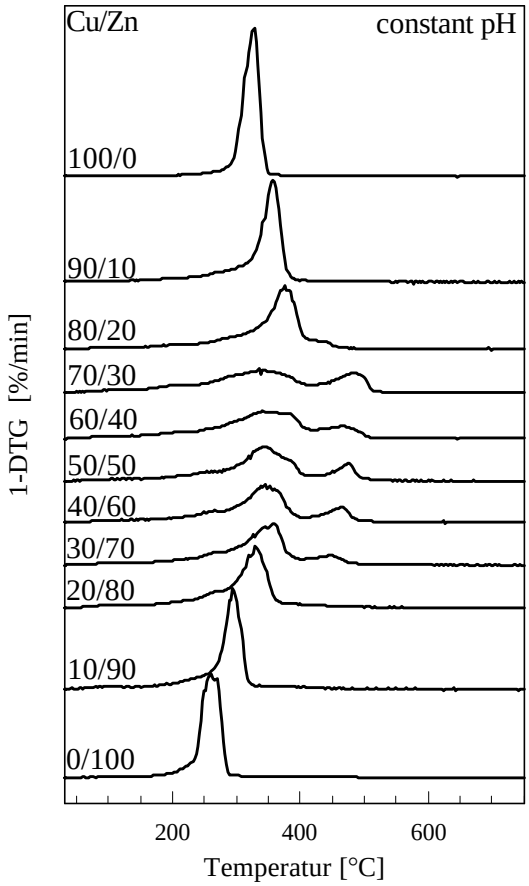


Abb. 6.16: DTG-Kurven der constant pH Probenreihe. Die Kurven sind auf der Ordinate gegeneinander verschoben.

und 109°C für die decreasing pH Proben und zwischen 97 und 117°C für die constant pH Proben, der der Desorption von physisorbiertem Wasser zugeordnet wird.

Die reinen Zink- und Kupferproben der beiden Reihen zeigen in ihren DTG-Profilen nur einen Hauptzersetzungsschritt. Bei der reinen Kupferprobe der decreasing pH Reihe ist bei 212°C vor dem Hauptzersetzungsschritt noch eine Schulter zu erkennen. Von der reinen Zinkprobe ausgehend wird mit steigenden Kupfergehalt der erste große Zersetzungsprozess bei 30-40°C höheren Temperaturen beobachtet, wobei das DTG-Profil breiter wird. Dieser Zersetzungsschritt erstreckt sich über einen Bereich von 280-350°C. Bei einem Kupferanteil von 20% wird in beiden Probenreihen eine Schulter bei 245°C vor dem Hauptzersetzungspeak beobachtet. Diese Schulter wird auch für die darauffolgenden Zusammensetzungen beobachtet. In dem Zusammensetzungsbereich von 30/70 bis 70/30 tritt ein weiterer Zersetzungsschritt auf, dessen Temperaturmaxima sich über einen Bereich von 430 bis 480°C erstreckt. Diese zweite Zersetzungsstufe ist auch in den 80/20 Zusammensetzungen beider Probenreihen noch schwach zu erkennen. Mit Auftreten des zweiten großen Zersetzungsschritts verbreitern sich die Profile der Zersetzungsschritte, was auf strukturell schlechter definierte Festkörper schließen lässt. Diese Übergang von einem einstufigen Zersetzungsprozess zu einem zweistufigen wird für beide Probenreihen beobachtet. Allerdings zeigt ein Vergleich der beiden Probenreihen, dass die Zersetzungstemperaturen der constant pH Probenreihe zu höheren Temperaturen verschoben ist. In dem laut XRD detektierten Mischbereich der Phasen Aurichalcit und Rosasit 50/50 bis c70/30 bzw. d80/20 finden sich stark verbreitere DTG-Profile, die auf eine nicht einheitliche Probenstruktur schließen lassen Die Massenverluste für die beiden Hauptzersetzungsschritte der beiden Probenreihen unterscheiden sich jedoch nur minimal voneinander.

Die Temperaturverläufe der Peakmaxima des ersten und zweiten Zersetzungsschritts der beiden Serien sind in Abb. 6.17 und Abb. 6.18 gegen den Kupfergehalt der Proben aufgetragen.

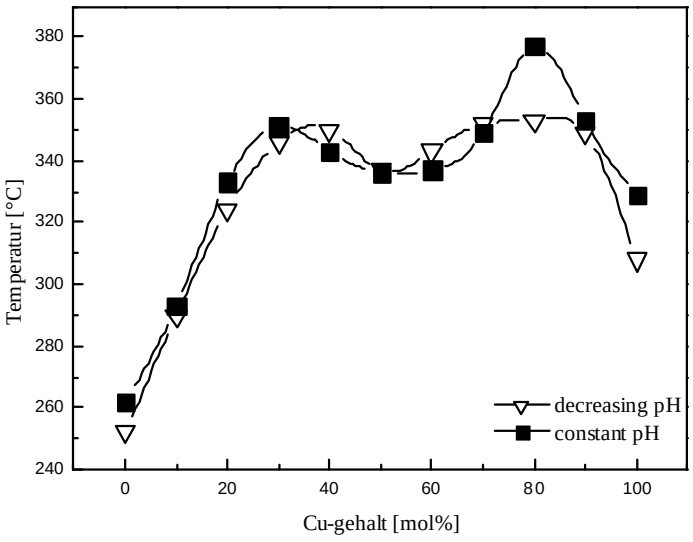


Abb. 6.17: Temperaturen des Maximums des ersten Hauptzersetzungsschrittes der decreasing pH und constant pH Probenserien in Abhängigkeit vom Kupfergehalt der Proben.

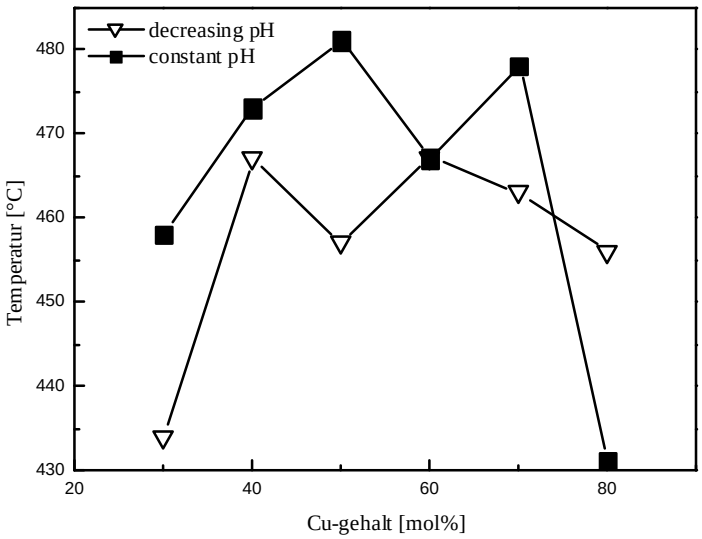


Abb. 6.18: Temperaturen des Maximums des zweiten Hauptzersetzungsschrittes der decreasing pH und constant pH Probenserien in Abhängigkeit vom Kupfergehalt der Proben.

Die Temperaturen des ersten Zersetzungsschrittes sind bis auf die 80/20 Zusammensetzung unabhängig von der verwendeten Präparationsmethode. Das Temperaturmaximum des ersten Zersetzungspeaks für die c80/20 liegt 20°C über dem der d80/20 Probe. Die Verschiebung zu höheren Zersetzungstemperaturen im Vergleich zu den reinen Proben deutet auf eine höhere Stabilität der gemischten Phasen hin. Dies zeigt sich deutlich bei den Proben 90/10 und 10/90. Im Zusammensetzungsbereich 80/20 bis 20/80 werden nur noch geringe Unterschiede bezüglich der Temperatur des ersten Zersetzungsschrittes beobachtet. In diesem Bereich bilden sich neue Strukturen (Rosasit und Aurichalcit) im Vergleich zu den reinen Hydroxykarbonaten, die offensichtlich eine höhere thermische Stabilität aufweisen. Im Übergangsbereich zwischen Aurichalcit und Rosasit bei einer Zusammensetzung von 50/50 wird die geringste thermische Stabilität beobachtet.

Die Temperatur des Maximums des zweiten großen Abbauprozesses beschreibt für beide Probenreihen einen vulkanoförmigen Verlauf. Interessanterweise wird für den Zusammensetzungsbereich 80/20 bis 30/70 eine umgekehrte Temperaturabhängigkeit für die beiden Zersetzungsschritte beobachtet. Für den ersten Zersetzungsschritt wird eine minimale Temperatur für den Phasenübergangsbereich bei 50/50 beobachtet, während für den zweiten Zersetzungsschritt die Temperaturen im Übergangsbereich höher sind. Dies könnte mit der Zersetzung der kristallinen Hydroxykarbonate im ersten Zersetzungsschritt und der Zersetzung von wenig kristallinen Material im zweiten Zersetzungsschritt erklärt werden.

Qualitative Analyse der TG-MS-Spektren

Einen besseres Verständnis der Abbauprozesse der Hydroxykarbonate liefert die evolved gas analysis (EGA). Die mittels Massenspektrometrie detektierten Zersetzungsprodukte sind Wasser und Kohlendioxid. In Abb. 6.19 ist ein DTG-Profil mit simultaner Detektion der Gase H_2O und CO_2 einer thermischen Zersetzung der c60/40 Probe dargestellt.

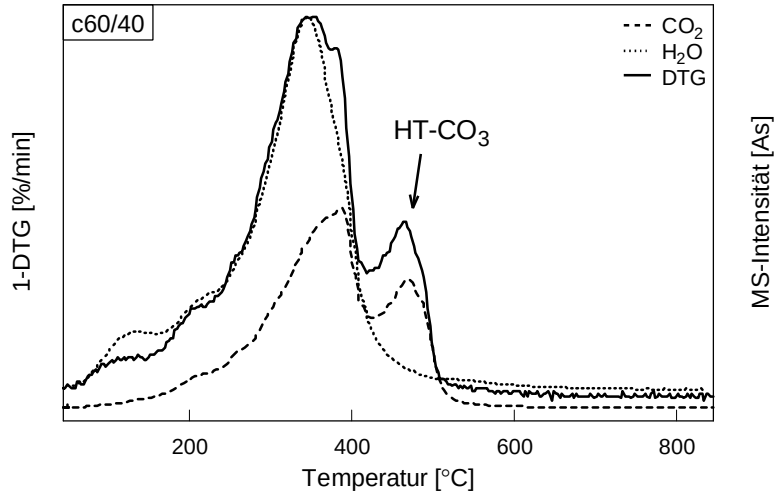


Abb. 6.19: DTG-Kurve der thermischen Zersetzung einer c60/40 Probe mit simultaner Aufzeichnung der MS-Signale für H_2O und CO_2.

Bei dem ersten Zersetzungsschritt wird H_2O und CO_2 simultan freigesetzt. Beim vorgelagerten Zersetzungsschritt in einem Temperaturbereich bis 130°C wird schwach gebundenes Wasser freigesetzt. Das bei höheren Temperaturen freiwerdende Wasser ist Strukturwasser. Bei dem zweiten Zersetzungsschritt ab 420°C wird nur noch CO_2 detektiert. Diese zweite Zersetzungsschritt wird im folgenden als Hochtemperatur-CO_2 bzw. als Hochtemperatur-Karbonat (HT-CO_3) bezeichnet.

Ein Vergleich der H_2O-Massenspektren der beiden Probenreihen zeigen Abb. 6.20 und Abb. 6.21. Eine Übersicht der CO_2-Spektren zeigen Abb. 6.22 und Abb. 6.23. Aufgrund der schwankenden Empfindlichkeit des Massenspektrometers zwischen den Messungen, wurde auf das Intensitätsmaximum normiert. Die Spektren sind auf der Ordinate gegeneinander verschoben dargestellt.

Eine Übersicht über die bestimmten Peakmaxima in den Massenspektren gibt Tab. 6-3.

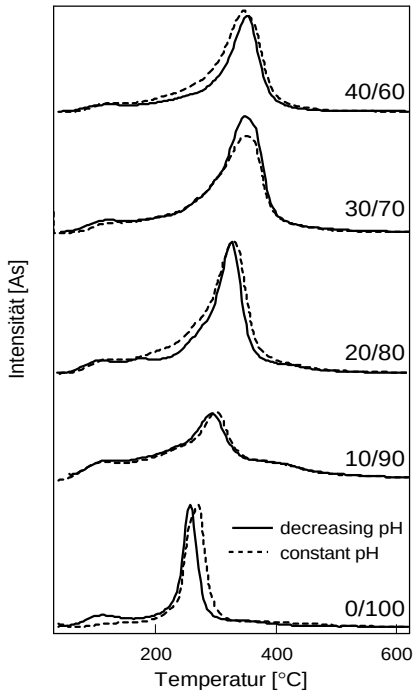


Abb. 6.20: Vergleich der H_2O-Massenspektren der decreasing pH und constant pH Probenreihen für niedrige Kupfergehalte.

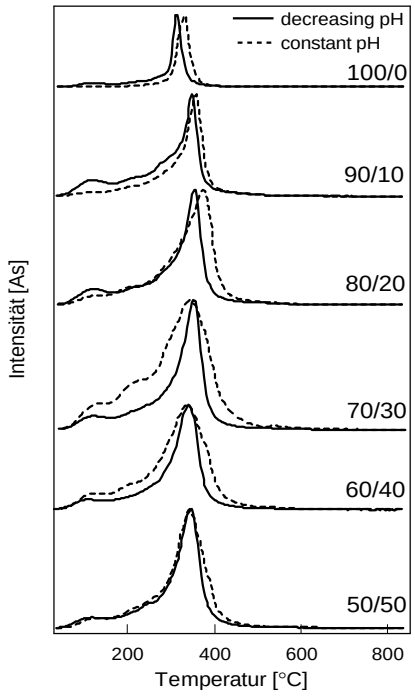


Abb. 6.21: Vergleich der H_2O-Massenspektren der decreasing pH und constant pH Probenreihen für hohe Kupfergehalte.

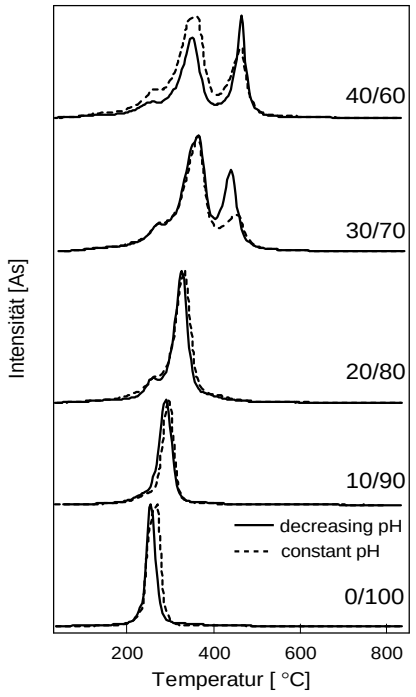


Abb. 6.22: Vergleich der CO_2-Massenspektren der decreasing pH und constant pH Probenreihen für niedrige Kupfergehalte.

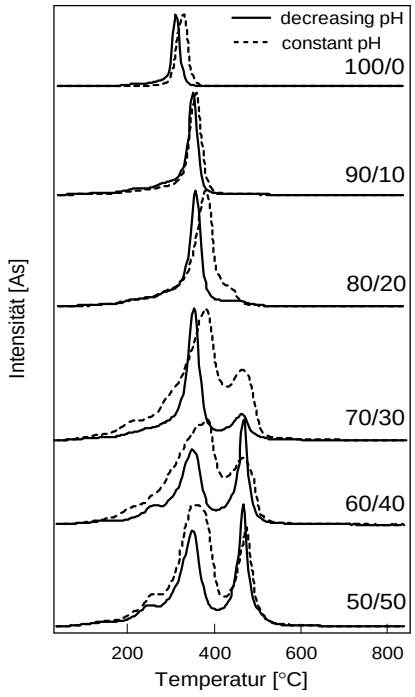


Abb. 6.23: Vergleich der CO_2-Massenspektren der decreasing pH und constant pH Probenreihen für hohe Kupfergehalte.

Tab. 6-3: Übersicht über die erhaltenen Temperaturen der Peakmaxima der H_2O –und CO_2-Massenspektren für die decreasing pH und constant pH Probenreihen.

Cu-gehalt [mol%]	T_{max} H_2O [°C]		T_{max} CO_2 [°C]	
	decreasing pH	constant pH	decreasing pH	constant pH
0	111, 258	272	259	270
10	117, 269	117, 300	295	300
20	113, 180, 327	121, 331	261, 330	272, 336
30	127, 349	119, 349	270, 361, 438	278, 361, 455
40	121, 353	123, 347	261, 355, 468	264, 364, 468
50	118, 248, 348	124, 348	250, 350, 468	261, 361, 477
60	115, 347	126, 212, 344	267, 350, 468	212, 383, 471
70	121, 350	129, 212, 344	355, 460	214, 383, 468
80	121, 221, 290, 350	124, 212, 379	361, 460	383, 444
90	121, 220, 289, 353	115, 209, 361	353	361
100	121, 220, 314	336	314	330

Die Unterschiede in den MS-Spektren für freigesetztes Wasser zwischen den beiden Probenreihen sind nur gering. Alle Proben zeigen einen Wasserverlust in einem Temperaturbereich von 110-130°C, der in Form einer unterschiedlich stark ausgeprägten Schulter in den Wasserprofilen deutlich wird. Das bei einer niedrigen Desorptionstemperatur freiwerdende Wasser kann physisorbierten oder schwach gebundenen Wasser zugeordnet werden. Bei höheren Temperaturen ab 300°C wird Strukturwasser freigesetzt. In den zinkreichen Zusammensetzungen sind kaum Unterschiede in den MS-Profilen und den Temperaturmaxima zu erkennen. Bei den reinen Zinkproben zeigen sich Unterschiede in der decreasing pH und constant pH Reihe. Die d0/100 Probe weist im zur der c0/100 Probe eine Schulter bei 111°C auf. Das Maximum des Wasserverlustes der constant pH Probe verschiebt sich um 20°C zu höherer Temperatur.

Bei einer 70/30 Zusammensetzung sind Unterschiede im Profil des Wasserverlustes zwischen den beiden Probenreihen zu erkennen. Bei der thermischen Zersetzung der c70/30 Probe wird eine Verbreiterung des Wasserprofils und mindestens ein zusätzlicher Zersetzungsschritt bei einer Temperatur von 212°C beobachtet. Dieser Zersetzungsschritt kann schon freiwerdendem Strukturwasser zugeordnet werden. Die breiteren Zersetzungsprofile deuten auf unterschiedlich starke lokale Bindungen im Festkörper hin, was besonders für den strukturellen Übergangsbereich beobachtet wird. Die Temperaturmaxima der MS-Spektren für freigesetztes Wasser verschieben sich bei der constant pH Probenreihe ab einer Cu/Zn-Zusammensetzung 70/30 von 344°C bis 379°C mit steigenden Kupfergehalt bis zu 35°C höheren Temperaturen.

Die MS-Profile des freigesetzten Kohlendioxids, in Abb. 6.22 und Abb. 6.23 dargestellt, zeigen im

Gegensatz zu den Profilen des Wassers deutlichere Unterschiede zwischen den beiden Probenreihen. Auch hier werden bei den zinkreichen Proben nur minimale Unterschiede in den Temperaturmaxima und Profilen zwischen den beiden Probenreihen festgestellt. Ab einer Zusammensetzung von 20/80 wird eine Schulter in einem Temperaturbereich von 250-270°C beobachtet. Diese Schulter bleibt bis zu einer Zusammensetzung von 70/30 erhalten. Hochtemperatur-Karbonat wird in einem Zusammensetzungsbereich von 30/70 bis 80/20 beobachtet. In diesem Zusammensetzungsbereich treten auch die deutlichsten Unterschiede im der Entwicklung der CO_2-Profile zwischen den beiden Probenreihen auf. Die Intensitätsverhältnisse der beiden Hauptzersetzungsschritte und deren Temperaturverschiebung verändern sich bei Proben derselben Zusammensetzung und unterschiedlicher Präparationsmethode. Die Menge an freigesetzten CO_2 des zweiten Zersetzungsschritts bei der d30/70 Probe beträgt ca. 70% des ersten Schrittes, wohingegen das freiwerdende CO_2 bei der c30/70 Probe nur noch ca. 30% des CO_2 des ersten Zersetzungsschritts beträgt. Bei den folgenden Proben mit ansteigenden Kupfergehalt bis zur 60/40 Zusammensetzung ist der zweite Zersetzungsschritt bei den decreasing pH Proben um bis zu 35 % intensiver als der erste Schritt. Bei den constant pH Proben dagegen wird eine geringere Intensität des zweiten Schrittes im Vergleich zum ersten Schritt von 65-80% beobachtet. Das Profil des CO_2-Massenspektrums verändert sich kaum für die decreasing pH Proben d50/50 und d60/40, wohingegen die constant pH Proben c50/50 und c60/40 Unterschiede im Profil und der Intensitätsverteilung der beiden Hauptzersetzungsschritte zeigen. Bei beiden decreasing pH Proben wird bei dem zweiten Zersetzungsschritt 30-35% mehr CO_2 frei als bei dem ersten Schritt, wogegen die zweite Hauptzersetzung der c50/50 Probe 80 % der ersten beträgt, bei der c60/40 sind es nur 65 %. Ab einer Cu/Zn-Zusammensetzung von 50/50 wird eine Temperaturverschiebungen des Maximums des CO_2-Signals beobachtet. Die Proben der constant pH Serie zeigen eine Verschiebung des ersten Zersetzungsschritts zu höheren Temperaturen um 10-30°C im Vergleich zu denen der decreasing pH Serie. Die Temperatur des zweiten Zersetzungsschritts zeigt dagegen nur eine geringe Verschiebung um 3-10°C im Vergleich zu der decreasing pH Serie. Generell zeigen die constant pH Serien in dem Mischbereich der Phasen Aurichalcit und Rosasit ein komplexeres Zersetzungsverhalten als die entsprechenden decreasing pH Proben. Mit weiter steigenden Kupfergehalt nimmt die Intensität des HT-Karbonat Zersetzungsschritt ab und ab einer Zusammensetzung von 80/20 ist nur ein Hauptzersetzungspeak zu beobachten. Die reinen Kupferproben und die 90/10 Zusammensetzung zeigen nur einen Hauptzersetzungsschritt, wie bereits in den DTG-Kurven beobachtet, unter simultane Abgabe von CO_2 und H_2O.

Quantitative Analyse der TG-MS-Spektren

Die quantifizierten MS-Signale liefern eine Aussage bezüglich des Metallhydroxids ($M(OH)_2$) und des Metallkarbonats (MCO_3)-Gehaltes in den Probenreihen. Für die Molmasse des Metalls wurde

die mittlere Molmasse des entsprechenden Metallverhältnisses eingesetzt. Ein Vergleich der Ergebnisse mit den theoretischen Werten in Abhängigkeit vom Cu-gehalt ist in Abb. 6.24 dargestellt.

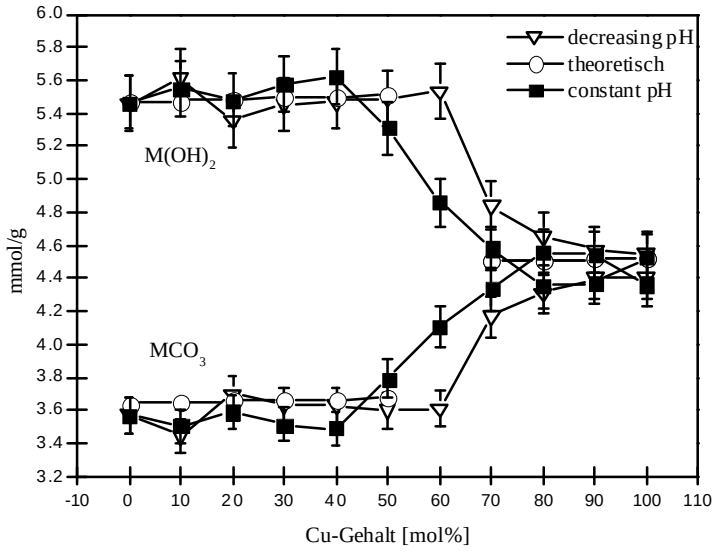


Abb. 6.24: Anionische Zusammensetzung als mmol $M(OH)_2$ und MCO_3, der zwei Serien bestimmt durch quantitative Emissionsgasanalyse, mit M als die entsprechende Molmasse beider Metalle. Zum Vergleich sind berechnete Werte für phasenreine Proben mit dargestellt. (Cu/Zn Verhältnis 60/40 nicht berechnet, da eine Phasenzusammensetzung nicht exakt bestimmbar ist).

Im zinkreichen Zusammensetzungsbereich stimmen die bestimmten $M(OH)_2$ und MCO_3 Gehalte der Proben im Rahmen der Messgenauigkeit mit den theoretischen Werte überein. Bei den Cu/Zn Zusammensetzungen von 10/90 bis 20/80, in denen Aurichalcit in der XRD-Analyse gefunden wird, ist ein geringer Hydroxidüberschuss in beiden Probenreihen zu beobachten. Für die constant pH Probenreihe wird bis zum Beginn des Mischbereichs von Aurichalcit und Rosasit ein geringerer Karbonatgehalt als für decreasing pH Probenreihe bestimmt. Ab einem Kupfer/Zink Verhältnis von 50/50 ist für die constant pH Proben der Beginn des Phasenmischbereichs als Übergang von der theoretischen Aurichalcit Zusammensetzung zur Rosasit Phase zu erkennen. Im Mischbereich vollzieht sich ein kontinuierlicher Übergang zum rosasithaltigen Phasenbereich. Die $M(OH)_2$ und MCO_3 Gehalte der c70/30 Probe entsprechen denen der reinen Rosasitphase. Bei den decreasing pH Proben vollzieht sich dieser Übergang im Mischbereich nicht kontinuierlich, sondern äußert sich durch einen Sprung zwischen der 60/40 und 70/30 Zusammensetzung. Der Karbonatgehalt der d60/40 Probe entspricht dem einer phasenreinen Aurichalcitzusammensetzung. Der Karbonatanteil in den d80/20 und d90/10 Proben ist niedriger als stöchimetrisch errechnet. Die reinen Kupferproben dagegen zeigen für beide Probenreihen eine ideale Zusammensetzung von Malachit. Zusammenfassend ist festzustellen, dass der Einbau von Kupfer in die zinkhaltige Hydrozinkitstruktur und der Einbau von Zink in die kupferhaltige Malachitstruktur zu geringen Veränderungen in der anionischen Zusammensetzung führt. Im strukturellen Übergangsbereich der Phasen Aurichalcit und Rosasit werden große Abweichungen von den theoretisch zu erwartenden Werten beobachtet. Daraus lässt sich folgern, dass Rosasit und Aurichalcit in den Proben eine nicht-stöchiometrischen Zusammensetzung haben oder Anteile der Proben a-

morph sind.

Die Anteil des HT-Karbonats am Gesamtkarbonatgehalt der Probenserien wird in Abb. 6.25 dargestellt. Es ergibt sich als Funktion des Kupfergehalt der Proben ein vulkanoförmiger Verlauf, mit einem Plateau zwischen 40%haltigen und 60%haltigen Cu-Proben. Die HT-Karbonatgehalte in diesem Zusammensetzungsbereich sind in den constant pH Proben deutlich niedriger als in den decreasing pH Proben. Die c70/30 Probe zeigt einen reproduzierbar höheren Wert als die entsprechende decreasing pH Probe.

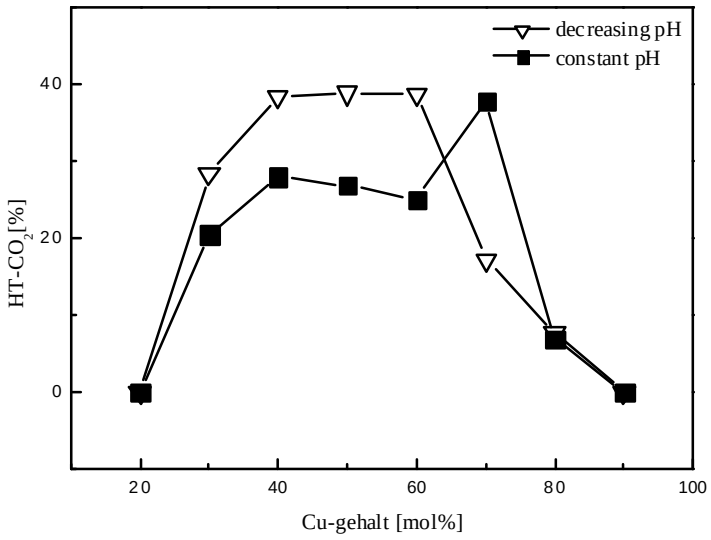


Abb. 6.25: Freiwerdende Anteile des HT-Karbonats als eine Funktion des Kupfergehalts und der Präparationsmethode.

Zusammenfassung und Diskussion der thermoanalytischen Untersuchungen

Alle präparierten Proben enthalten noch adsorbiertes Wasser, was sich durch einen höheren Gewichtsverlust als den theoretisch zu erwarteten sowie freigesetztem Wasser bei einer Temperatur um 100°C zeigt.

Die mit dem Einbau von Kupfer bzw. Zink in die Reinphasen einhergehende Verbreiterung der DTG-Profile entsprechen schlecht definierten Zersetzungsprozessen, was auf strukturell heterogene Materialien schließen lässt. Diese Signalverbreiterung ist bei der constant pH Probenreihe stärker ausgeprägt als bei der decreasing pH Serie. Dies stimmt mit den Ergebnissen der Pulverdiffraktometrie an den Proben überein, wo ein höherer Untergrund für die Proben der constant pH Serie gefunden wurde, was auf schlecht kristallines Material in den Proben hinweist. Gleichzeitig bewirkt der Einbau eines zweiten Metallatoms in die Struktur der Reinphasen eine Stabilisierung derselben, was an den höheren Zersetzungstemperaturen zu erkennen ist. Alwan et al. (Alwan et al., 1980) haben die Freien Standardbildungsenthalpien (ΔG^0_{298}) für die Bildung von Cu-Zn-Hydroxykarbonaten aus wässriger Lösung bestimmt. Eine Auflistung der Zahlenwerte ist in Tab. 6-4 gegeben.

Tab. 6-4: Freie Standardbildungsenthalpien aus wässriger Lösung für verschiedene Cu-Zn-Hydroxykarbonate nach (Alwan et al., 1980).

Standardbildungs-enthalpien	Hydrozinkit	Aurichalcit	Rosasit	Malachit
ΔG_{298}^{0} [kJ/mol]	-3160	-2766	-1100	-894
$\Delta G_{298}^{0} / n_{Metall}$	-632	-553	-550	-447

Die Tabellenwerte zeigen eine höhere Stabilität von basischen Zinkkarbonaten gegenüber den Kupferkarbonaten. Die formale Substitution von Zink durch Kupfer in Hydrozinkit führt zu der Bildung von Aurichalcit, woraus eine Abnahme der Stabilität des Kristallgitters folgt. Andererseits führt der teilweise Austausch von Kupfer durch Zink im Malachitgitter zu stabilerem Rosasit. Dieses wird durch die höheren Zersetzungstemperaturen für kupferreiche Proben mit steigenden Kupfergehalt bestätigt.

Die XRD-Analyse der beiden Probenreihen ergänzt sich mit denen der thermoanalytischen Untersuchungen. Die höhere Kristallinität der Proben der constant pH Serie gegenüber denen der decreasing pH Serie wird auch an den höheren Zersetzungstemperaturen deutlich. Die aus den Röntgendiffraktogrammen bestimmten unterschiedlichen Kationenverhältnisse der zinkhaltigen Malachitphasen in den beiden Probenserien, spiegelt sich in den unterschiedlichen Temperaturverschiebung der Peakmaxima des CO_2 Signals für die 80/20 Zusammensetzung der beiden Serien wider. Das Peakmaximum der c80/20 Probe zeigt eine höhere Temperaturverschiebung im Vergleich zu den vorhergehenden und folgenden Proben als bei den Proben der decreasing pH Reihe beobachtet wird.

Mit steigenden Kupfergehalt ist der Übergang zu dem Mischbereich der kristallinen Phasen, Aurichalcit und Rosasit, in der qualitativen und quantitativen Analyse der thermischen Zersetzung der unterschiedlich präparierten Cu-Zn-Hydroxykarbonaten deutlich zu erkennen. Die Verläufe der bestimmten Massenverluste und der anionischen Zusammensetzung der Proben in Abhängigkeit vom Cu-gehalt zeigen einen diskontinuierlichen Verlauf im Zusammensetzungsbereich des Phasenmischbereichs. Der Massenverlust sowie die anionische Zusammensetzung der d60/40 Probe stimmen gut mit den theoretischen Werten für reines Aurichalcit überein, obwohl das Röntgendiffraktogramm schon Reflexe von Rosasit in der Probe zeigt. Die c60/40 Probe dagegen weist einen Gewichtsverlust auf, der dem theoretischen von reinen Rosasit entspricht, aber eine anionische Zusammensetzung, die einer Mischung von Rosasit und Aurichalcit entspricht. Dies zeigt, dass die Proben besonders im strukturellen Übergangsbereich nicht homogen zusammengesetzt sind und von der idealen Stöchiometrie der Reinphasen abweichen.

Gleichzeitig mit der Detektion von Aurichalcit mittels XRD werden die Profile der thermischen Abbauschritte breiter und ein zweiter Hauptzersetzungspeak wird beobachtet. Um zu überprüfen,

ob das freigesetzte HT-Karbonat eine Eigenschaft von Aurichalcit ist, wurde natürlich vorkommender Aurichalcit als Referenz thermisch zersetzt. Die DTG-Kurve des gut kristallinen Materials zeigt einen Hauptzersetzungsschritt bei 400°C mit einem vorgelagerten Schulter bei 313°C. Bei der Zersetzung wird simultan H_2O und CO_2 freigesetzt. Reines Aurichalcit zeigt keine HT-Karbonat-Zersetzung. Aus dieser Untersuchung lässt sich erkennen, dass eine zusätzliche Komponente vorhanden sein muss, um HT-Karbonat in der Aurichalcitstruktur zu bilden. Yurieva et al. (Yurieva, 1995) und Millar et al. (Millar et al., 1998) schlagen die Bildung eines anionenmodifizierten Oxid-Karbonats als Zwischenprodukt vor, aus dem sich dann im zweiten Zersetzungsschritt die Metalloxide bilden. Ginès et al. (Ginès et al., 1997) ordnen das HT-Karbonat Rosasit zu, welches aus der Reaktion mit den Zn-Zentren stammt und mit ansteigenden Zn-gehalt zu höheren Temperaturen verschoben wird. Die Analyse der beiden Probenreihen mittels XRD und IR-Spektroskopie zeigt, dass erst ab eine Cu/Zn Zusammensetzung von 50/50 Rosasit in den Proben vorhanden ist. Das HT-Karbonat wird ab einer Zusammensetzung von 30/70 beobachtet. Daher wird das HT-Karbonat eindeutig dem Vorhandensein von Aurichalcit in der Probe zugewiesen. Die Bildung von HT-Karbonat scheint eine direkte Folge der Präparationsmethode zu sein. Bei der decreasing pH Präparation entsteht ein höherer Anteil von HT-Karbonat in den Proben als bei der constant pH Präparation. Eine Ausnahme bildet hier die c70/30 Probe, die einen HT-Karbonatanteil der d60/40 Probe aufweist.

Die endotherme Zersetzung von Karbonaten ist bekannt (Webb et al., Mackenzie, 1970) (Ginès et al., 1997) und stimmt mit den oben beschriebenen Zersetzungsprozessen überein. Die oben beschriebene exotherme Umwandlung in Anschluss an den zweiten Hauptzersetzungspeak ist allerdings in der Literatur unerwähnt. Die meisten Untersuchungen der Wärmetönung bei der Zersetzung sind mit DTA-Messgeräten durchgeführt worden, die aufgrund ihrer Messmethodik unter ungünstigen Bedingungen nicht alle Ereignisse abbilden können (Hemminger et al., Fresenius et al, 1989). Dies könnte die Ursache dafür sein, dass die endotherme Umwandlung nicht beobachtet wird. Beobachtete exotherme Reaktionen bei der Karbonatzersetzung sind im Normalfall Oxidationsreaktionen oder Kristallisationen (Webb et al., Mackenzie, 1970) (Doerffel et al, 1994). Da bei dem oben beschriebenen exothermen Reaktion keine Gewichtsänderung beobachtet wird, wird davon ausgegangen, dass es sich um eine Kristallisation handelt.

Die thermoanalytischen Untersuchungen der decreasing pH und constant pH Probenreihen zeigen, dass die TG/DSC- Methode mit simultaner Bestimmung der Reaktionsprodukte mit einem Massenspektrometer, eine wichtige Methode zur Charakterisierung der Cu-Zn-Hydroxykarbonate ist. Bei den thermischen Methoden wird integral die Festkörperstruktur der Probe untersucht, d. h. es werden auch nicht kristalline bzw. ungeordnete Anteile der Probe erfasst. Damit sind Informationen über die Probe, wie anionische Zusammensetzung, Zersetzungsverhalten und somit auch indirekt Informationen über die Mikrostruktur, zugänglich. Diese Informationen sind mit strukturensitiven Methoden wie XRD und IR-Spektroskopie nicht zu erhalten.

6.2.4 Elementzusammensetzung der Proben

Durch die verwendete Fällungsmethode bedingt, muss die vorgegebene Einwaagestöchiometrie (Cu/Zn Verhältnis) nicht zwingend mit der Stöchiometrie in den Katalysatorvorläufern übereinstimmen.

Tab. 6-5: Ergebnisse der Elementanalyse der Probenreihen präpariert nach der decreasing pH und constant pH Methode. [a] eingesetzt, [b] gemessen [c] theoretisch berechnet für Rosasit.

Cu-gehalt [mol%][a]	Cu-Gehalt [mol%] [b]	Zn-Gehalt [mol%] [b]	Cu-Gehalt [wt%] [b]	Cu-Gehalt [wt%] [c]	Zn-Gehalt [wt%] [b]	Zn-Gehalt [wt%] [c]
	decr. pH/ const. pH	decr. pH/ const. pH	decr. pH/ const. pH	theor.	decr. pH/ const. pH	theor.
0	0/0	100/100	0/0	0	56,9/58,4	58,2
10	9,1/9,7	90,9/90,3	5,1/5,4	5,7	52,6/51,8	52,5
20	18,8/20,1	81,2/79,9	10,7/11,5	11,4	47,7/47,0	46,7
30	33,7/30,2	66,4/69,9	19,6/17,3	17,0	39,7/41,2	40,9
40	43,4/39,9	56,6/60,1	25,4/23,3	22,8	34,2/36,0	35,1
50	49,2/50,2	50,9/49,9	28,5/28,8	28,5	30,3/29,5	29,3
60	62,1/59,8	37,9/40,2	36,0/33,9	34,3	22,6/23,5	23,5
70	70,0/69,9	30,0/30,1	39,8/39,1	40,0	17,6/17,3	17,7
80	79,9/79,8	20,1/20,2	45,4/45,2	45,8	11,7/11,8	11,8
90	89,6/89,7	10,4/10,3	50,4/50,7	51,7	6,0/6,0	5,9
100	100/100	0/0	56,3/56,0	57,5	0/0	0

Daher wurden mittels Elementanalyse durch Atomabsorptionsspektrometrie die eingesetzten Kupfer/Zink Verhältnisse überprüft. Eine Auflistung der bestimmten Werte ist in Tab. 6-5 dargestellt.

Aus Tab. 6-5 kann man entnehmen, dass die Elementzusammensetzung der präparierten Hydroxykarbonate bis auf 2 % genau mit der Zusammensetzung der Phasenanalyse überein stimmen. Ein Überschuss von 3 mol% Kupfer wird in den decreasing pH Proben d30/70 und d40/60 beobachtet. Gleichzeitig zeigen Proben mit einem Kupfergehalt bis zu 40 % eine Abnahme im Gesamtgehalt von Kupfer und Zink, obwohl eine Zunahme unter Annahme einer Stöchiometrie von $(Cu,Zn)_5(CO_3)_2(OH)_6$ zu erwarten wäre. Dies deutet auf einen erhöhten anionischen Anteil (Hydroxid, Karbonat, Wasser) in den Proben hin. Die anionische Zusammensetzung wurde mit TG-MS bestimmt und wurde in Kapitel 6.2.3 beschrieben.

6.2.5 Zusammenfassung und Diskussion

Durch die Anwendung zweier verschiedener Präparationsmethoden, decreasing pH und

constant pH, werden unterschiedliche Phasenzusammensetzungen der Feststoffe erhalten. Es wird ein Mischbereich der Phasen Aurichalcit und Rosasit in einem Cu/Zn Bereich von 50/50 – 80/20 für die decreasing pH Proben und von 50/50 bis 70/30 für die constant pH Proben beobachtet. Diese Zusammensetzungsbereiche sind auch die Cu/Zn Zusammensetzungen der industriell eingesetzten Katalysatoren. In diesem Bereich herrscht eine Konkurrenz zwischen den Phasen Aurichalcit und Rosasit, deren Entstehung sensitiv von der verwendeten Präparationsmethode abhängt. Die decreasing pH Methode liefert höhere Anteile von Aurichalcit, was durch die alkalischen Bedingungen während der Präparation verursacht wird. Der industriell eingesetzte Niedrig-Temperatur-Shift-Katalysator (LTS-Katalysator) hat eine Cu/Zn Zusammensetzung von 50/50. Die höchste Aktivität in der Methanol-Steam-Reforming Reaktion zeigt eine decreasing pH Probe der Cu/Zn Zusammensetzung 60/40 (Günter, 2001). Eine mögliche Schlussfolgerung hieraus wäre, dass Aurichalcit eine notwendige Phase im Präkursor ist, um einen aktiven Katalysator zu erzeugen. Beim Methanolkatalysator werden die höchsten Aktivitäten bei Kupfergehalten von 70 % beobachtet. In diesem Phasenbereich kristallisiert zinkhaltiges Malachit in hohen Anteilen, in den nach der constant pH Methode präparierten Proben. Die vorhandene Malachitstruktur im Präkursor ist eine notwendige Bedingung für eine hohe Aktivität dieses Katalysators. Aber auch der Gehalt an HT-Karbonat in dem Präkursor ist essentiell. Der Gehalt des HT-Karbonats wird stark beeinflusst durch die verwendete Präparationsmethode. Diese Eigenschaft der Cu-Zn-Hydroxykarbonate ist bedingt durch die Anwesenheit von Aurichalcit. Die unterschiedlichen Gehalte an HT-Karbonat besonders in den constant pH Proben der Zusammensetzung 60/40 und 70/30 legen den Schluss nahe, dass noch andere Faktoren für die Bildung des HT-Karbonats verantwortlich sind. Eine mikrostrukturelle Wechselwirkung mit anderen Phasen ist vermutlich für die Bildung des HT-Karbonats verantwortlich. Das HT-Karbonat zersetzt sich ab Temperaturen von 400°C. Die Kalzinierungstemperatur der Präkursoren beträgt 330°C. Das nach der Kalzinierung verbliebene Restkarbonat beeinflusst die Mikrostruktur des Präkursors und könnte die entstehenden Metalloxide und den aktiven Katalysator beeinflussen. Die Entwicklung der Kristallitgrößen im CuO der kalzinierten Proben folgen demselben Trend wie die der Präkursoren. Eine starke Abnahme der Kristallitgröße für die Substitution von Zink in den kupferreichen Proben für die constant pH Proben und eine kleinere Abnahme für die decreasing pH Proben wird beobachtet. Die constant pH Proben bilden kleinere CuO Kristallite aus als die decreasing pH Proben, was auf die unterschiedlichen Cu/Zn Verhältnisse in den zinkhaltigen Malachit Präkursoren zurückgeführt werden kann (Günter, 2001).

Unterschiede zwischen den Ergebnissen der Strukturmethoden XRD und IR-Spektroskopie im Vergleich zu den thermoanalytischen Untersuchungen zeigen, dass die Proben nicht homogen zusammengesetzt sind. Besonders die anionischen Anteile der Proben weichen im strukturellen Übergangsbereich von den theoretischen Werten ab, welches auch durch die AAS Ergebnisse bestätigt wird.

Es zeigt sich, dass unterschiedliche Präparationsmethoden zu verschiedenen Mikrostrukturen und Phasenzusammensetzungen der Cu-Zn-Hydroxykarbonate führen, die einen entscheidenden Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften haben.

6.3 Alterung

Nach der Fällung verbleibt das Präzipitat für einen definierten Zeitraum in der Mutterlauge bevor es abfiltriert und gewaschen wird. Diesen Vorgang wird als Alterung bezeichnet. Ziel der Alterung ist es, eine Reifung der gebildeten Kristallite oder auch Umwandlungen im Festkörper zu ermöglichen, die im Normalfall aufgrund der Kinetik der Fällung verzögert sind oder nicht stattfinden können. Die Alterung ist in vielen Synthesen von Katalysatoren ein wichtiger Schritt, um das gewünschte Produkt zu erhalten. Über die Alterung kann zum Beispiel bei der Zeolithsynthese entscheidend Einfluss auf die entstehende kristalline Phase genommen werden (Feijen, Martens, Jacobs, 1999). Bei Sol-Gel Synthesen werden die physikalischen Eigenschaften des entstehenden Gels, wie z.B. Porengröße und spezifischen Oberfläche während der Alterung maßgeblich beeinflusst (Ko, 1999). Während der Alterung können vorwiegend über die Parameter Alterungszeit, sowie Temperatur und pH-Wert der Lösung die Eigenschaften des Endproduktes bestimmt werden. Die Bedeutung der Alterung wird allerdings oft nicht genügend in der Literatur gewürdigt. Eine Ursache hierfür könnte in der Schwierigkeit liegen den Alterungsprozess in-situ zu verfolgen, da die analytischen Methoden dafür oft fehlen.

Im diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchung der Alterung bei der Präparation von Cu-Zn-Hydroxykarbonaten näher untersucht. Hierfür werden während der Alterung die pH-Werte sowie die Leitfähigkeit der Lösungen der constant pH Proben bei unterschiedlichen Zusammensetzungen mit einander verglichen. Die pH-Veränderungen während der Alterung der decreasing pH Proben wird an einer ausgewählten Zusammensetzung beschrieben. Eine genauere Untersuchung erfolgt an der industriell wichtigen Cu/Zn Zusammensetzung 70/30 für beide Präparationsmethoden.

6.3.1 pH-Verläufe während der Alterung

Nach dem Fällungsschritt wird der entstandene Niederschlag unter Beibehaltung der Fällungstemperatur für 120 min in der Mutterlauge belassen. Dabei ändert sich der pH-Wert und die Leitfähigkeit der Lösung. Als Beispiel sind die typischen Verläufe der Leitfähigkeit und des pH-Wertes in Abb. 6.26 dargestellt.

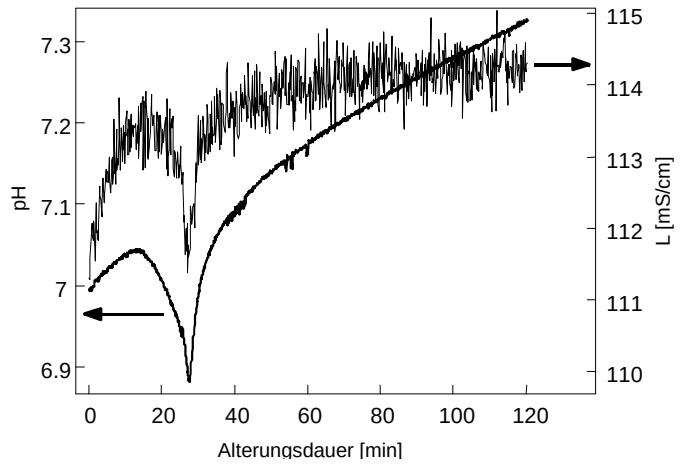


Abb. 6.26: Leitfähigkeits- und pH-Verlauf während der Alterung einer constant pH Präparation.

Der pH-Wert steigt, unterbrochen durch ein kurzes Absinken, mit fortschreitender Alterung kontinuierlich an. Parallel zum Absinken des pH-Wertes nimmt auch die Leitfähigkeit der Lösung ab. Dieser Effekt wird sowohl für constant pH als auch die decreasing pH Präparation beobachtet.

In Abhängigkeit von den unterschiedlichen Cu/Zn Verhältnissen werden unterschiedliche pH Verläufe während der Alterung beobachtet. Die pH Verläufe aller constant pH Proben während der Alterung sind in Abb. 6.27 dargestellt.

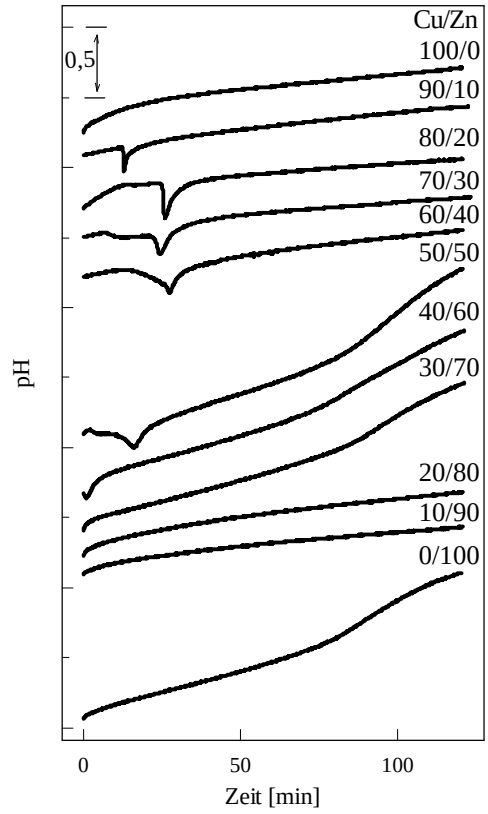


Abb. 6.27: pH Kurven aufgenommen während der Alterung der constant Proben.

Im allgemeinen steigt der pH-Wert einhergehend mit einem Verlust von CO_2 aus der Lösung von pH 7 kontinuierlich an. Bezüglich der Steigung und der Größenordnung des Anstiegs lassen sich die pH Verläufe während der Alterung in zwei Gruppen einteilen. Die Proben c10/90, c20/80

und c60/40 bis c100/0 zeigen während der Alterung einen flachen Verlauf mit einer Steigung von 1,6 bis 0,6 pH/h mit einem Gesamtanstieg von 0,5 pH Einheiten. Im Gegensatz dazu wird bei den übrigen Zusammensetzungen ein Anstieg von 1,0 bis 1,2 pH Einheiten mit einer veränderten Steigung von 0,8 bis 1,1 pH/h nach ca. 70 min Alterung beobachtet. Ein weiteres auffälliges Merkmal der pH Kurven ist das Absinken des pH-Wertes um 0,2 bis 0,5 pH Einheiten innerhalb der ersten 25 min der Alterung. Dieser Einbruch tritt im Zusammensetzungsbereich von 50/50 bis 90/10 auf und wird von einem Absinken der Leitfähigkeit und einem Farbumschlag der Suspension begleitet. Bei einer Cu/Zn Zusammensetzung von 40/60 ist der Einbruch nur schwach direkt zu Beginn der Alterung erkennbar, er überschneidet sich mit dem Fällungsende. Am stärksten ausgeprägt ist die pH-Wert Änderung im Lösungs-pH bei der Präparation der c80/20 Probe. Die kupferreichen Proben c80/20 und c90/10 zeigen ein abruptes Absinken des pH-Wertes. In den zinkreicheren Proben c50/50 bis c70/30 scheinen für das Absinken des pH-Werts zwei Prozesse verantwortlich zu sein. Man beobachtet zunächst einen schwächeren pH-Wert Einbruch bevor der pH-Wert abrupt um 0,15 pH-Einheiten absinkt.

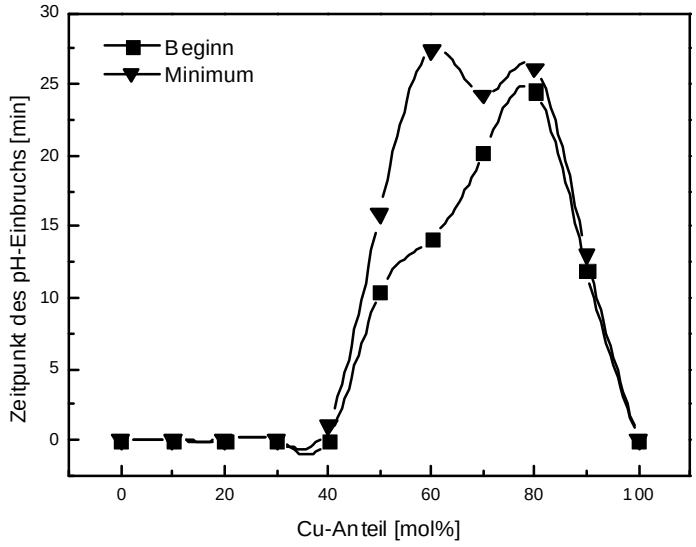


Abb. 6.28: Zeitpunkt des Beginns und des Minimums des pH-Einbruchs.

In Abb. 6.28 sind die Zeitpunkte des Beginns und des maximalen pH-Einbruchs in Abhängigkeit vom Kupferanteil der Proben dargestellt. Beide Kurven zeigen eine vulkanoförmigen Verlauf, wobei die c80/20 Probe die längste Zeitspanne für den Beginn des pH Einbruchs und die c60/40 Probe für das Erreichen des pH Minimums benötigt.

6.3.2 Untersuchungen während der Alterung

Zur Charakterisierung der Prozesse während der Alterung wurde die Entwicklung des Niederschlags während der Alterung von 120 min und der weitergehenden Alterung anhand der 70/30 Zusammensetzung exemplarisch untersucht. Es wurden Proben nach 0 min bis 18h Alterung aus der gefällten Lösung entnommen. Um eine Veränderung der Proben während der folgenden Waschschritte zu minimieren, wurden die Proben einmal mit 25 ml bidest. Wasser gewaschen. Die

Proben wurden im Trockenschrank 20h bei 120°C getrocknet. Die erhaltenen Pulver wurden dann mit Hilfe von XRD und IR-Spektroskopie analysiert. Der hohe Nitratgehalt der Proben verhindert eine Analyse mit thermoanalytischer Methoden, da die Zersetzungsschritte des Nitrats und die übrigen Zersetzungsschritte überlagern. Die Zersetzungsschritte des Nitrats überlagern und verändern die Zersetzung der wasser- und karbonathaltigen Phasen.

Der pH-Verlauf der Lösung während der Alterung ist in Abb. 4.40 dargestellt. Die Zeitpunkte an denen die Proben entnommen wurden sind durch Pfeile gekennzeichnet.

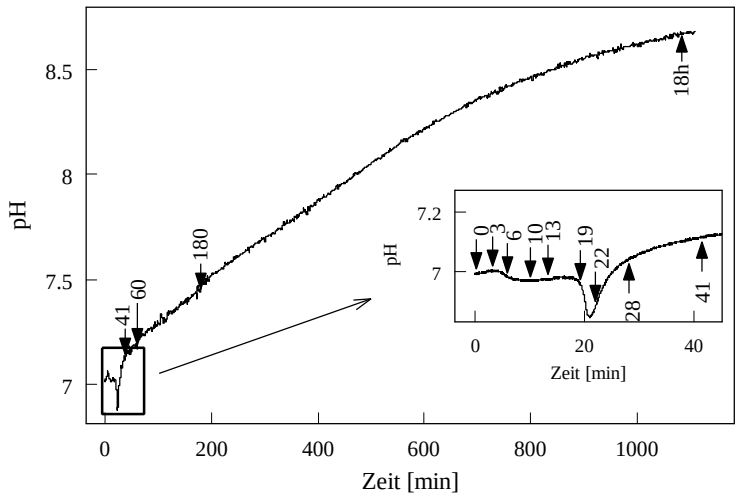


Abb. 6.29: pH-Verlauf der Lösung während der Alterung, Zeitpunkte der Entnahme von Proben sind durch Pfeile markiert.

Mit zunehmender Alterungsdauer steigt der pH-Wert der Lösung an, nach 18h ist ein pH-Wert von 8,7 erreicht. Nach der Zunahme wird ein Plateau erreicht. Nach dem anfänglichen Absinken des pH-Werts wird eine Steigung der pH-Kurve von 0,2 pH/h beobachtet. Nach 12h verringert sich die Steigung von 0,1 pH/h auf 0,04 pH/h (8,4 pH).

Röntgenographische Untersuchungen

Die unterschiedlich gealterten Proben, dargestellt in Abb. 6.30, zeigen dass bis zum Beginn des pH-Einbruchs in der Lösung ein röntgenamorpher Feststoff vorliegt.

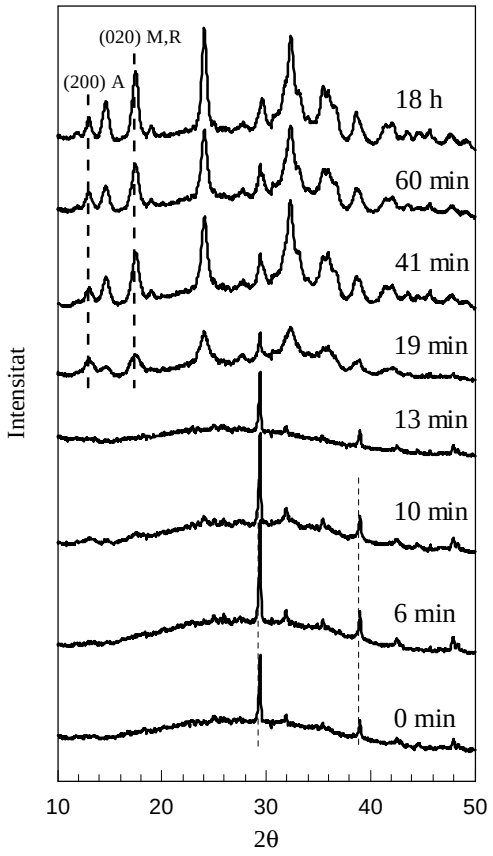


Abb. 6.30: XRD der zu unterschiedlichen Zeitpunkten entnommenen Alterungsproben mit Indizierung der Malachit (M), Rosasit (R) und Aurichalcit (A) –Reflexe.

Die sichtbaren intensiven Reflexe haben ihre Ursache in dem hohen Restgehalt von Natriumnitrat in den Proben. Es handelt sich um den (104) Reflex bei 29,37 2Θ, den (113) Reflex bei 38,93° Θ und den (018) Reflex bei 47,51° Θ. Bedingt durch die schonende Waschprozedur findet sich immer noch Natriumnitrat in den Proben. Nach 19 min Alterung sind in den Diffraktogrammen die Reflexe des Rosasits und Aurichalcits sichtbar. Letzteres kann nur durch den (200) Reflex bei 13° Θ identifiziert werden. Die Entstehung dieser Phasen fällt mit dem oben erwähnten pH-Einbruch des Lösungs-pH-Werts während der Alterung zusammen. Während der Alterung wird keine Verschiebung der Reflexlagen und nach 30 min Alterung keine Veränderungen der Reflexprofile mehr beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass nach 30 min das Kristallitwachstum abgeschlossen ist Da auch nach 3h keine Änderungen mehr beobachtet werden, wird davon ausgegangen, dass keine weiteren Kristallisationsprozesse oder Umwandlungen mehr stattfinden.

Infrarot-Spektroskopische Untersuchungen

Die IR-Spektren der unterschiedlich gealterten Proben bestätigen den schnellen Kristallisationsprozess, der auch in den XRD-Daten zu erkennen ist. Eine Auswahl der Spektren ist in Abb. 6.31 dargestellt.

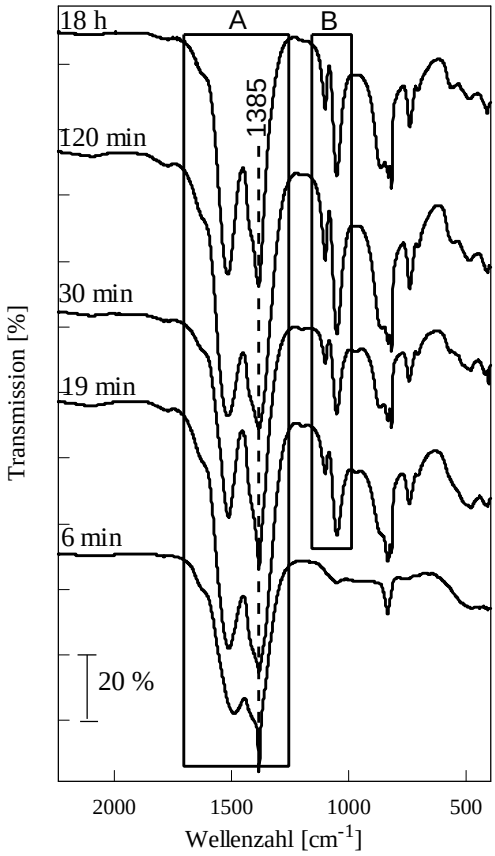


Abb. 6.31: IR-Spektren unterschiedlich gealterter Proben der Zusammensetzung c70/30 (A: asymmetrische C-O Streckschwingung, B: symmetrische C-O Streckschwingung). Spektren vertikal verschoben dargestellt.

In den ersten Minuten der Alterung sind breite Banden in einem Wellenzahlbereich von 3700-2700 cm^{-1} und 1700 bis 1230 cm^{-1} zu beobachten. Im ersten Bereich absorbieren die OH-Streckschwingungen, und im zweiten Bereich die CO Streckschwingung bei 837 cm^{-1} (s.a. Kapitel 6.2.2). Das erhaltene IR Spektrum stimmt mit dem Spektrum von natürlichem Georgeit (amorphes Rosasit) überein (Pollard et al., 1991). Noch vorhandenes Nitrat wird an der scharfen N-O Schwingung bei 1385 cm^{-1} Wellenzahlen deutlich.

Nach 19 min Alterung tritt gleichzeitig mit dem Einbruch des Lösungs-pH eine deutliche Veränderung in den Spektren auf. In einem Wellenzahlbereich um 3000 cm^{-1} wird die für Malachit bzw. Rosasit typische Aufspaltung der OH – Schwingungen schwach beobachtet (in Abb. 6.31 nicht dargestellt). Um 1400 cm^{-1} Wellenzahlen wird die asymmetrische C-O Streckschwingung mit einem breitem Dublett beobachtet. Die symmetrische C-O Streckschwingung um 1100 cm^{-1} spaltetet aufgrund der Symmetrieerniedrigung des gebundenen Karbonats auf mit einer zweiten Bande bei 1050 cm^{-1}. Diese Schwingung wird in den Anfangspräzipitaten nur als eine schwache breite Bande gefunden. Bei den kristallisierten Produkten wird schwach die für Aurichalcit typische Metall-OH Biegeschwingung bei 1200 cm^{-1} beobachtet. Dies ist wie schon in Kap. 6.2.2 beschrieben ein Hinweis auf Aurichalcitanteile in den Proben. Bei den Proben nach dem pH-Einbruch verschiebt sich die C-O Streckschwingung um 9 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen im Vergleich zu den nicht-kristallinen Proben. Diese Verschiebung weist auf eine Umordnung des amorphen An-

fangspräzipitats (Georgeit) zu einer geordneteren Struktur, wahrscheinlich Rosasit hin. Sonst werden keine weiteren Verschiebungen der Bandenlagen beobachtet. Das IR-Spektrum der nach 18h gealterten Probe stimmt mit dem Spektrum der c70/30 gut überein. Dies zeigt, dass bei einer längeren Alterung als 2h keine im IR-Spektrum beobachtbaren signifikanten Änderungen mehr stattfinden.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass mit dem Absinken des pH-Wertes das eingebaute Karbonat in den amorphen Vorläufer weiter gebunden wird, woraus eine Symmetrieerniedrigung des Karbonats folgt, die in der asymmetrischen C-O Streckschwingung deutlich wird. Die Ergebnisse der IR-spektroskopischen Messungen ergänzen die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie, da bei der IR-Spektroskopie Veränderungen der lokalen Umgebung detektiert werden, die Röntgendiffraktometrie dagegen erfasst die Fernordnung des Festkörpers.

6.3.3 Vergleich decreasing pH und constant pH Methode anhand der Cu/Zn Zusammensetzung von 70/30 bei unterschiedlich gealterten Proben

Um weiterhin, durch die Präparation induzierten und bei ihr stattfindenden Unterschiede bei den beiden Präparationsmethoden zu bestimmen wurden 15 Minuten gealterte Proben präpariert und untersucht. Diese Proben werden mit den Standardproben bei einer Alterung von 120 min verglichen. Zur Kennzeichnung der Proben wird noch zusätzlich die Alterungsdauer mit 15 bzw. 120 zum Probenname hinzugefügt z.B. c70/30-15. Auch hier wird wieder die industriell interessante 70/30 Cu/Zn Zusammensetzung untersucht. Zusätzlich wurde bei jedem Waschschritt der Präparationen Proben entnommen.

Vor der Präsentation der Ergebnisse werden kurz die grundlegenden Unterschiede der beiden Präparationsmethoden noch einmal wiederholt. Bei der decreasing pH Methode wird die Metallnitratlösung innerhalb von 5 min zu der Sodalösung gegeben. Die Fällung durchläuft in dieser Zeit einen pH-Bereich von 11 bis 9,5 pH, der pH-Wert nach 15 min bzw. 120 min Alterung beträgt 9,2 pH bzw. 9,0 pH. Bei der constant pH Präparation dagegen wird bei einem konstanten pH-Wert von 7 über einen Zeitraum von 20 min gefällt. Die anschließende Alterung beginnt bei einem pH-Wert von 7 und endet nach 15 min bei 6,8 pH nach 120 min bei 7,3 pH.

Ergebnisse

Die Diffraktogramme der beiden kurz gealterten Proben (6. Waschung) zeigen sehr schwache und breite Aurichalcit und Rosasit Reflexe. Im Gegensatz zu Probe c70/30-15 werden in der d70/30-15 Probe nur zusätzliche scharfe und starke Reflexe von Gerhardtit im Diffraktogramm gefunden, wie in Abb. 6.32 gezeigt wird.

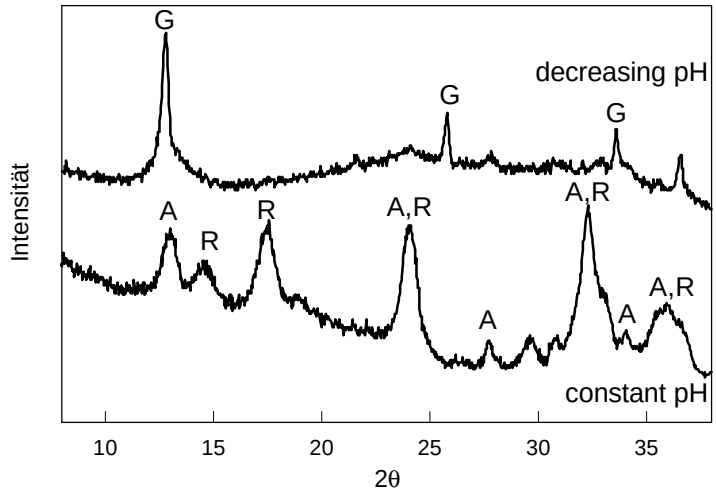


Abb. 6.32: Diffraktogramme der 15 min gealterten Proben 6. Waschung: c70/30-15 und d70/30-15 mit A: Aurichalcit, G: Gerhardtit, R: Rosasit. Die Diffraktogramme sind auf der Ordinate horizontal verschoben dargestellt.

Die IR-Spektren (nicht gezeigt) für die kurz gealterten Proben bestätigen die Unterschiede zwischen den Proben. Zusätzlich zu dem beobachteten Georgeit Spektrum für c70/30-15 zeigt die decreasing pH Probe die typischen Aurichalcitbanden bei 970 cm^{-1} und 1200 cm^{-1} als sehr schwache Banden und scharfe Banden bei 1385 cm^{-1} und 1050 cm^{-1} die typisch für Gerhardtit sind.

Die Auswertung der anionischen Zusammensetzung mittels TG-MS (EGA) liefert eine kleine Anreicherung von Karbonat für die constant pH Proben während des Alterns. Dies wird deutlich am Hydroxid/Karbonat Verhältnis welches sich von 1,2 nach 1,1 nach 120 min Altern verkleinert. Im deutlichen Gegensatz dazu durchlaufen die Proben der decreasing pH Methode eine ausgeprägte Umwandlung von einem hydroxidreichen Material bis zu ihrer Endzusammensetzung. Dies ist erkennbar an einem Wechsel des Hydroxid/Karbonat Verhältnis von 1,8 zu 1,3. Die absoluten Anteile dieser Anionen zeigen, dass Gerhardtit nur in geringen Anteilen von weniger als 20% Gewicht der Probe vorhanden ist. Weiter nimmt der Gehalt der HT-Karbonat Spezies stark während des Alterns der constant pH Proben von 37% nach 15 Minuten bis zu 23% nach 120 Minuten ab. Aus der unterschiedlichen Entwicklung der Feststoffe resultieren verschiedene Entwicklungen der Zersetzungsprozesse. Dies wird detaillierter im folgende Kapitel bei den Waschungen beschrieben.

6.3.4 Diskussion und Zusammenfassung

Bei der Alterung des Fällprodukts in der Mutterlauge werden sowohl deutliche Änderungen in der Suspension/Lösung als auch beim entstehenden Feststoff beobachtet. Der pH-Wert der Lösung steigt während der Alterung kontinuierlich an. Bei den theoretischen Vorüberlegungen zu den Titrationen in Kap. 4.4.1 wurden bereits die Karbonatgleichgewichte in Lösung beschrieben. Bei der Fällung wird mit einem Sodaüberschuss gearbeitet. Deswegen kann man davon ausgehen, dass am Ende der Fällung noch CO_3^{2-} als HCO_3^- unter Freisetzung von OH^- -Ionen in der Lösung vorliegt (RG3).

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^- \quad \text{(RG 3)}$$

Das HCO_3^- kann wiederum zu H_2CO_3 auch unter Freigabe von OH^- -Ionen disproportionieren (RG4).

$$H\,CO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^- \quad \text{(RG 4)}$$

H_2CO_3 zersetzt sich zu CO_2 und H_2O (RG7). Das entweichende gasförmige CO_2 verschiebt das Gleichgewicht, so dass die H_2CO_3 Bildung verstärkt wird, was durch die obenbeschriebene OH^- -Bildung zu einem Ansteigen des pH-Werts in der Lösung führt.

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \quad \text{(RG 7)}$$

Bei kupferreichen Proben wird zusätzlich ein abruptes Absinken des pH-Wertes zu Beginn innerhalb der ersten 25 min der Alterung beobachtet. Detaillierte Untersuchungen dieses pH-Absinkens haben gezeigt, dass dieser mit einer Kristallisation des gebildeten Feststoffs einhergeht. Aus dem amorphen Georgeit bildet sich nach dem pH-Einbruch Aurichalcit und Rosasit in dem Endprodukt. Das gleichzeitige Absinken des pH-Werts und der Leitfähigkeit deutet auf eine Verarmung der Lösung an Ionen hin. Die Kristallisation des Festkörpers benötigt CO_3^{2-} bzw. HCO_3^- oder auch OH^- -Ionen. Ein Einbau von CO_3^{2-} bzw. HCO_3^- bewirkt ein Absinken des pH-Werts, da bei Entziehen von CO_3^{2-} aus der Lösung eine Verschiebung des HCO_3^- Gleichgewichts bewirkt und dabei H_3O^+ frei wird (RG 5).

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CO_3^{2-} \quad \text{(RG 5)}$$

Zusätzlich bewirkt die Entziehung des HCO_3^- (RG 4) vermehrten Verbrauch von OH^- -Ionen, die wiederum zur Absenkung des pH-Werts führen. Ein detailliertes Modell für die ablaufende Prozesse während der Fällung und Alterung wird in Kapitel.6.5. gegeben.

Die pH-Einbrüche werden für einen Zusammensetzungsbereich von Cu/Zn 50/50 bis 90/10 beobachtet. Bei einer Zusammensetzung von 40/60 ist direkt zu Beginn der Alterung ein kurzes schwaches Absinken des pH-Wertes zu beobachten. Ein Vergleich mit den Ergebnissen der Charakterisierung der vorhanden Phasen im Abhängigkeit vom Zusammensetzungsbereich in der constant pH Probenreihe aus Kap. 6.2 zeigt, dass in der Zusammensetzungsbereich des pH-Einbruchs Rosasit beobachtet wird. Rosasit benötigt ein Cu/Zn Verhältnis von 50/50 bis 90/10. So kann der pH-Einbruch der Alterung der Bildung von Rosasit zugeschrieben werden. Bei einer Zusammensetzung von Cu/Zn 40/60 reicht die Kupferkonzentration am Ende der Fällung scheinbar nicht aus um Rosasit zu bilden. Dadurch kann der schwache, kurze pH-Einbruch zu Beginn der Alterung erklärt werden.

Obige Ergebnisse scheinen in einem Gegensatz zu dem pH-Verlauf der Alterung der increasing Titration (dargestellt in Kap. 4.4.5 Abb. 4.19) zu stehen. Bei der Alterung der increasing Titration wurde für eine Cu/Zn Zusammensetzung von 100/0 ein Abfallen des pH-Wertes während der

Alterung beobachtet. Dies wird in der constant pH Präparation nicht gefunden. Beim Vergleich der Alterung der constant pH Präparation mit der Titration muss man beachten, dass die Alterung hierbei bei unterschiedlichen Ausgangs-pH-Werten beginnt. Bei der constant pH Präparation beginnt die Alterung bei einem pH-Wert von 7, bei der increasing Titration bei 9,5 pH. Die Titration wurde mit dem singulären Kupfer-Karbonat-System durchgeführt, bei den Präparationen liegt das binäre Cu-Zn-System vor. Der Ansteigen des pH-Werts während der Alterung der constant pH Proben ist nach diesen Ergebnissen eine Funktion des pH-Wertes nach der Fällung und des Zinkgehalts in der Lösung.

Die Alterung der frisch gefällten Produkte in der Mutterlauge ist entscheidend für die Ausbildung der Phasen der Hydroxykarbonate. Bei den Untersuchungen der kurz gealterten (15 min Alterung) Proben im Vergleich zu den Standardproben (120 min Alterung) werden große Unterschiede zwischen den beiden Präparationsmethoden beobachtet. Bei den kurz gealterten Proben wurde die Alterung vor Erreichen des sonst beobachteten pH-Einbruchs der Lösung abgebrochen. Beide Proben zeigen amorphe Anteile in den Diffraktogrammen. Bei der constant pH Probe werden zusätzlich breite Rosasit- und Aurichalcitreflexe beobachtet. In der decreasing pH Probe dagegen werden Gerhardtitreflexe gefunden. Die IR-Untersuchungen bestätigen diese Ergebnisse. Die länger gealterten Proben zeigen bei beiden Präparationsmethoden als Phasen Aurichalcit und Rosasit. Die Umwandlungs- bzw. Kristallisationsschritt wird von dem beobachteten pH-Einbruch in der Suspension begleitet.

6.4 Waschung

Waschen wird offensichtlich angewendet um Natrium, welches meisten als Natriumnitrat vorliegt, zu entfernen. Es ist bekannt, dass es die Aktivität des Katalysators verringert (Sengupta et al., 1989). Einer der Gründe für seinen schädlichen Effekt wird in seiner Eigenschaft gesehen, das Sintern der Kupferpartikel zu verstärken. Daher ist die Entfernung des Natriums durch Waschen essentiell.

Wie im vorhergehenden Kapitel gezeigt, ist das Alterungsverhalten abhängig vom Cu/Zn Verhältnis. Die Waschungen des Katalysatorvorläufers könnten allerdings einen Einfluss auf seine strukturelle Zusammensetzung nehmen, ähnlich der Alterung in der Mutterlauge. Die Proben wurden für 10 min bei Raumtemperatur in einem konstanten Volumen (170ml) von bidest Wasser gerührt und danach über einer Fritte mit Papierfilter abgesaugt. Diese Prozedur wurde sechsmal wiederholt. Bei jedem Waschschritt wurde das Filtrat aufgefangen und bei Raumtemperatur die Leitfähigkeit und der pH-Wert bestimmt. Zusätzlich wurde für die Cu/Zn Zusammensetzung 70/30 nach jedem Absaugen eine Probe entnommen (ca. 2g feuchter Filterkuchen). Diese Proben wurden bei 120°C im Trockenschrank 20h getrocknet und danach mittels Elementanalyse (AAS), XRD, IR und TG-MS untersucht. Weiterhin wurden die Waschproben der im vorigen Kapitel

beschriebenen Alterungsproben c70/30-15, c70/30-120, d70/30-15 und d7030-120 analysiert und miteinander verglichen. Die erhaltenen Ergebnisse werden in dem folgenden Kapitel 6.4.2 dargestellt. Die Ergebnisse der Alterung und der Waschung führen aufbauend auf den Ergebnissen der Titrationen (Kap. 4.6) zu einem Modell für die bei beiden Präparationsmethoden ablaufenden Kristallisations- und Umwandlungsprozesse. Dieses Modell wird in der Diskussion vorgestellt.

6.4.1 Untersuchungen des Waschwassers der constant pH Proben

Die Entwicklung der Leitfähigkeit und der pH-Werte der Filtrate in Abhängigkeit von der Anzahl der Waschschritte ist in Abb. 6.33 für die c5050 Probe exemplarisch veranschaulicht.

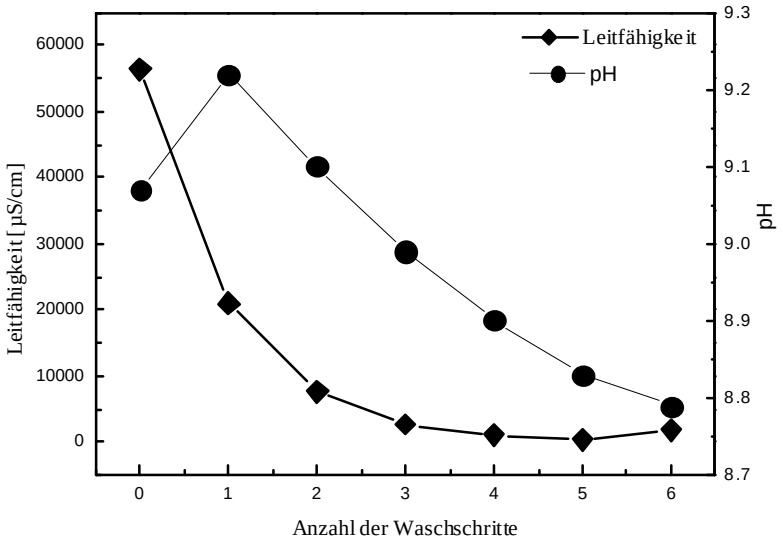


Abb. 6.33: Verlauf der Leitfähigkeit und des pH-Wertes im Waschwasser nach den Waschschritten, exemplarisch dargestellt für die c50/50 Probe.

Die Leitfähigkeitsmessungen zeigen für alle Zusammensetzungen den gleichen Verlauf. Mit steigender Anzahl von Waschschritten sinkt erwartungsgemäß die Leitfähigkeit mit einem exponentiellen Verlauf ab. Ab dem vierten Waschschritt sind fast alle löslichen Ionen ausgewaschen.

Der pH-Wert der Mutterlauge des ersten Waschschritts steigt an im Vergleich zum vorhergehenden ungewaschenen Filtrat. Mit weiteren Waschschritten sinkt der pH-Wert im Filtrat kontinuierlich. Es sind jedoch keine Unterschiede im Verlauf der Parameter pH-Wert und Leitfähigkeit in den Waschlösungen der verschiedenen Zusammensetzungen festzustellen.

6.4.2 Untersuchungen der Produkte der einzelnen Waschungen

Die Einflüsse der Waschschritte auf die resultierenden Präkursoren werden exemplarisch an der Zusammensetzung 70/30 untersucht.

AAS Messungen zeigen eine exponentielle Abnahme des Natriumgehalts in den Waschproben, dargestellt in Abb. 6.34.

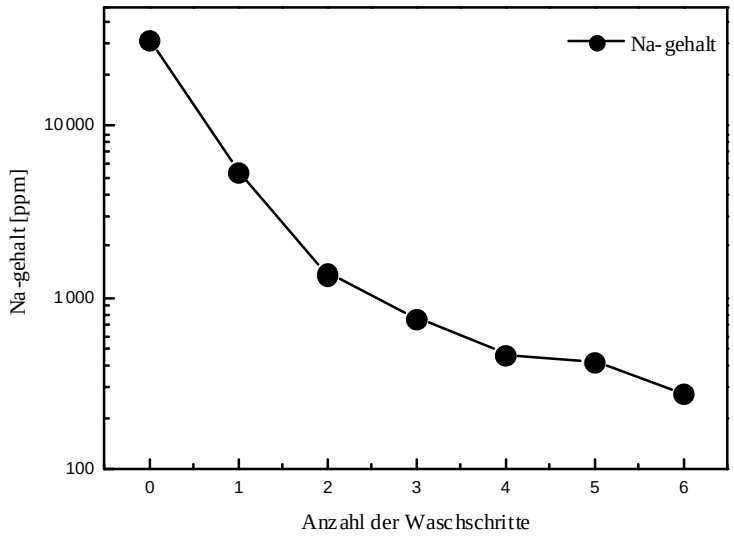


Abb. 6.34: Na-Gehalt in ppm in Abhängigkeit von den Waschschritten der c70/30 Probe. Y-Achse in logarithmischer Skalierung.

Der Natriumgehalt sinkt von 32032 ppm direkt nach der Fällung in der nicht gewaschenen Probe auf 470 ppm (Abnahme um 98,6 %) nach der vierten Waschung. Durch weitere Waschungen werden insgesamt 99,1 % des Natriums aus der Probe entfernt.

Mittels XRD kann nach der ersten Waschung kein kristallines $NaNO_3$ mehr nachgewiesen werden ($NaNO_3$ Reflex bei 29°2Θ nicht mehr detektiert). Durch die Waschungen werden in den Hydroxykarbonatphasen keine im XRD detektierbare Veränderungen induziert. Hat sich einmal durch die Alterung ein thermodynamisches stabiles Phasengefüge gebildet, können die Proben unbedenklich gewaschen werden, da durch die Waschungen weder Änderungen der Phasenzusammensetzung oder Rekristallisation der einzelnen Phasen beobachtet werden. Auch die IR-Spektren der Waschproben, zeigen keine signifikanten Veränderungen der Proben während der Waschschritte. Daher kann davon ausgegangen werden, dass durch die Waschungen lediglich vorhandenes Natrium entfernt wird.

Quantitative EGA zeigt keine Änderungen der anionischen Zusammensetzung bezüglich Hydroxid und Karbonat in allen Waschserien. Die TG-MS Profile der freiwerdenden Gase H_2O (Masse 18), CO_2 (Masse 44) und NO (Masse 30) zeigen dennoch Änderungen bei den Waschschritten. Bei beiden Präparationsmethoden werden in den Wasserprofilen Änderungen nach dem ersten Waschschritt beobachtet. Die maximale Zersetzungstemperatur des freiwerdenden Wassers verschiebt sich nach dem ersten Waschschritt zu höherer Temperatur. Am größten ist die Temperaturverschiebung bei den constant pH Proben. Nach 120 min Alterung tritt hier eine Verschiebung von 22°C, nach 15 min Alterung von 60°C auf. Bei den decreasing pH Proben beträgt diese Verschiebung nach 120 min Alterung 22°C und nach 15 min Alterung 5°C. Mit weiteren Waschschritten werden bei allen Proben nur noch geringe Temperaturverschiebungen im H_2O Profil von 2°C bis 8°C beobachtet. Nur bei der letzten Waschung der c70/30_15 min Probe verschiebt sich das Maximum der Temperatur des freiwerdenden Wassers um 45°C zu niedrigerer Temperatur. Die

Wasserprofile fallen bei allen Proben mit denen des ersten Zersetzungsschritts der CO_2 Profile zusammen. Im Folgenden werden zuerst die CO_2 Profile und dann die NO Profile der beiden Präparationsmethoden gegenübergestellt.

In Abb. 6.35 wird das Zersetzungsverhalten für CO_2 der c70/30 nach 15 und 120 min Alterung gegenübergestellt.

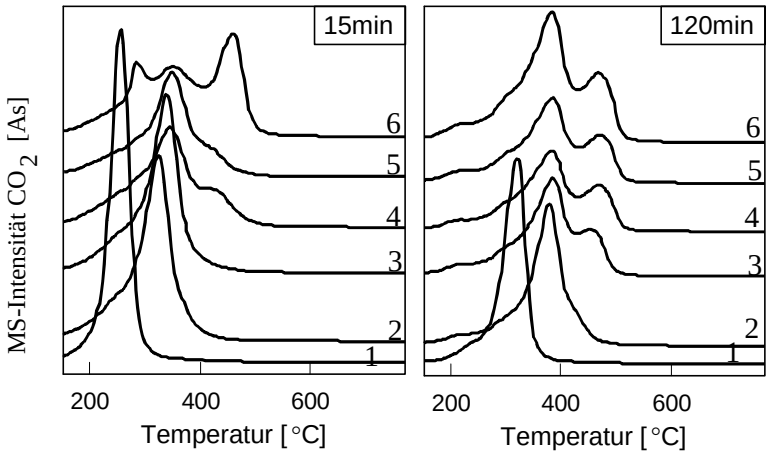


Abb. 6.35: Vergleich der TG-MS CO_2 Profile der Proben der Cu/Zn Zusammensetzung c70/30 nach 15 min und 120 min Alterung nach unterschiedlicher Waschanzahl. Die Profile sind auf der y-Achse verschoben dargestellt.

Die nur einmal gewaschenen Anfangsfällprodukte zeigen eine einstufige Zersetzung mit CO_2 und H_2O als freiwerdende Gase in einem Temperaturbereich von 250-310°C. Die zweite Waschung zeigt eine Verschiebung dieses ersten Zersetzungsschritts zu höheren Temperaturen für die Zersetzung mit freiwerdenden CO_2, wie in Tab. 6-6 für die maximalen Zersetzungsgeschwindigkeiten aufgelistet ist.

Tab. 6-6: Zersetzungstemperaturen der Hauptzersetzung des CO_2 und des HT-Karbonats für 70/30 Proben der decreasing pH (dpH) und constant pH (cpH) Serie 15 und 120 min gealtert bei 6 Waschschritten (w1-w6).

	Temp. Hauptzersetzung [°C]				Temp. HT-CO_3 Zersetzung [°C]			
	15min		120min		15min		120min	
	dpH	cpH	dpH	cpH	dpH	cpH	dpH	cpH
w1	240	260	310	320	-	-	425	-
w2	245	325	335	380	-	-	450	-
w3	250	340	340	380	-	-	460	450
w4	250	350	340	380	-	425	470	475
w5	250	350	340	380	-	430	470	475
w6	250	350	340	380	-	460	470	475

Tab. 6-7: Anteil des HT-Karbonats in % für 70/30 Proben der decreasing pH (dpH) und constant pH (cpH) Serie 15 und 120 min gealtert bei 6 Waschschritten (w1-w6).

	HT-CO_3 [%]			
	15min		120min	
	dpH	cpH	dpH	cpH
w1	-	-	11	-
w2	-	-	17	0
w3	-	-	17	22
w4	-	19	18	25
w5	-	22	18	25
w6	-	37	18	27

Dieser Effekt ist verstärkt für die constant pH Proben mit Verschiebungen von 260°C zu 325°C und 320°C zu 380°C für die kurzen und lang gealterten Proben im Vergleich zu der Erhöhung von 310°C zu 340°C in der d7030-120 Probe. In den folgenden Waschschritten wird eine kleiner Anstieg dieser Temperaturen für die c70/30_15 bis zur 4. Waschung beobachtet. Nach der 4. Waschung bleiben die Zersetzungstemperaturen konstant. Bei der 120 min gealterten constant pH Probe bleibt die Zersetzungstemperatur schon nach der 2. Waschung konstant. Mit fortlaufender Waschung werden bei der c70/30_15 nach der 4. Waschung und bei der c70/30_120 nach der 2. Waschung HT-Karbonat Spezies gefunden. Die Anteile des HT-Karbonats, dargestellt in Tab. 6-7, steigen mit den Waschschritten an. Zusätzlich ist eine Zunahme für die maximale Zersetzungstemperatur des HT-Karbonats, dargestellt in Tab. 6-6, zu beobachten. Auffällig ist das CO_2 Profil der c70/30_15 Probe nach der 6. Waschung. Es besteht aus drei Zersetzungsschritten, wobei die Temperatur des mittlere Schritts mit der der ersten Hauptzersetzung der vorhergehenden Waschung übereinstimmt. Es wird noch ein zusätzlicher vorgelagerter Zersetzungsschritt bei einer Maximaltemperatur von 285°C beobachtet. Gleichzeitig ist die dritte Zersetzung des HT-Karbonats die intensivste der drei Schritte, was auch an dem hohen Anteil von 37% HT-Karbonat im Vergleich zur 5. Waschung von 22% sichtbar wird.

Bei den decreasing pH Proben wird ein anderes Verhalten der beiden verschieden gealterten Proben im Vergleich zu den beiden constant pH Proben bei der Zersetzung beobachtet. Die CO_2 Profile, dargestellt in Abb. 6.36, der 15 min gealterten Probe zeigen nur einen Zersetzungsschritt.

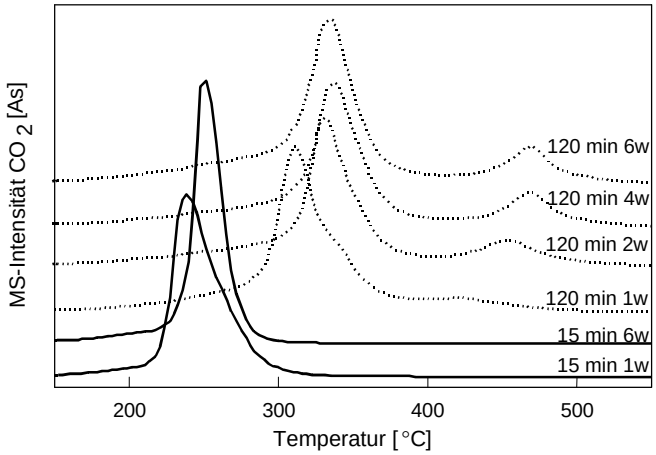


Abb. 6.36: Vergleich der TG-MS CO_2 Profile der Proben der d70/30 Proben nach 15 min und 120 min Alterung nach unterschiedlicher Waschanzahl. Die Profile sind auf der y-Achse verschoben dargestellt.

Die Temperatur dieser Zersetzung verschiebt sich nach der 1. Waschung und 2. Waschung um jeweils 5°C zu höherer Temperatur. Da bei allen nachfolgenden Waschungen keine Änderungen des CO_2 Profils beobachtet werden, werden sie nicht in Abb. 6.36 dargestellt. Die H_2O Profile fallen mit den CO_2 Profilen zusammen. Bei der Zersetzung der d70/30_120 Probe werden ähnliche CO_2 Profile wie bei der c70/30_120 Probe beobachtet. Die Zersetzung des HT-Karbonat wird schon bei der 1. Waschprobe beobachtet. Die Anteile an HT-Karbonat sind mit 18% im Endprodukt geringer als bei den constant pH Proben mit 37% für die 15 min und 27% für die 120 min Probe.

Die TG-MS Profile der Masse 30 (NO) zeigt die Natriumnitratentfernung, welches um 750°C sich zersetzt, wie in Abb. 6.37 für die constant pH Proben gezeigt wird.

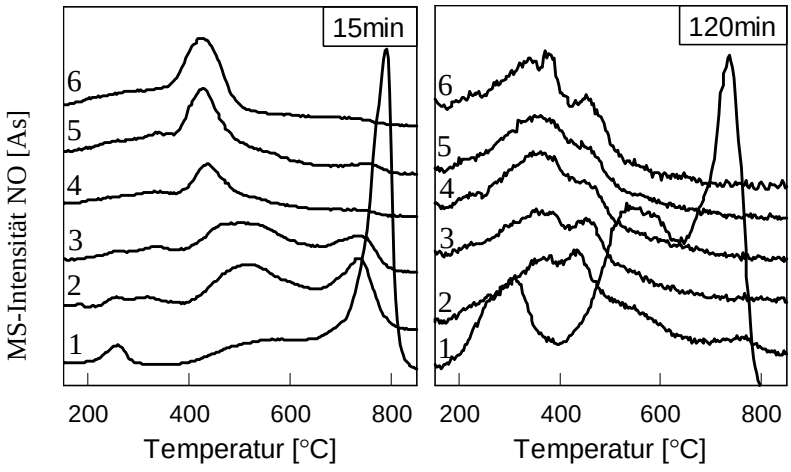


Abb. 6.37: Vergleich der TG-MS NO Profile der Proben der c70/30 Proben nach 15 min und 120 min Alterung nach unterschiedlicher Waschanzahl. Die Profile sind auf der y-Achse verschoben dargestellt.

Zusätzlich werden breite Signale in einem Temperaturbereich von 200°C bis 500°C und 70°C bis 180°C für die Waschungen der 120 min gealterten Probe beobachtet. Bei der c70/30_15 Probe werden schärfere Signale bei den letzten drei Waschungen in einem Temperaturbereich von 340°C bis 520°C beobachtet. Breite, schlecht aufgelöste Profile zeigen die vorhergehenden Waschungen

bei Temperaturen zwischen 380°C und 640°C. Bei beiden constant pH Proben unterscheidet sich das NO Profil der 1. Waschung deutlich von denen der nachfolgenden Waschungen. Es ist eine intensive Zersetzung bei 788°C für die 15 min gealterte Probe, bei 738°C für die 120 min gealterte Probe zu beobachten. Die c70/30_120 Probe zeigt eine dreistufige Zersetzung mit deutlich unterscheidbaren Signalen. Die 15 min gealterte Probe zeigt dagegen die schon erwähnte intensive $NaNO_3$ Zersetzung bei 788°C, eine breite um 600°C und eine Zersetzungsstufe bei einer niedrigen Temperatur von 260°C.

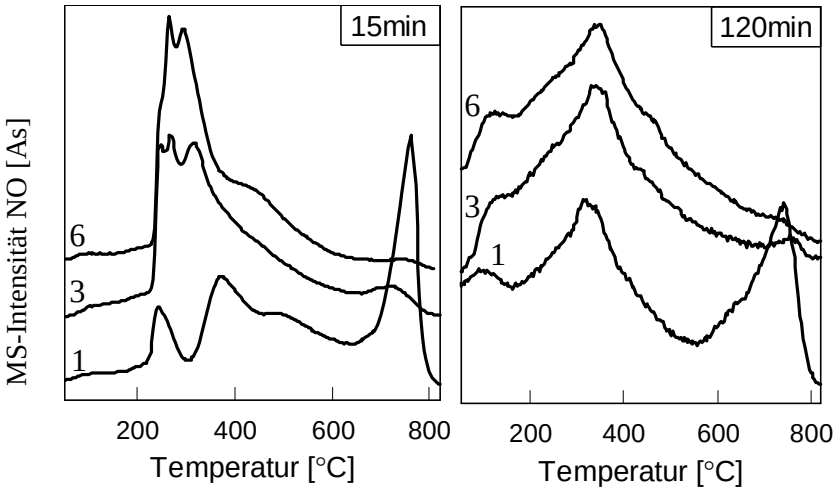


Abb. 6.38: Vergleich der TG-MS NO Profile der Proben der d70/30 Proben nach 15 min und 120 min Alterung nach unterschiedlicher Waschanzahl. Die Profile sind auf der y-Achse verschoben dargestellt.

Die NO Profile der Zersetzung der decreasing pH Waschproben werden in Abb. 6.38 gezeigt. Zur übersichtlichen Darstellung werden nur NO Profile der Proben dargestellt, bei denen Änderungen deutlich werden. Wie schon bei den constant pH Proben beschrieben werden nach der 1. Waschung drei unterschiedliche Zersetzungen beobachtet. Mit weitergehender Waschung wird NO bei der d70/30_120 Probe als breites Signal zwischen 170 und 670°C frei. Zusätzliche sind noch Zersetzungen um 120°C zu beobachten. Im Vergleich dazu zeichnen sich die Zersetzungen der d70/30_15 Probe durch schärfere Prozesse aus in einem Temperaturbereich von 220°C bis 390°C aus.

Für die unterschiedlich lang gealterten 70/30 Proben bestätigen die Daten, dass die Abnahme von $NaNO_3$ weitgehend nach dem ersten Waschschritt abgeschlossen ist. Nur bei der 15 min Probe werden noch Zersetzungen unter Freisetzung von NO in diesem Temperaturbereich bis zum 3. Waschschritt beobachtet. Es wird angenommen, dass weiteres $NaNO_3$ während der Bildung der Hydroxykarbonate beim Waschen gebildet wird. Generell werden kleine Signale bei der Zersetzung der Hydroxykarbonate in einem Temperaturbereich von 200°C bis 500°C beobachtet. Dies weist auf eingebaute Spurenanteile von Nitrat in den Präkursoren hin. Ihre Signale sind breit und zeigen eher eine Koexistenz mit der Matrixphase als eine Mischung definierter Phasen an. Bei der Zersetzung der Waschproben kann deutlich eine Verschiebung des freigewordenen NO nach der 1. Waschung zu niedrigeren Temperaturen beobachtet werden. Dies wird besonders deutlich bei

der Zersetzung der d70/30_15 Probe deutlich. Fortgesetztes Waschen führt zu einer Verschiebung der Zersetzungspeaks zu niedriger Temperatur und Zunahme seiner Intensität. Augenscheinlich wird NO_3^- aus dem $NaNO_3$ in die Hydroxykarbonate eingebaut, die sich bei niedrigeren Temperaturen zersetzen. Eine ähnliche Entwicklung wird für die Probe c7030-15 beobachtet, wo die Zersetzung dieser NO_3^- Spezies mit der des HT-Karbonats Spezies zusammenfällt. Die Ausdehnung der Umwandlung ist aber wenig ausgeprägt. Dies weist auf einen Einbau des NO_3^- in andere wahrscheinlich amorphe Komponenten hin.

Die interessante Frage, die sich stellt ist, ob das gebildete HT-Karbonat ein Ergebnis der Waschprozedur ist oder schon in den gealterten Produkten existiert und nur durch die veränderte Zersetzung durch die Nitrat enthaltenen Komponenten entsteht. Obwohl die Abnahme des Natriumnitratgehalts mit der Bildung von HT-Karbonat korreliert, zeigt eine genaue Untersuchung der Massenprofile der Masse 30, dass die beiden Ereignisse nicht übereinander fallen. Wie in Abb. 6.35 und Abb. 6.37 für die c7030-120 Probe gezeigt, wird das HT-Karbonat nach dem dritten Waschschritt beobachtet, wogegen beinahe keine Änderungen im NO Profil nach der ersten Waschung gefunden werden. Die Abwesenheit von Signalen um 740°C zeigen eine vollständige Entfernung des $NaNO_3$ an. Dies legt stark die Schlussfolgerung nahe, dass diese beiden Ereignisse unabhängig von einander sind. Auf der anderen Seite zeigt selbst das Fehlen von HT-Karbonat bei minimalen Anteilen von NO_3^- die nach dem zweiten Waschschritt noch vorhanden sind, die Empfindlichkeit der HT-Karbonatbildung gegenüber diesem Anion an. Es ist zu bemerken, dass die Natriumnitratanteile, die anfänglich in das Präzipitat eingeschlossen werden, für die Proben mit längerer Alterungsdauer deutlich niedriger sind.

6.4.3 Zusammenfassung

Das Waschen des Fällprodukts nach dem Altern in der Mutterlauge, entfernt Natriumnitrat aus dem Produkt. Der Natriumgehalt im Feststoff nimmt mit zunehmenden Waschungen exponentiell ab. Durch den Natriumnitratgehalt der Proben wird die Grenzschicht zwischen CuO und ZnO und ihre Dispersion im Kalzinierungsprodukt beeinflusst. TG-MS Untersuchungen haben gezeigt, dass der Natriumnitratgehalt der Proben die Bildung des HT-Karbonats beeinflusst. Selbst geringe Spuren von Nitrat, welches sich bei Temperaturen um 750°C zersetzt, verhindert die Bildung des HT-Karbonats. Bei kurz gealterten Proben ist der Anteil der Nitratspezies, die sich bei Temperaturen zwischen 200°C und 500°C zersetzt, deutlich höher als bei länger gealterten Proben. Dieser Anteil wird mit zunehmenden Waschschritten größer. Hieraus wird geschlossen, dass sich während des Waschens Nitrat in die Hydroxykarbonate einbaut. Eine Alterung während des Waschens kann nicht ausgeschlossen werden, wurde aber bei diesen Untersuchungen nicht beobachtet. Diese beim Waschen stattfindenden Umwandlungsprozesse und das Auswaschen des Natriumnitrats sind Voraussetzungen für die Bildung von HT-Karbonat.

6.5 Modell für die Präkursorbildung bei zwei verschiedenen Präparationsmethoden

Im folgenden Kapitel werden aus den Ergebnissen des Einflusses der Präparationsbedingungen: Fällmethode, Alterung und Waschung ein Modellvorschlag über die Prozesse in Lösung und im Festkörper entwickelt. Auch werden die Vorüberlegungen zu den Titrationen (Kap. 4.4.1) und die Ergebnisse der Titrationen (Kap. 4.6) mit in Betracht gezogen. Dieses Modell wird aufgrund von Untersuchungen an Proben mit einem Cu/Zn Verhältnis von 70/30 aufgestellt. Deswegen ist es nur für dieses Verhältnis gültig. Es kann nicht ausgeschlossen werden, es ist sogar zu erwarten, dass für zinkreiche Proben die Prozesse anders verlaufen.

Bevor das Modell entwickelt wird, werden im folgenden die wichtigsten Ergebnisse, die das Modell unterstützen, kurz zusammengefasst.

Präparationsmethode: Bei einer Standardpräparation mit 120 min Alterung werden Aurichalcit und Rosasit in Proben der Cu/Zn Zusammensetzung 70/30 gefunden. Hierbei liefert die constant pH Methode einen höheren Rosasitanteil im Präkursor als die decreasing pH Methode. Die Proben der decreasing pH Präparation enthalten folglich mehr hydroxidreicheres Aurichalcit. In den Proben der decreasing pH Methode werden generell kleinere Kristallite der Phasen gefunden. Die kristallinen Rosasitanteile haben ein höheres Cu/Zn Verhältnis.

Alterung: Die Kristallisation eines Festkörpers wird während der Alterung von einem Absinken des Lösungs-pH-Werts begleitet. Dieser ist bei den decreasing pH Präparation schwächer ausgeprägt als bei der constant pH Methode. Weiterhin nimmt der Hydroxidgehalt in den Präkursoren während der Alterung ab. Präparierte Proben, die bis kurz vor dem Einbruch des pH-Wertes gealtert wurden, enthalten bei der constant pH Fällung Aurichalcit und Rosasit. Bei den entsprechenden decreasing pH Proben wird dagegen zusätzlich Gerhardtit beobachtet.

Waschungen: TG-MS Untersuchungen der Waschproben weisen auf den Einbau von Nitrat in den Festkörper bei kurz gealterten Proben hin. Mit zunehmenden Waschschritten steigt dieser Nitrateinbau an.

Titrationen des Kupfer-Karbonat-Systems: Bei allen Titrationen wird zu Beginn der Titration $Cu(OH)_2$ gebildet. Bei der schnellen decreasing Titration wird als Endprodukt eine Mischung aus Gerhardtit und Malachit gefunden. Diese Mischung wandelt sich nach der Alterung in Gerhardtit um. Hierbei wird kein pH-Einbruch beobachtet. Bei der Alterung der schnellen increasing Titration wird die Umwandlung von Gerhardtit in Malachit von einem pH-Einbruch begleitet, der auch bei der Alterung von kupferreichen binären Cu-Zn-Hydroxykarbonaten beobachtet wird. Die Bildung von Gerhardtit ist kinetisch bevorzugt gegenüber dem thermodynamisch stabileren Produkt im alkalischen Bereich Malachit. Dies gilt nur für das zinkfreie System.

Im Folgenden wird das aufgestellte Modell vorgestellt, dargestellt in Abb. 6.39 für die constant pH und in Abb. 6.40 für die decreasing pH Methode. Die Reaktionsgleichungen der Umwandlungen

sind in der Abbildung durch Kreise symbolisiert. Die Gleichungen werden im folgenden Text vorgestellt.

constant pH

Bei der constant pH Methode wird bei einem konstanten pH-Wert von 7 gefällt. Nach der Fällung steigt der Lösungs-pH-Wert an und die Kristallisation von Aurichalcit und Rosasit erfolgt aus einem amorphen Feststoff. Diese Kristallisation wird von einem Absinken des pH-Wertes begleitet. Bei der Reihenfolge der Festkörperbildung bei den constant pH Proben wird vorausgesetzt, dass zuerst amorphes $Cu(OH)_2$ wegen des azideren / saureren Charakters von Cu^{2+} im Vergleich zu Zn^{2+} ausfällt. Das $Cu(OH)_2$ reagiert spontan mit Zn^{2+} und CO_3^{2-} und bildet ein gemischtes amorphes Hydroxykarbonat (Georgeite) mit der anionischen Zusammensetzung von Rosasit nach

$$Cu(OH)_2 + Zn^{2+} + CO_3^{2-} \longrightarrow [(Cu,Zn)_2(OH)_2CO_3] \quad \text{Gl. 1}$$

wie in Abb. 6.40 dargestellt.

In einer Konkurrenzreaktion bildet das langsamer ausfallendere Zinkhydroxid mit den restlichen Cu^{2+} Ionen ein hydroxidreiches Material. Zusätzlich wird angenommen, dass dieses Material nach Gl. 2 den Hauptteil des im Präkursor gefundenen Nitrats einbaut.

$$[M(OH)_x]_s + NO_3^- \longrightarrow [M(OH)_{x-1}(NO_3)]_s + OH^- \quad \text{Gl. 2}$$

Das Vorhandensein unterschiedlicher Spezies in den Präzipitaten wird nachgewiesen durch die komplexen thermischen Zersetzungskurven, wo das kleinere Signal vor den Hauptzersetzungen den hydroxidreichen Spezies zugewiesen wird. So ist die Präkursorbildung keine Ko-Fällung im strikten Sinne. Sie könnte als „inkongruent“ bezeichnet werden, verursacht durch die unterschiedlichen Kinetiken der Festkörperbildung für beide Materialien. Dies erklärt die beobachteten Phasenmischungen.

Der Prozess der Präkursorbildung setzt sich deutlich während der Alterung fort, was für die Wichtigkeit dieses Prozessschrittes spricht. Während der Alterung wandeln sich wahrscheinlich die zuerst gefällten Feststoffe langsam über Auflösung und Wiederfällung um. Zwei Reaktionen sind denkbar (Reaktion 4 und 5) entweder der direkte Angriff von Hydroxid oder durch Hydrolyse.

$$[M_x(OH)_{2x-1}(NO_3)]_s + OH^- \longrightarrow [M_x(OH)_{2x}]_s + NO_3^- \quad \text{Gl. 4}$$

$$[M_x(OH)_{2x-1}(NO_3)]_s + H_2O \longrightarrow [M(OH)_{2x}]_s + HNO_3 \quad \text{Gl. 5}$$

Zusätzlich könnte Karbonat oder Hydrogenkarbonat über einen Anionenaustausch eingebaut werden, obwohl dies nicht sehr wahrscheinlich ist (Gl. 6).

$$[M_x(OH)_{2x-1}(NO_3)]_s + HCO_3^- \longrightarrow [M_x(OH)_{2x}(HCO_3)(H_2O)] + NO_3^- \quad \text{Gl. 6}$$

Diese Reaktionen bewirken einen Verlust von Nitrat und führen zu einem hydroxidreichen Zwischenstufe. Eine ähnliche Entwicklung wurde für die Umwandlung von Gerhardtit in Malachit über den Einbau von Karbonat schon bei den Titrationen beobachtet. Im Detail kann ein Austausch der Kationen während der Reifung der vorgeformten Feststoffe nicht ausgeschlossen werden (Fragezeichen in Abb. 6.40).

Die Reorganisation des Feststoffs führt evtl. zur Bildung von Keimen der beiden kristallinen Phasen Aurichalcit und Rosasit aus entweder Georgeit oder dem amorphen hydroxidreichen Material. Die Prozesskinetik hängt deutlich vom Cu/Zn Verhältnis ab. Sobald die Keime ihre kritische Größe überschritten haben, erfolgt die Kristallisation sehr schnell und beide Phasen kristallisieren simultan. Verschiedene Wachstumsgeschwindigkeiten sind vom Cu/Zn Verhältnis abhängig. Sie könnten die Ursache für die unterschiedlichen Kristallitgrößen von Rosasit sein. Es wird weiterhin angenommen, dass die hydroxidreiche Zwischenstufe als Heterokeim für die Bildung von Aurichalcit und Hydrozinkit dienen könnte. Hierfür spricht die Schichtstruktur derselben, wenn man voraussetzt, dass die Zwischenstufe auch eine Schichtstruktur annimmt. Die pH-Entwicklung ist ein Indikator für die Kristallisation, entstanden aus der hohen Geschwindigkeit der Hydrolyse und Polykondensationsreaktionen. Vermutlich geschieht dieser Prozess eher über eine Reorganisation des Feststoffs unter Beibehaltung der lokalen Anordnung um die Metallatome, denn über einen vollständigen Auflösungs-Wiederfällungs-Prozess. Die verschiedenen Größen des pH-Wechsels spiegeln die Kristallisationskinetik wider.

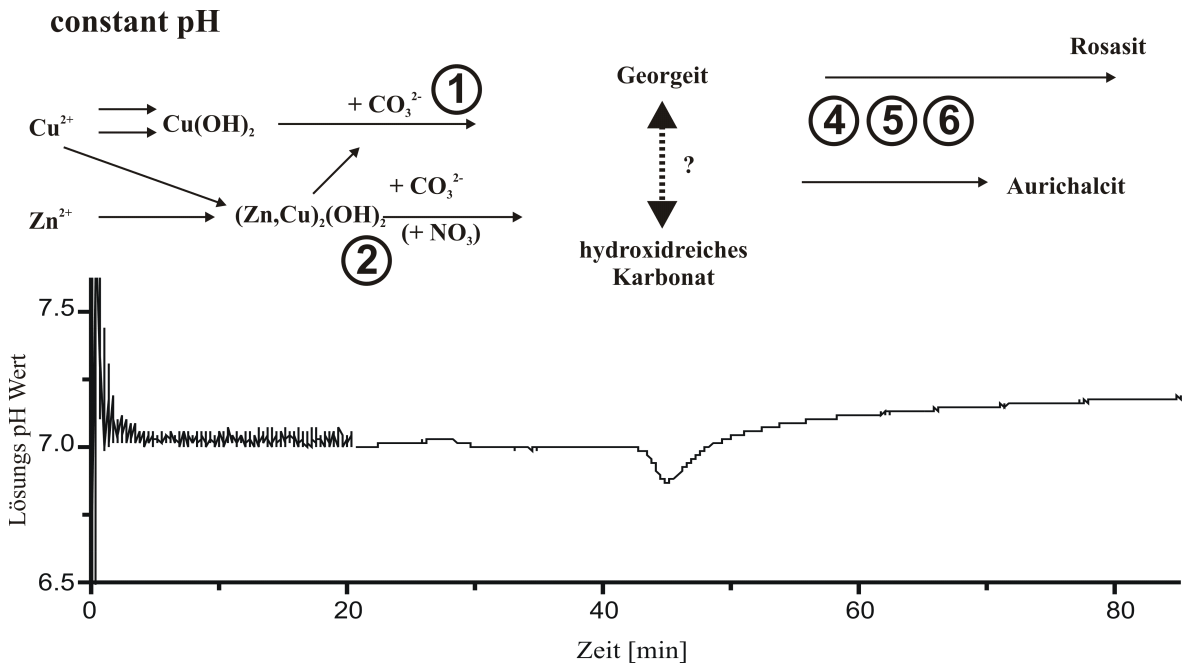


Abb. 6.39: Modell für die Bildungswege der Präkursor für die constant pH Präparationsmethode. Gezeigt wird auch ein typischer Verlauf des pH Wertes während der Fällung (20min) und der anschließenden Alterung (120 min, gezeigt bis 85 min Alterung).

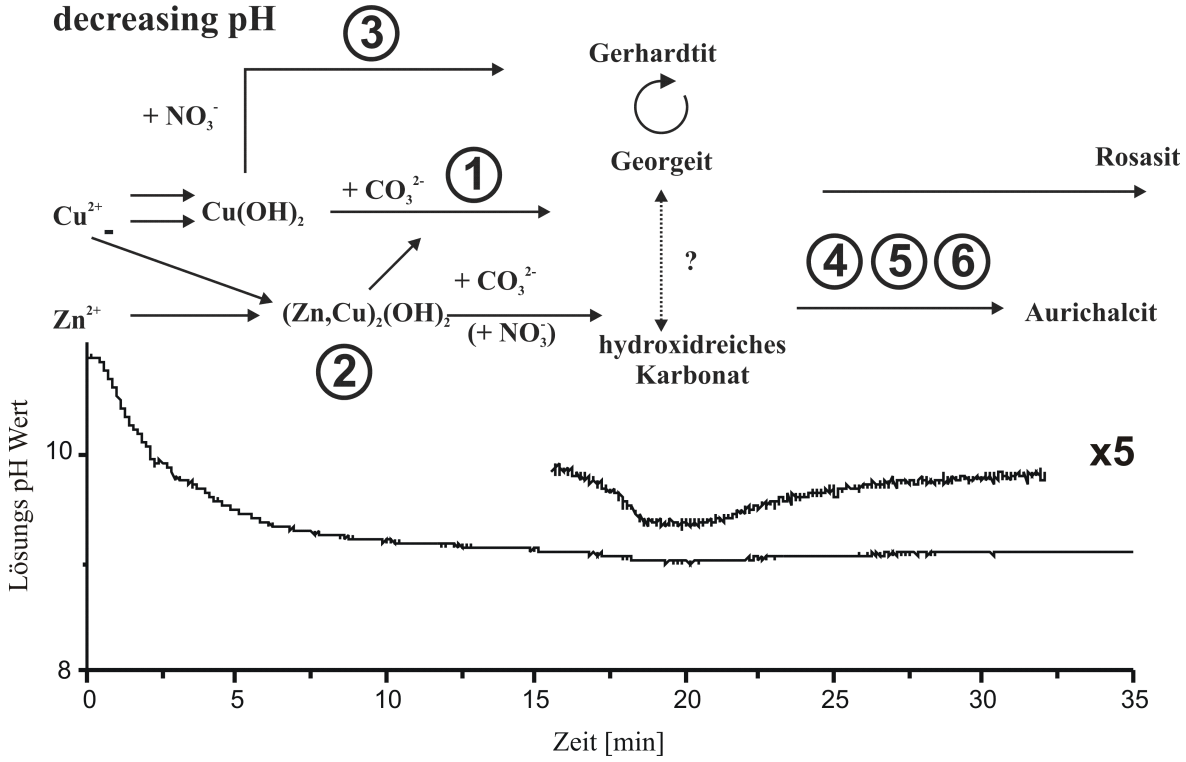


Abb. 6.40: Modell für die Bildungswege der Präkursor für die decreasing pH Präparationsmethode. Gezeigt wird auch ein typischer Verlauf des pH Wertes während der Fällung (bis 6 min) und der anschließenden Alterung (120min, gezeigt bis 35min).

decreasing pH

Bei der decreasing pH Präparation wird über einen pH-Bereich von 11 bis 9 pH gefällt. Dies verändert die Fällungswege und –kinetiken im Vergleich zur constant pH Methode. Die Alterung bei der decreasing pH Methode beginnt folglich im alkalischen Bereich. Auch hier wird ein Absinken des pH-Wertes nach 20 min Alterung beobachtet.

Der Bildungsweg in der decreasing pH Präparation ist aufgrund der ausgeprägten Unterschiede der Fällungskinetiken der Metalle viel komplexer als für die constant pH Präparation. Die alkalischeren Bedingungen verstärken die $Cu(OH)_2$ Bildung als erstes, aus dem ein kupferreiches Georgeite nach Gleichung 1 gebildet wird. Gleichzeitig bildet sich aus $Cu(OH)_2$ mit Nitrat Gerhardtit als kristalline Zwischenstufe (Gl. 3).

$$2[Cu(OH)_2]_s + NO_3^- \longrightarrow [Cu_2(OH)_3(NO_3)]_s + OH^- \quad \text{Gl. 3}$$

Dieses wird durch die Beobachtungen bei den Titrationen bestätigt. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion ist höher durch den amphoteren Charakter von Zink , welches zu einem späteren Zeitpunkt fällt als in der constant pH Präparation. Folglich wird das hydroxidreiche Zwischenprodukt zu einem größeren Anteil als in der constant pH Präparation gebildet und enthält zusätzlich mehr Zink. Beide Faktoren führen zu einer bevorzugten Bildung von Keimen für Aurichalcit aus diesem Material.

Gerhardtit reagiert während der Alterung mit Karbonat unter Bildung von Rosasit. Zusätzlich wird gleichzeitig Georgeite, wie auch bei der constant pH Fällung beobachtet, gebildet. Trotzdem verstärkt das Vorherrschen von Hydroxid im alkalischen pH-Bereich die Bildung von hydroxidreichen Zwischenstufen im oben beschriebenen Umwandlungsprozess. Daraus resultiert die kontinuierliche Rückbildung von Gerhardtit, wie in Abb. 6.40 mit einem Kreis deutlich gemacht wird. So kann nicht ausgeschlossen werden, dass Gerhardtit als eine Speicherphase für Cu^{2+} während der Kristallisation von Rosasit aus Georgeit dient. Die aus diesem Mechanismus abgeleitete ausgedehnte Nukleationsdauer stimmt mit den gefundenen kleineren Kristalliten für die decreasing pH Fällung im Vergleich zur constant pH Fällung überein. Weiterhin stimmt dieser Mechanismus mit dem beobachteten weniger ausgeprägten pH-Einbruch während der Alterung für die decreasing pH Proben überein. Da es nicht bekannt ist, dass Gerhardtit große Mengen an Zn^{2+} einbauen kann und Georgeit größere Mengen Kupfer enthält, erklärt der oben angegebene Mechanismus die höheren Cu/Zn Verhältnisse für die kristallinen Rosasitanteile in den decreasing pH Proben.

Der vorgeschlagenen Bildungsweg mit $Cu(OH)_2$ und Gerhardtit als Zwischenstufen beeinflusst im Einzelnen die kupferreichen Proben mit einem Kupfergehalt von 60-80mol% bezüglich ihrer Phasenzusammensetzung und mikrostrukturellen Eigenschaften. Ein ähnlicher Mechanismus über Kationenspeicherung könnte auch für die zinkreichen Proben gelten.

In dieser Arbeit wurde kein Hinweis auf eine Anreicherung von Zink in Rosasit begleitend zur

Aurichalcitumwandlung gefunden. Der Grund könnte am geringen Anteil von gebildeten Aurichalcit im untersuchten Zusammensetzungsbereich, der nicht ausreicht um das Cu/Zn Verhältnis im Rosasit deutlich zu ändern. Auch könnte die Ausbildung von amorphen Phasen der Grund für das Nicht-Beobachten von Zinkanreicherung im Rosasit sein. Wahrscheinlich ist die CO_3^{2-}/HCO_3^- Konzentration bestimmend für die oben beschriebenen Umwandlungen.

Eine weitere Abweichung zu früheren Berichten über den Bildungsprozess der Hydroxykarbonate ist, dass kein Natriumzinkkarbonat ($Na_2Zn_3(CO_3)_4*3H_2O$) als Zwischenstufe in keinem der Alterungsexperimente dieser Arbeit nachgewiesen werden konnte. In der Literatur wird diese Phase als ein entscheidender Präkursor für die zinkreichen Hydroxykarbonate bezeichnet (Spencer, 2000) (Fujita et al., 1995). Die Autoren verwendeten hier aber ein höheres Karbonat zu Metal Verhältnis als das in dieser Arbeit verwendete. Die Schlussfolgerung daraus ist, dass Natriumzinkkarbonat nicht generell eine Zwischenstufe bei der Bildung von Hydroxykarbonaten Präkursoren ist.

6.6 Voruntersuchungen zur Trocknung

Nach dem Absaugen des Fällprodukts nach der letzten Waschung wird der entstandene Präkursor getrocknet. Industriell wird hierfür die Sprühtrocknung eingesetzt, im Labormaßstab werden die Präzipitate im Trockenschrank getrocknet. Die übliche Trocknung der in dieser Arbeit hergestellten Proben erfolgte bei 120°C über 20h im Trockenschrank.

Eine c70/30 Probe wurde für die Voruntersuchungen zur Trocknung eingesetzt. Ein Teil dieser Probe wurde bei 90°C 24h im Trockenschrank getrocknet. Ein weiterer Teil wurde in einer Schlammtrocknungsanlage bei 40°C 24h getrocknet. Die Schlammtrocknung unterscheidet sich von einer Trocknung im Trockenschrank durch eine konstante Luftfeuchtigkeit. Die Probe wird kontinuierlich mit trockener Luft gespült, die resultierende feuchte Luft wird abgekühlt, das Wasser kondensiert und die rückgeführte Luft wird wieder zur Trocknung verwendet. Die erhaltenen Trocknungsprodukte wurden mit XRD, TA und IR-Spektroskopie untersucht und mit den Ergebnissen der Analyse einer Standardprobe verglichen.

Mit keiner der verwendeten Untersuchungsmethoden konnten Unterschiede zwischen den Trocknungsproben festgestellt werden.

6.7 Voruntersuchungen zur Kalzinierung

Bei der Kalzinierung werden die Cu-Zn-Hydroxykarbonate in ihre Metalloxide überführt. Der aktive Katalysator entsteht durch Reduktion im technischen Reaktor. Die während der Kalzinierung freigesetzten Gase und die verbleibenden Anionen beeinflussen die stattfindenden Festkörperreaktionen während der Umwandlung der Präkursoren in die Metalloxide. Das bei der thermischen Zersetzung beobachtete HT-Karbonat macht eine eingehendere Untersuchung der Kalzi-

nierung notwendig. Die Zersetzung des HT-Karbonats wird bei Temperaturen ab 400°C beobachtet. Die verwendete Kalzinierungstemperatur von 330°C lässt daher den Schluss zu, dass sich nach der Kalzinierung noch HT-Karbonat in der Probe befindet. Als Untersuchungsmethode wird hierfür hauptsächlich die Thermogravimetrie gekoppelt mit einem Massenspektrometer und IR-Spektroskopie eingesetzt.

Im Folgenden werden die Ergebnisse von Untersuchungen an kupferreichen Proben der constant pH Probenserie vorgestellt. Die untersuchten Parameter sind die Einwaage der Präkursormenge bei der Kalzinierung unter unterschiedlichen Gasatmosphären.

Die Standardkalzinierung der gefällten Präkursoren wurde in einem Kammerofen mit einer Heizrate von 5°C/min bei einer Temperatur von 330°C über drei Stunden unter Luftatmosphäre und einer Einwaage von ca.4,5 g durchgeführt.

Auswirkungen unterschiedlicher Einwaagen bei der Kalzinierung auf die entstehenden Metalloxide

Es wurden zwei unterschiedliche Einwaagen für die Kalzinierung einer c70/30 Probe verwendet. Die Einwaagen betrugen 3,65 und 1,5 g, im folgenden als hohe Einwaage und niedrige Einwaage bezeichnet.

Die IR-Spektren der beiden Proben und des eingesetzten Präkursors sind in Abb. 6.41 dargestellt.

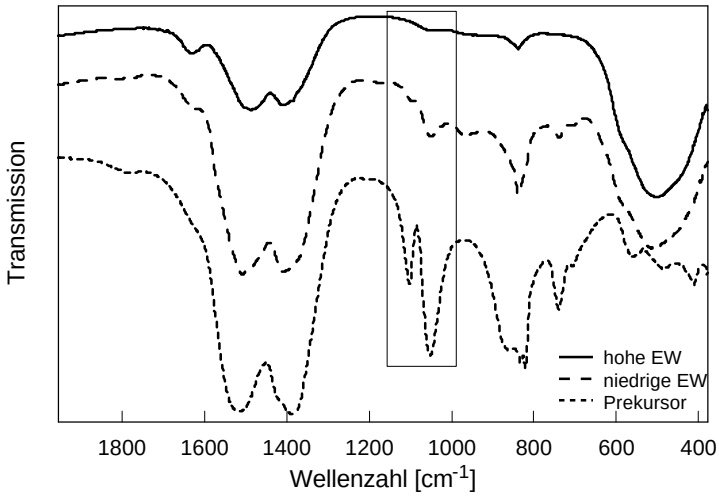


Abb. 6.41: Vergleich von IR-Spektren von mit zwei verschiedenen Einwaagen kalzinierten Proben und dem Ausgangspäkursor. Probe: c70/30, hohe Einwaage (EW): 3,65 g, niedrige Einwaage: 1,5 g.

In den IR-Spektren der kalzinierten Proben werden noch deutlich die Karbonatbanden des eingesetzten Präkursors beobachtet. Daraus folgt, dass die Zersetzung zu den reinen Metalloxiden noch nicht abgeschlossen ist. Das IR-Spektrum, der mit niedriger Einwaage kalzinierten Probe, zeigt im Wellenzahlbereich der asymmetrischen Streckschwingung des Karbonats eine breite Bande bei 1050 cm^{-1} und eine schwache Bande bei 1100 cm^{-1}. Wie bereits in Kap.6.2.2 beschrieben, ist diese Aufspaltung auf eine Symmetrieerniedrigung in der Malachit Struktur zurückzuführen. In der mit

hoher Einwaage kalzinierten Probe ist nur bei 1050 cm^{-1} eine schwache Bande zu beobachten. Daraus lässt sich folgern, dass die Probe mit hoher Einwaage einen geringeren Karbonatgehalt hat als die Probe mit niedriger Einwaage.

Dieses Ergebnis wird durch die quantitative TG-MS Untersuchungen bestätigt. Der Gewichtsverlust der Probe mit niedriger Einwaage beträgt 7%, der der Probe mit hoher Einwaage 16%. Die Menge des in der kalzinierten Probe verbliebenen Karbonats beträgt für die mit hoher Einwaage kalzinierten Probe 0,84 mmol CO_2/g und für die mit niedriger Einwaage kalzinierten Probe 2,22 mmol CO_2/g.

In der Probe mit der höheren Einwaage wird bei der Zersetzung eine größere Menge an Wasser frei als bei der Probe mit der niedrigeren Einwaage. Der Wasserdampfpartialdruck über der Probe ist höher und folglich wird lokal in einer anderen Atmosphäre kalziniert als bei der Probe mit niedriger Einwaage.

Einflüsse verschiedener Gasatmosphären auf das Zersetzungsverhalten der Präkursoren

Die oben beschriebenen Auswirkungen der unterschiedlichen Einwaagen lassen den Schluss zu, dass die während der Zersetzung entwickelte Gasatmosphäre einen Einfluss auf das Zersetzungsverhalten hat. Diese Überlegungen gaben den Anlass für Untersuchungen des Einflusses der Gasatmosphäre. Mit der Thermogravimetrie gekoppelt an ein Massenspektrometer steht eine geeignete Analysemethode zur Verfügung, die es ermöglicht die Kalzinierung in-situ mit zu verfolgen. Die ersten Untersuchungen über den Einfluss der Gasatmosphäre während der Kalzinierung wurden in der Thermowaage durchgeführt.

Es wurde eine Zersetzung der c70/30 Probe in der Thermowaage einmal mit bedecktem Tiegel und einmal ohne Deckel durchgeführt. Es wird davon ausgegangen, dass in dem bedeckten Tiegel ein höherer Wasser- und Kohlendioxidpartialdruck während der Zersetzung herrscht als in dem offenen Tiegel. Der Wasserdampf entsteht während der Zersetzung der Cu-Zn-Hydroxykarbonate in einem Temperaturbereich von 70°C bis 450°C. Das MS-Profil der Masse 18 lässt jedoch keinen Unterschied bei der Zersetzung mit Deckel und der ohne Deckel erkennen (nicht gezeigt). Im Gegensatz dazu wird eine deutliche Änderung im CO_2-Signal gefunden, dargestellt in Abb. 6.42.

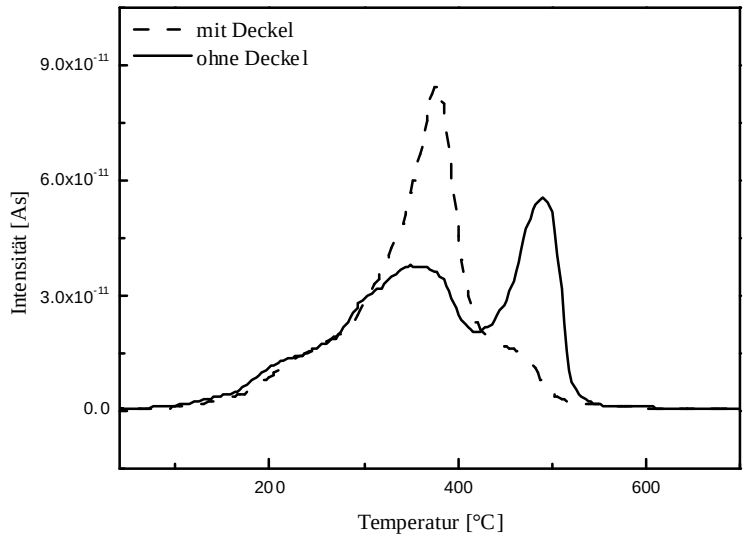


Abb. 6.42: CO_2-MS-Signal der Zersetzung einer c70/30 Probe in der TG, Probe im bedeckten Tiegel und im offenen Tiegel.

Bei der Zersetzung der c70/30 Probe ohne Deckel wird ein zweistufiges Zersetzungsverhalten unter Abgabe von CO_2 beobachtet. Hierbei ist die Intensität der zweiten Stufe höher als die der ersten Stufe. Im Unterschied hierzu wird bei der Zersetzung mit Deckel der Hauptanteil des freigesetzten CO_2 im ersten Schritt freigesetzt, der zweite Schritt erscheint nur noch als schwach ausgeprägte Schulter. Als Konsequenz hieraus ist der HT-Karbonatanteil bei der Zersetzung mit Deckel geringer als bei der ohne Deckel.

Allerdings zeigt eine aufgeprägte Kohlendioxidkonzentration von 10% keinen Einfluss auf das Zersetzungsverhalten der c70/30 Probe. Hier zeigt das DTG-Signal ein zweistufiges Zersetzungsverhalten. Der Gewichtsabbau beträgt für die erste Stufe 19% in CO_2-Atmosphäre im Vergleich zu 21% in synthetischer Luft. Bei der zweiten Stufe tritt ein Gewichtsverlust von 8% in einer CO_2-Konzentration von10% und von 7% in synthetischer Luft auf. Ein Kohlendioxidpartialdruck während der Kalzinierung in der Thermowaage bewirkt bei der c70/30 Probe eine geringe Erhöhung der HT-Karbonatanteils.

Bei den hier durchgeführten Voruntersuchungen zur Kalzinierung wurden nur die Parameter Einwaage des Präkursors und Gasatmosphäre während der thermischen Zersetzung untersucht. Der Einfluss der Gasatmosphäre wurde mittels TG-MS beobachtet. Die Ergebnisse der beiden untersuchten Parameter zeigen, dass ein höherer Wasserdampfpartialdruck einen geringeren Karbonatgehalt der kalzinierten Probe verursacht und die Bildung des HT-Karbonats verringert wird. Eine mögliche Konsequenz für die Kalzinierung wäre hieraus, das man in einer trockenen Gasatmosphäre bzw. unter einem hohen Fluss des Kalzinierungsgases kalzinieren müsste, um noch Anteile des HT-Karbonats in dem Endprodukt zu erhalten. Auch müsste gleichzeitig eine große Oberfläche des Präkursors dem Kalzinierungsgas ausgesetzt sein, um eine schnelle Ableitung des entstehenden Wasserdampfes zu gewährleisten. Dies könnte durch eine großflächige Verteilung oder ständige Bewegung des Pulvers während der Kalzinierung erreicht werden.

7 Einfluss der Präparation der Katalysatoren auf die Ausbeute in der Methanolsynthese

7.1 Einleitung

Der Zusammenhang zwischen der katalytischen Aktivität bei der Methanol Synthese und der Cu/Zn-Zusammensetzung der Cu/ZnO Katalysatoren wurden schon in den 20iger Jahren des 20. Jahrhunderts untersucht (Frolich et al., 1929). Zahlreiche Autoren haben die Aktivität in Abhängigkeit vom Kupfergehalt und der Kupferoberfläche untersucht (Hermann et al., 1979) (Pan et al., 1988) (Rasmussen, Nielsen, Villadsen, Hansen, 1987) (Fujitani et al., 1998) (Günter et al., 2001a). Die Untersuchungen von Klier et al. zeigen, dass die größte Aktivität in Bezug auf den Kupfergehalt bei einem Kupfergehalt von 30 % und 70 %. Rasmussen et al. und Günter et al. finden einen vulkanoförmigen Verlauf mit Maxima bei einem Kupfergehalt von 70 bzw. 80 %.

Die Frage welche kristalline Phase der Cu-Zn-Hydroxykarbonate für eine hohe Aktivität des Katalysators vorhanden sein muss, wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Einerseits wird Malachit bzw. zinkhaltiges Malachit mit CuO (Rasmussen, Nielsen, Villadsen, Hansen, 1987) (Waller et al., 1989) (Joyner et al., 1991) als wichtigste Vorläuferstufe angenommen, andererseits auch Aurichalcit (Fujitani et al., 1998) (Shen et al., 1992).

Die Aktivitätsmessungen der in dieser Arbeit nach der decreasing pH und constant pH Methode präparierten Cu/ZnO Katalysatoren für die Methanolsynthese wurden an der Ruhr-Universität Bochum in der Arbeitsgruppe von Prof. M. Muhler durchgeführt (experimentelle Details siehe (Günter et al., 2001a)). Für die decreasing pH Probenreihe stand leider nicht der komplette Datensatz zur Verfügung.

7.2 Vergleich der decreasing pH und constant pH Probenreihen

Die kalzinierten Cu-Zn-Hydroxykarbonate (präpariert nach der decreasing pH und constant pH Methode) wurden in der Methanolsynthese als Katalysatoren eingesetzt und die jeweiligen Produktionsraten bestimmt. Die Abhängigkeit der Produktionsrate Methanol pro Gramm Katalysator pro Stunde als Funktion der Kupferoberfläche des Katalysators für beide Probenreihen ist in Abb. 7.1 und Abb. 7.2 dargestellt. Die Kupferoberfläche wurde mittels N_2O-Frontalchromatografie bestimmt (Büscher, 2001). Große Kupferoberflächen korrelieren mit einer hohen Methanol-Produktionsleistung. Die Katalysatoren der constant pH Probenreihe weisen höhere Aktivitäten in der Methanolsynthese im Vergleich zu der decreasing pH Probenreihe auf.

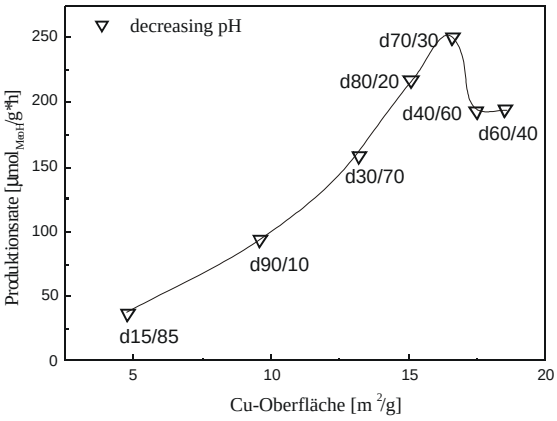


Abb. 7.1: Produktionsrate pro Gramm Katalysator in der Methanolsynthese von Cu/ZnO Katalysatoren präpariert nach der decreasing pH Methode in Abhängigkeit von der Kupferoberfläche (Daten zur Verfügung gestellt von C. Büscher, Ruhr-Universität Bochum).

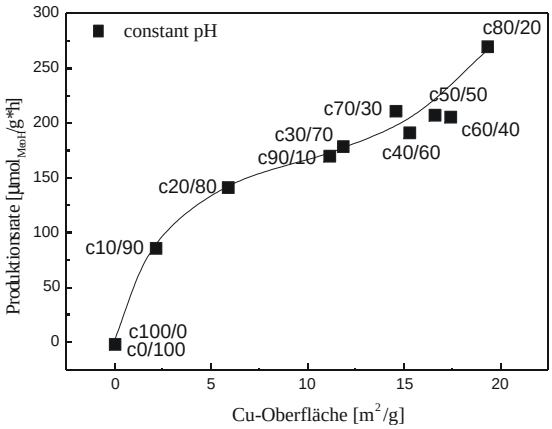


Abb. 7.2: Produktionsrate pro Gramm Katalysator in der Methanolsynthese von Cu/ZnO Katalysatoren präpariert nach der constant pH Methode in Abhängigkeit von der Kupferoberfläche (Daten zur Verfügung gestellt von C. Büscher, Ruhr-Universität Bochum).

Bei der constant pH Probenreihe wird ein Maximum bei einer Kupferoberfläche von 18,3 m²/g und Kupfergehalt von 80% mit einer Produktionsrate von 269 µmol Methanol/g*h beobachtet. Die decreasing pH Probenreihe dagegen weist ein Maximum bei einer Produktionsrate von 250 µmol Methanol/g*h bei einem Kupfergehalt von 70% und einer Kupferoberfläche von 16,6 m²/g auf.

Da die katalytische Reaktion an der Oberfläche des Katalysators abläuft darf die Produktionsleistung nicht nur auf die Einwaage des Katalysators bezogen werden, sondern muss auch auf die katalytisch aktive Kupferoberfläche bezogen werden. Deswegen werden die Produktionsraten im Folgenden pro Gramm Katalysator und pro Kupferoberfläche dargestellt und miteinander verglichen.

Ein Vergleich der Ergebnisse für die beiden Probenreihen ist in Abb. 7.3a) und Abb. 7.4 dargestellt.

Bei der Darstellung der Ergebnisse pro Gramm Katalysator wird für beide Probenreihen ein vulkanoförmiger Verlauf in Abhängigkeit vom Kupfergehalt mit einem Plateau in einem Zusammensetzungsbereich von 40-80 % Kupfer beobachtet. Auffällig ist der hohe Wert für die c80/20 Probe. Das Cu/Zn Verhältnis der Proben mit den höchsten Produktionsraten entspricht dem Cu/Zn Verhältnissen der Proben in denen der Phasenmischbereich von Rosasit und Aurichalcit beobachtet wird. Die Entwicklung der Produktionsrate der constant pH Proben in Abhängigkeit vom Kupfergehalt zeigt eine geringere Schwankungsbreite als die decreasing pH Probenreihe. Eine Ursache könnte die schlechtere Kontrolle der Synthesebedingungen bei den decreasing pH Proben sein. Die Cu/Zn Zusammensetzung 70/30 der decreasing pH Probenreihe liefert die größte Aktivität in der Methanolsynthese innerhalb dieser Probenreihe. Diese Diskontinuität wird auch bei der Kupferoberfläche, dargestellt in Abb. 7.1, beobachtet. Die anionische Zusammensetzung der Präkursoren, bereits dargestellt in Kap. 6.2.3 Abb. 6.24, zeigt bei dieser Zusammensetzung die

größte Abweichung von den theoretisch ermittelten Werten auf. Die Darstellung der anionischen Zusammensetzung wird noch mal in Abb. 7.3b) dargestellt. Es kann der Schluss gezogen werden, dass die anionische Zusammensetzung des Präkursors die Aktivität des Katalysators beeinflusst.

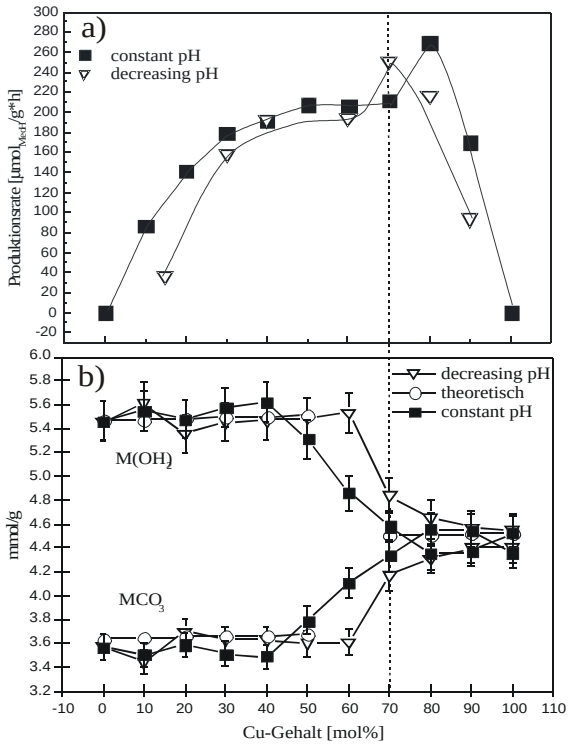


Abb. 7.3: a) Produktionsrate pro Gramm Katalysator in der Methanolsynthese von Cu/ZnO Katalysatoren präpariert nach der decreasing pH und constant pH Methode in Abhängigkeit vom Cu-Gehalt (Daten zur Verfügung gestellt von C. Büscher, Ruhr-Universität Bochum). b) Abb. 6.24 Anionische Zusammensetzung als mmol $M(OH)_2$ und MCO_3, der zwei Serien bestimmt durch quantitative Emissionsgasanalyse, mit M als die entsprechende Molmasse beider Metalle. Zum Vergleich sind berechnete Werte für phasenreine Proben mit dargestellt.

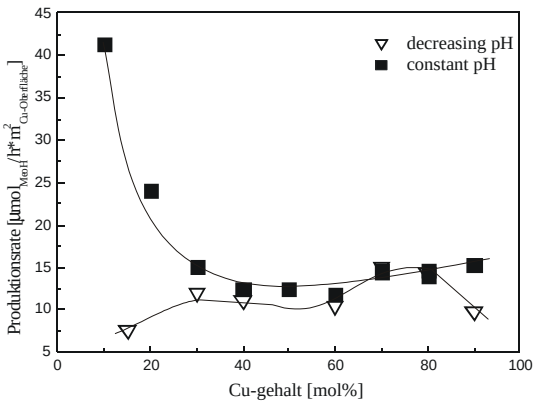


Abb. 7.4: Produktionsrate pro Quadratmeter Kupferoberfläche in der Methanolsynthese von Cu/ZnO Katalysatoren präpariert nach der decreasing pH und constant pH Methode in Abhängigkeit vom Cu-Gehalt (Daten zur Verfügung gestellt von C. Büscher, Ruhr-Universität Bochum).

Mögliche Ursachen für den Einfluss der anionischen Zusammensetzung des Präkursors auf die Aktivität des kalzinierten Katalysators bestehen in einer Einlagerung im Kupfer oder auch in einer Verhinderung der Sinterung der Partikel. Daher kann auch davon ausgegangen werden, dass kein linearer Zusammenhang zwischen anionischer Zusammensetzung und der katalytischen Aktivität der Katalysatoren besteht. Vielmehr sollte der Einfluss mit zunehmenden Kupferanteil der Katalysatoren zunehmen, da mit zunehmenden Kupferanteil auch die Bildung größerer Kupferpartikel begünstigt wäre. Interessanterweise nimmt auch gerade die Probe mit einer 70/30 Zusammensetzung bezüglich der katalytischen Aktivität eine Sonderstellung ein. Sie steht zum einen am oberen Bereich des Phasengebietes in dem Rosasit und Aurichalcit beobachtet werden. Wahrscheinlich ist der anionische Gehalt dieser Probe auch die Folge diese Phasenübergangsbereichs.

Die Betrachtung der Produktionsraten jeweils normiert auf die Einwaage oder die Kupferoberflä-

che des Katalysators zeigt deutliche Unterschiede. Betrachtet man die Produktionsraten als Funktion der normierten Masse des Katalysators (gezeigt in Abb. 7.3a), liegt der Schluss nahe, dass eine nicht lineare Abhängigkeit zwischen Produktionsrate und Kupfergehalt besteht. Es wird ein Maximum bei einem Cu/Zn Zusammensetzungsbereich von 40/60 bis 80/20 für beide Präparationsmethoden beobachtet. Dies ist im Einklang mit Ergebnissen von (Chinchen et al., 1995;Rasmussen, Nielsen, Villadsen, Hansen, 1987). Erwartungsgemäß besteht ein klarer Zusammenhang zwischen dem molaren Anteil des Kupfers im Festkörper und dessen katalytische Aktivität, da nach der Reduktion der kalzinierten Katalysatoren metallisches Kupfer die katalytisch aktive Spezies darstellt. Maxima werden in Abhängigkeit der Präparationsmethode bei einer Zusammensetzung von 70/30 bzw. 80/20 beobachtet. Daran anschließend findet bei höheren Kupfergehalten eine Abnahme der spezifischen Aktivität statt, was höchstwahrscheinlich auf Sintereffekte zurückzuführen ist.

Normiert man die Produktionsrate auf die experimentell bestimmte Kupferoberfläche und trägt diese Werte als Funktion des Kupfergehaltes auf, so ergibt sich ein anderes Bild. Deutlich kann dabei auch zwischen den Proben der constant pH und decreasing pH Methode unterschieden werden. Die Proben, die mit der constant pH Methode hergestellt wurden zeigen die höchste Produktionsraten normiert auf die verfügbaren Kupferoberflächen. Mit zunehmenden Kupfergehalt nimmt die Produktionsrate zunächst ab und steigt für hohe Kupfergehalte wieder an. Ab einem Kupfergehalt von 30% bis 60% wird eine Abnahme von 22% beobachtet. Die Produktionsrate steigt ab einem Kupfergehalt von 70% bis 90% um ca. 23% an. Offensichtlich spielt die Größe der Kupferpartikel eine entscheidende Rolle bei der katalytischen Aktivität. Bei niedrigen Kupfergehalten entstehen vorzugsweise sehr kleine Kupferpartikel, die wahrscheinlich auch durch die Einlagerung von im Überschuss vorhandenen Zink stark gestört sind. Dies wird durch die Untersuchungen von M. M. Günter an den reduzierten Katalysatoren bestätigt. Die Verspannung der Kupferkristallite ist bei geringen Kupfergehalten größer als in der decreasing pH Proben (Günter, 2001). Bei höheren Kupfergehalten entstehen größere Partikel mit einem kleineren Oberflächen-Volumen-Verhältnis. Daher findet man auch keinen linearen Zusammenhang zwischen dem Kupfergehalt und der katalytischen Aktivität (normiert auf die Kupferoberfläche bzw. bezüglich des molaren Kupferanteils).

Im Vergleich dazu wird ein anderer Verlauf bei den Proben der decreasing pH Probenreihe gefunden. Mit zunehmenden Kupfergehalt steigt die katalytische Aktivität an und durchläuft ein Maximum zwischen ca. 70-80%. Allgemein zeigt sich aber, dass die Produktionsraten der decreasing pH Proben, mit Ausnahme der d70/30 und d80/20 Proben, niedriger sind als die der entsprechenden constant pH Proben. Mögliche Ursache für die starken Schwankungen bei den decreasing pH Proben könnte die sicher undefinierten und weniger reproduzierbaren Präparationsbedingungen bei Präparationen nach der decreasing pH Methode sein. Offensichtlich entstehen aus den decreasing pH Proben keine Katalysatoren mit sehr kleinen fehlgeordneten Kupfer-Clustern.

Hier zeigt sich deutlich der Einfluss der Präparationsmethode auf den kalzinierten Katalysator.

Der mittels quantitativer TG-MS-Analyse bestimmte HT-Karbonatgehalt der beiden Probenreihen, gezeigt in Kap. 6.2.3 Abb. 6.25, zeigt auch einen vulkanoförmigen Verlauf mit einem Plateau bei Kupfergehalten von 40-60 %. Die decreasing pH Proben weisen in diesem Phasenmischbereich höhere HT-Karbonatgehalte auf als die constant pH Proben. Um zu überprüfen, ob ein direkter Zusammenhang zwischen dem HT-Karbonatgehalt in den Präkursoren und der Methanol-Produktionsleistung der Katalysatoren besteht, werden in Abb. 7.5 und Abb. 7.6 die Produktionsraten in Abhängigkeit vom HT-Karbonatgehalt dargestellt.

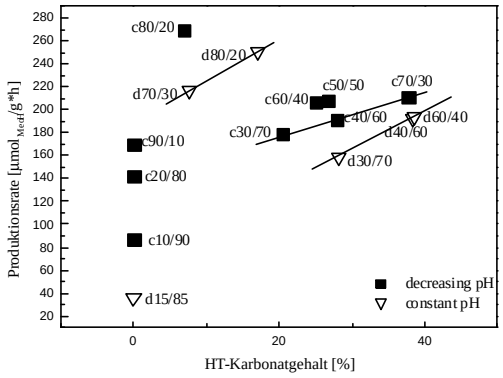


Abb. 7.5: Produktionsrate Methanol pro Einwaage Katalysator der Katalysatoren der beiden Probenreihen constant pH und decreasing pH als Funktion des HT-Karbonatgehalts des entsprechenden Präkursors.

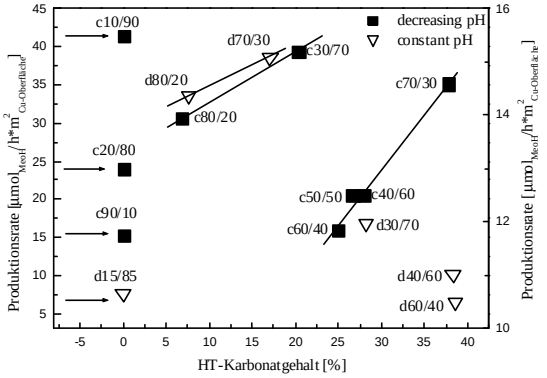


Abb. 7.6: Produktionsrate Methanol pro Kupferoberfläche der Katalysatoren der beiden Probenreihen constant pH und decreasing pH als Funktion des HT-Karbonatgehalts des entsprechenden Präkursors. Proben, die kein HT-Karbonat enthalten sind auf die linke y-Achse skaliert, alle übrigen Proben auf die rechte y-Achse.

Auch hier unterscheiden sich die Ergebnisse der beiden Betrachtungsweisen voneinander. Die Methanol-Produktionsleistung pro Einwaage Katalysator weist einen linearer Zusammenhang für die constant pH Proben, mit Ausnahme der c80/20 Probe, auf. Dieser Zusammenhang ist bei den decreasing pH Proben nicht direkt für alle Zusammensetzungen festzustellen. Die Proben der Zusammensetzung d30/70 bis d60/40 zeigen eine höhere Produktionsrate mit höheren HT-Karbonatgehalt. Die d70/30 und d80/20 Proben zeigen bei einem niedrigeren HT-Karbonatgehalt im Vergleich zu eben genannten Proben eine deutlich höhere Produktionsrate. Auch hier steigt die Produktionsrate mit steigendem HT-Karbonatgehalt.

Die Methanol-Produktionsleistung der Katalysatoren bezogen auf die Kupferoberfläche aufgetragen gegen den HT-Karbonatgehalt der entsprechenden Präkursoren liefert ein ähnliches Bild wie bei der auf die Einwaage des Katalysators bezogene Produktionsleistung. In einem Cu/Zn-Zusammensetzungsbereich der constant pH Proben von 40/60 bis 70/30 steigt die Produktionsleistung mit steigenden HT-Karbonatgehalt. Dieses wird auch für die c80/20 und c30/70 und d80/20 und d70/30 Proben beobachtet. Bei den d30/70, d40/60 und d60/40 Proben ist dagegen eine negative Korrelation zwischen Methanol-Produktionsleistung und HT-Karbonatgehalt festzustellen. Auch Katalysatoren deren Präkursoren kein HT-Karbonat enthalten zeigen Methanol-

Produktionsleistungen.

Bei der Betrachtung der Abhängigkeit der Produktionsrate vom HT-Karbonatgehalt im Präkursor darf nicht außer Acht gelassen werden, dass Eigenschaften von zwei unterschiedlichen Systemen in Beziehung gesetzt werden. Das HT-Karbonat ist eine Eigenschaft des Präkursors noch vor der Kalzinierung, die Produktionsrate in der Methanolsynthese wird nach Kalzinierung und Reduktion am Kupferkatalysator bestimmt. Trotzdem ist der qualitative Zusammenhang zwischen diesen beiden Parametern deutlich zu erkennen.

Der Gehalt an HT-Karbonat und daraus folgend der Restkarbonatgehalt in der kalzinierten Probe ist eine hinreichende Bedingung für hohe Produktionsraten der Katalysatoren in der Methanolsynthese. Es kann keine notwendige Bedingung sein, da auch Proben die kein HT-Karbonat bei ihrer Zersetzung aufweisen, wie zum Beispiel die Proben c20/80 und c90/10, Produktionsraten aufweisen. Es spielen noch weitere synergistische Effekte wie zum Beispiel die spezifische Kupferoberfläche und Verspannung derselben wie Büscher (Büscher, 2001) und Günter (Günter, 2001) gezeigt haben. Wahrscheinlich beeinflusst das HT-Karbonat überwiegend die physikalischen Eigenschaften des Katalysators.

Die Betrachtungen der Methanol-Produktionsleistungen in Abhängigkeit der Kupferoberfläche, des Kupfergehaltes und des HT-Karbonatgehaltes der Präkursoren legt den Schluss nahe, dass zwei verschiedene Kupferspezies bzw. Kupferoberflächen für eine hohe Aktivität des Katalysators in der Methanol-Synthese verantwortlich sind. Einerseits korreliert eine hohe Aktivität mit einer hohen Kupferoberfläche und hohen Kupfergehalten. Dieses trifft für die Produktionsraten bezogen auf die Einwaage des Katalysators in der Reaktion zu. Andererseits wird bei niedrigen Kupfergehalten bei einer geringen Kupferoberfläche eine hohe Methanol-Produktionsleistung des Katalysators bezogen auf die Kupferoberfläche beobachtet. Dieses Phänomen ist besonders stark bei den constant pH Proben ausgeprägt. Hervorzuheben ist hierbei, dass diese Proben kein HT-Karbonat enthalten. Wie schon in Kap. 6.2.3 gezeigt, zersetzen sich Präkursoren niedriger Kupfergehalte unter thermischer Behandlung bei niedrigeren Temperaturen als die Präkursoren mit höheren Kupfergehalten, dargestellt in Abb. 6.17 und Abb. 6.18 S.88. Deswegen wird diese Kupferspezies als Niedrigtemperatur-Spezies bezeichnet. Die oben erwähnte HT-Karbonathaltige Kupferspezies zersetzt sich bei höheren Temperaturen und wird als Hochtemperatur-Spezies bezeichnet. Es muss also deutlich zwischen diesen beiden Spezies unterschieden werden, wenn man Aussagen über Eigenschaften des Präkursors treffen will, die zu Katalysatoren mit einer hohen Aktivität in der Methanol-Synthese führen.

7.3 Alterung

In Kapitel 6.3 wurden Untersuchungen an unterschiedlich lang gealterten Proben vorgestellt. Es wurde hierbei zwischen „in-situ“ und „ex-situ“ Untersuchungen unterschieden. Bei den „in-situ“

Untersuchungen wurden Proben während der Alterung aus der Lösung entnommen, nicht gewaschen und getrocknet. Diese Proben zeigen nach der Kalzinierung keine Aktivität in der Methanolsynthese. Die Proben der ex-situ Untersuchungen sind nach dem Altern in der Mutterlauge sechsmal gewaschen und getrocknet worden. Es wurden Proben eines Cu/Zn Verhältnisses von 70/30 mit einer Alterungsdauer von 0, 15, 30 und 120 min nach der constant pH Methode und mit einer Alterungsdauer von 15 und 120 min nach der decreasing pH Methode hergestellt. In Abb. 7.7 und Abb. 7.8 sind die Produktionsraten in der Methanolsynthese der Proben in Abhängigkeit von der Alterungsdauer dargestellt. Auch hier werden wieder die Produktionsleistungen pro Einwaage Katalysator und pro Kupferoberfläche verglichen.

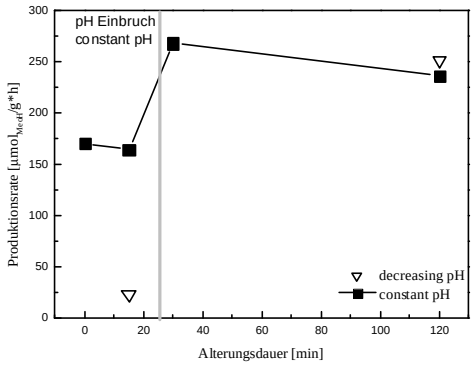


Abb. 7.7: Produktionsrate in der Methanolsynthese pro Einwaage Katalysator von Cu/ZnO (70/30) Katalysatoren präpariert nach der constant pH und decreasing pH Methode bei unterschiedlichen Alterungsdauern der Fällprodukte. Daten zur Verfügung gestellt von C. Büscher, Ruhr-Universität Bochum.

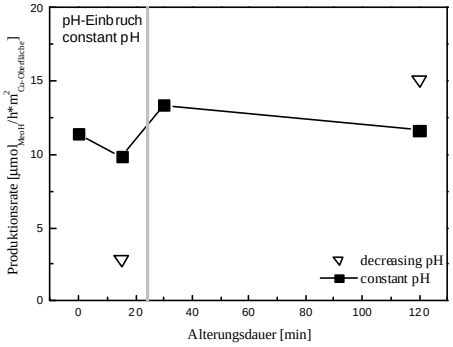


Abb. 7.8: Produktionsrate in der Methanolsynthese pro Kupferoberfläche von Cu/ZnO (70/30) Katalysatoren präpariert nach der constant pH und decreasing pH Methode bei unterschiedlichen Alterungsdauern der Fällprodukte. Daten zur Verfügung gestellt von C. Büscher, Ruhr-Universität Bochum.

Bei beiden Auftragungen wird der gleich Verlauf der Abhängigkeit der Produktionsleistung von der Alterungsdauer des Präkursors beobachtet. Bei den constant pH Proben werden bis zu einer Alterungsdauer von 15 min leicht sinkende Produktionsraten beobachtet. Mit fortschreitender Alterungsdauer steigen die Produktionsraten an. Hierbei weist die 30 Minuten lang gealterte Probe die höchsten Produktionsrate auf. Während der Alterung der constant pH Probe mit einem Cu/Zn Verhältnis von 70/30 wird nach 24 min Alterung im pH Verlauf der Suspension ein Einbruch des pH Werts detektiert. Der Zeitpunkt dieses Einbruchs ist mit einem vertikalen Strich in den Abb. 7.7 und Abb. 7.8 gekennzeichnet. Einhergehend mit dem pH-Einbruch wird eine Kristallisation von Aurichalcit und Rosasit beobachtet. Das beobachtete Auftreten der kristallinen Phasen korreliert mit der Zunahme in der Produktionsrate des Katalysators. Die amorphen Phasen der Hydroxykarbonate, die vor der Kristallisation beobachtet wurden, liefern nur geringe Mengen an Methanol in der Synthese.

Die 15 min gealterte Probe der decreasing pH Präparation zeigt eine geringe Produktionsrate. Die 120 min gealterte Probe zeigt dagegen bei beiden Auftragungen eine höhere Produktionsrate als die entsprechende constant pH Probe. In der 15 min gealterten wird als kristalline Phasen Gerhardtit, Aurichalcit und Rosasit beobachtet. Bis auf Gerhardtit werden diese Phasen auch in

den constant pH Proben mit einer höheren Produktionsrate als 200 µmol/g h gefunden. Gerhardtit hat folglich einen negativen Einfluss auf die Produktionsrate.

Nach zweistündiger Alterung wird bei der decreasing pH Probe eine 6%ige bezogen auf die Einwaage die Katalysators bzw. 30%ige bezogen auf die Kupferoberfläche des Katalysators höhere Methanol-Produktionsleistung als für die entsprechende constant pH Probe beobachtet. Diese Beobachtung lässt den Schluss zu, dass nach einer genügend langen Alterungsdauer die Unterschiede des Präparationsweges und die Bildung unterschiedlicher Zwischenstufen, wie schon in Kap. 6.5 beschrieben, keinen großen Einfluss auf die Aktivität des Katalysators haben.

7.4 Waschung

Bei einer constant pH Probe der Zusammensetzung 70/30 wurde nach jedem der durchgeführten Waschschritte eine Probe entnommen und getrocknet. Die Ergebnisse der AAS-, Röntgen-, IR- und TG-MS-Untersuchungen werden in Kapitel 6.4 dargestellt. Es werden keine strukturelle Veränderungen detektiert, aber das thermische Zersetzungsverhalten (beschrieben in Kap. 6.4) und der Natriumgehalt der Proben verändert sich mit fortschreitenden Waschschritten. Ein Vergleich des Natriumgehaltes in den verschiedenen Waschproben und die Produktionsraten dieser Proben in der Methanolsynthese zeigen Abb. 7.9 und Abb. 7.10.

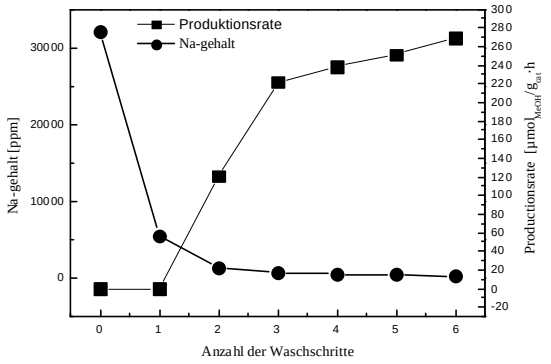


Abb. 7.9: Natriumgehalt und Produktionsrate pro Einwaage Katalysator in der Methanolsynthese einer c70/30 Probe nach verschiedenen Waschschritten. Natriumgehalt in logarithmischer Darstellung. Daten zur Produktionsrate wurden von C. Büscher , Ruhr-Universität Bochum, zur Verfügung gestellt.

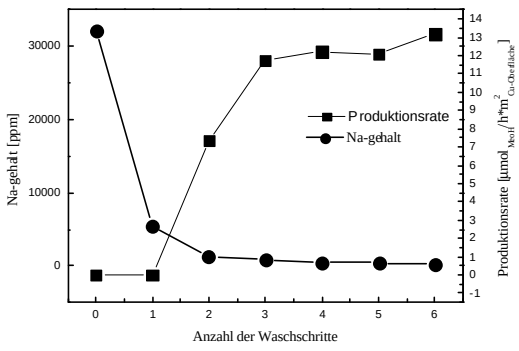


Abb. 7.10: Natriumgehalt und Produktionsrate pro Kupferoberfläche in der Methanolsynthese einer c70/30 Probe nach verschiedenen Waschschritten. Natriumgehalt in logarithmischer Darstellung. Daten zur Produktionsrate wurden von C. Büscher , Ruhr-Universität Bochum, zur Verfügung gestellt.

Die Proben der ersten beiden Waschungen zeigen keine Aktivität in der Methanolsynthese und besitzen auch keine messbare Kupferoberfläche. Der Natriumgehalt der Waschproben sinkt exponentiell mit steigender Waschschrittanzahl ab, wogegen gleichzeitig die Produktionsrate exponentiell ansteigt. Die erhaltenen Ergebnisse stehen im Einklang mit der Literatur (Skrzypek et al., 1994) , dass ein geringer Natriumgehalt (<1000ppm) des Präkursors eine notwendige Voraussetzung für einen aktiven Katalysator ist. Ein hoher Natriumnitratgehalt bewirkt ein Sintern der Kupferpartikel was einen rapiden Rückgang der Aktivität bewirkt. Irrtümlicherweise wird das Sintern

auf die Anwesenheit von Natrium zurückgeführt, tatsächlich wird die Sinterung wird durch das Nitratanion verursacht. Das Natrium dient lediglich als Sondenmolekül zum Nachweis des Nitratgehaltes. Wie schon bei den Untersuchungen zu den Waschungen der Präkursoren in Kap. 6.4 dargestellt, ist das Auswaschen des Natriumnitrats eng mit der Bildung des HT-Karbonats verbunden. Der Nitratgehalt beeinflusst die anionische Zusammensetzung des Präkursors, welcher wieder die Aktivität des Katalysators, wie im vorigen Kapitel erläutert, beeinflusst.

7.5 Trocknung

Bei einer Standardprobe c70/30 wurden drei unterschiedliche Trocknungen miteinander verglichen: die Standardtrocknung 20h bei 120°C im Trockenschrank, eine Trocknung 20h bei 90°C im Trockenschrank und eine Trocknung von 20h bei 40°C in einer Schlammtrocknungsanlage (beschrieben in Kap. 6.6). Bei der Charakterisierung der Präkursoren wurde mit den verwendeten Untersuchungsmethoden keine Unterschiede festgestellt. Trotzdem wurden unterschiedliche Produktionsraten bei der Methanolsynthese gemessen. Die erhaltenen Produktionsraten sind in Tab. 7-1 dargestellt.

Tab. 7-1: Produktionsraten Methanol und Kupferoberflächen der im Trockenschrank (TS) und in der Schlammtrocknungsanlage (ST) getrockneten c70/30 Proben.

	TS 120°C	TS 90°C	ST 40°S
Cu-Oberfläche [m^2/g]	22,1	22,2	20,8
Prod.rate Methanol [$\mu mol/g_{Kat.}\ h$]	270	269	305
Prod.rate Methanol [$\mu mol/m^2_{Cu\text{-}Oberfläche}\ h$]	12,2	12,1	14,7

Die im Trockenschrank getrockneten Proben zeigen eine gleich große Produktionsrate für Methanol, die in der Schlammtrocknungsanlage getrocknete Probe dagegen zeigt eine deutlich höhere Rate von 305 µmol Methanol/$g_{Kat.}$ h. Ein Einfluss der Trocknungstemperatur im Trockenschrank ist nicht festzustellen. Die Kupferoberflächen sind annähernd gleich groß. Dagegen beeinflusst die Art der Trocknung die Produktionsrate in der Methanolsynthese, was an der deutlich höheren Rate zu erkennen ist. Die Produktionsrate ist trotz der kleineren Kupferoberfläche im Vergleich zu den im Trockenschrank getrockneten Proben größer.

7.6 Kalzinierung

Zur Kalzinierung wurden zwei verschiedene Einwaagen des Präkursors c70/30 eingesetzt. Die Ergebnisse der Charakterisierung dieser Proben wurde bereits in Kap. 6.7 beschrieben. Tab. 7-2 gibt eine Übersicht über die bestimmten Produktionsraten und Kupferoberflächen der Proben.

Tab. 7-2: Produktionsraten Methanol und Kupferoberflächen der mit unterschiedlicher Einwaage kalzinierten c70/30 Proben niedrige Einwaage: 1,5g, hohe Einwaage: 3,65g.

	niedrige Einwaage	hohe Einwaage
Cu-Oberfläche [m^2/g]	17,4	18,9
Prod.rate Methanol [$\mu mol/g_{Kat.}\ h$]	261	211
Prod.rate Methanol [$\mu mol/m^2_{Cu\text{-}Oberfläche}\ h$]	15,0	11,2

Die Probe mit der niedrigeren Einwaage weist eine höhere Produktionsrate als die Probe mit größerer Einwaage auf. Die Probe mit der niedrigeren Einwaage enthält mehr Restkarbonat und eine kleinere Kupferoberfläche als die Probe mit der größeren Einwaage. Die höhere Produktionsrate in der Methanolsynthese dieser Probe zeigt den positiven Einfluss des Restkarbonatgehaltes, der eine Funktion des HT-Karbonatgehalts des Präkursors ist, auf die späteren Katalysatoreigenschaften. Der Restkarbonatgehalt der Proben wird maßgeblich durch die Kalzinierungsatmosphäre beeinflusst.

7.7 Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Kapitel wurden die Einflüsse der Präkursor-Präparation auf die Aktivität der aus den Präkursoren entstehenden Katalysatoren in der Methanolsynthese untersucht. Es wurden unterschiedliche Präparationsmethoden, die Alterungsdauer des Präzipitats in der Mutterlauge, die Anzahl der Waschungen des Präkursors nach der Alterung und unterschiedliche Trocknungsbedingungen untersucht. Der Einfluss der Einwaage des Präkursors bei der Kalzinierung auf die Aktivität des entstehenden Katalysators wurde an zwei ausgewählten Proben untersucht.

Die nach unterschiedlichen Fällungsmethoden (constant pH und decreasing pH) präparierten Präkursoren führen zu Katalysatoren deren Methanol-Produktionsleistung positiv mit ihrer Kupferoberfläche korreliert sind. Die höchsten Produktionsraten liefern Katalysatoren mit einem Kupfergehalt von 40 bis 80%. Wird die Produktionsrate auf die Kupferoberfläche der Kupferkatalysatoren bezogen, weisen niedrige Kupfergehalte von 10 bis 30% eine höhere Produktionsrate als höhere Kupfergehalte auf. Die Produktionsleistungen pro Kupferoberfläche der constant pH Proben sind geringfügig höher als die der decreasing pH Proben.

Die auf die Einwaage des Katalysators bezogene Produktionsrate liefert für beide Probenreihen einen vulkanoförmigen Verlauf in Abhängigkeit vom Kupfergehalt der Proben. Hierbei zeigen die constant pH Proben eine geringere Schwankungsbreite und geringfügig höhere Aktivität als die decreasing pH Proben.

Der Hochtemperatur-Karbonatgehalt der Präkursoren korreliert für Probengruppen mit den Methanol-Produktionsleistungen. Dies wird besonders für die constant pH Proben mit einem Kupfergehalt von 40 bis 70% beobachtet. Mit steigendem HT-Karbonatgehalt steigt die Produktionsrate an. Es kann aber nicht eine direkte Korrelation der Form aufgestellt werden, dass der höchste HT-Karbonatgehalt zu der höchsten Produktionsrate führt. Auch Proben die kein HT-Karbonat enthalten zeigen eine Aktivität in der Methanol-Synthese. Der HT-Karbonatgehalt des Präkursors ist eine notwendige aber nicht hinreichende Bedingung für hohe massenbezogene Aktivitäten der Katalysatoren.

Der Einfluss der Alterungsdauer des Präkursors wurde an der Cu/Zn Zusammensetzung 70/30 untersucht. Während der Alterung wird eine Kristallisation der Phasen Aurichalcit und Rosasit mit einem begleitenden pH-Einbruch im Lösungs-pH-Wert bei der constant pH Methode bei 24 Minuten Alterung beobachtet. Proben die mit einer niedrigeren Zeit gealtert wurden, liefern eine geringere Methanol-Produktionsleistung als Proben mit einer höheren Alterungsdauer. Bei den decreasing pH Proben wurde eine 15 Minuten gealterte Probe mit einer 120 Minuten gealterten Probe verglichen. In der 15 Minuten gealterten Probe wurde Gerhardtit als kristalline Phase detektiert, die nach 120 Minuten Alterung nicht mehr vorhanden ist. Die kurz gealterte Probe weist eine deutlich niedrigere Produktionsrate auf, als die länger gealterte Probe auf. Kristallines Gerhardtit wirkt sich daher negativ auf die Aktivität des Katalysators aus. Durch eine längere Alterungsdauer verschwinden die Unterschiede zwischen den Katalysatoren unterschiedlicher Präparationsmethoden.

Das Waschen der Präkursoren nach der Alterung entfernt Natriumnitrat aus den Proben. Durch einen geringen Nitratgehalt wird das Sintern der Kupferpartikel unter Reaktionsbedingungen vermieden. Zusätzlich beeinflusst der Nitratgehalt des Präkursors seinen HT-Karbonatgehalt.

Die Untersuchung der Trocknung und der Kalzinierung haben gezeigt, dass eine große Kupferoberfläche nicht die einzige Voraussetzung für eine hohe Aktivität in der Methanol-Synthese sind.

Die Betrachtungen der Methanol-Produktionsleistungen in Abhängigkeit der Kupferoberfläche, des Kupfergehaltes und des HT-Karbonatgehaltes der Präkursoren legt den Schluss nahe, dass zwei verschiedene Kupfertypen bzw. Kupferoberflächen für eine hohe Aktivität des Katalysators in der Methanol-Synthese verantwortlich sind. Einerseits korreliert eine hohe Aktivität mit einer hohen Kupferoberfläche und hohen Kupfergehalten. Dieses trifft für die Produktionsraten bezogen auf die Einwaage des Katalysators in der Reaktion zu. Andererseits wird bei niedrigen Kupfergehalten bei einer geringen Kupferoberfläche eine hohe Methanol-Produktionsleistung des Katalysators bezogen auf die Kupferoberfläche beobachtet. Dieses Phänomen ist besonders stark bei den constant pH Proben ausgeprägt. Hervorzuheben ist hierbei, dass diese Proben kein HT-Karbonat enthalten.

Wie schon in Kap. 6.2.3 gezeigt, zersetzen sich Präkursoren niedriger Kupfergehalte unter thermi-

scher Behandlung bei niedrigeren Temperaturen als die Präkursoren mit höheren Kupfergehalten, dargestellt in Abb. 6.17 und Abb. 6.18 S.88. Deswegen wird dieser Kupfertyp als Niedrigtemperatur-Typ bezeichnet. Der oben erwähnte HT-Karbonathaltige Kupfertyp zersetzt sich bei höheren Temperaturen und wird als Hochtemperatur-Typ bezeichnet. Es muss also deutlich zwischen diesen beiden Typen unterschieden werden, wenn man Aussagen über Eigenschaften des Präkursors treffen will, die zu Katalysatoren mit einer hohen Aktivität in der Methanol-Synthese führen. Im Folgenden werden diese beiden Typen als Cu-1 und Cu-2 Typen bezeichnet. Der ausschlaggebende Faktor für die Entstehung der jeweiligen Spezies scheint das Cu/Zn Verhältnis des Präkursors zu sein. Der Kupferanteil bestimmt die entstehende Kupferoberfläche, wobei ein hoher Kupferanteil nicht ausschlaggebend für eine hohe Kupferoberfläche ist. Die reinen Kupferproben 100/0 zeigen keine messbare Kupferoberfläche und folglich auch keine Aktivität in der Methanolsynthese. Ab einen Zinkanteil von 10% kann erst eine Kupferoberfläche bestimmt werden. Je höher der Kupfergehalt ist, desto wichtiger ist es, dass es entweder durch eingebautes Zink im Kupfergitter oder Restkarbonat stabilisiert wird. M. M. Günter (Günter, 2001) beobachtet mit steigenden Zinkgehalt eine Zunahme der Verzerrung der Kupferkristallite in der constant pH Probenreihe. Diese Verzerrung modifiziert die Kupferoberfläche und beeinflusst so die Aktivität des Katalysators. Bei niedrigen Kupfergehalten bewirkt der hohe Zinkanteil die Bildung kleiner Kupferpartikel, die zu hohen Methanol-Produktionsleistungen bezogen auf die Kupferoberfläche führen (Cu-1 Typ). Bei hohen Kupfergehalten dagegen wird durch den Einbau von Zink und noch vorhandenes Karbonat vermutlich die Verzerrung der Kupferkristallite hervorgerufen, die zu dem aktiven Cu-2 Typ führen. Die hohe Kupferoberfläche der Proben des Cu-2 Typs werden durch den hohen Kupferanteil der Proben hervorgerufen.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Präparationsparameter für die Herstellung von Kupferkatalysatoren aus Hydroxykarbonaten. Die Präparation von Katalysatorvorläufern mit einem unterschiedlichen Cu/Zn Verhältnis nach der decreasing und der constant pH Methode bildeten den Schwerpunkt dieser Arbeit. Die Arbeit wurde im Rahmen einer Kooperation mit der Ruhr-Universität Bochum Technische Chemie Arbeitsgruppe Prof. Muhler, einem Industriepartner und dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft durchgeführt.

Zunächst wurde das Fällungsverhalten des reinen Kupferhydroxykarbonatsystems untersucht. Ausgehend von einer Kupferlösung und einer Natriumkarbonat Lösung wurde mit unterschiedlichen Zugabegeschwindigkeiten die vorgelegte Lösung Natriumkarbonat bzw. Kupferlösung titriert. Dabei wurden die Konzentrationen und die Temperatur entsprechend den industriellen Präparationsbedingungen gewählt. Zwei verschiedene Zugabegeschwindigkeiten wurden gewählt. Die Charakterisierung der Produkte mit XRD und IR ergab als Endprodukte das Kupferhydroxykarbonat Malachit und das Kupferhydroxynitrat Gerhardtit. Bedingt durch die Dauer der Titration bilden sich bei den langsameren Titrationen überwiegend die im jeweiligen pH-Bereich thermodynamisch stabilen Produkte. Bei der langsameren Titration mit einem ansteigenden pH-Verlauf bildet sich Malachit. Bei einem fallenden pH-Verlauf bildet sich als Endprodukt eine Mischung aus Gerhardtit und Malachit, wobei Gerhardtit das Hauptprodukt ist. Bei den schnellen Titrationen bilden sich zunächst bevorzugt die kinetisch kontrollierten Produkte. Bei einem steigenden pH-Verlauf entsteht Gerhardtit, welches sich nach Alterung in der Mutterlauge in Malachit umwandelt. Eine Mischung aus Gerhardtit und Malachit wird bei einem fallenden pH-Verlauf gebildet. Nach der Alterung dieses Gemisches entsteht Gerhardtit. Gerhardtit ist bei allen Titration das kinetisch favorisierte Produkt. Bei einem alkalischen End-pH-Wert ist Malachit das thermodynamisch stabilere Produkt, bei einem sauren End-pH-Wert dagegen Gerhardtit. Die thermodynamische Stabilität und Bildungskinetik des entstehenden Festkörpers bestimmt das Endprodukt. Die am Synchrotron durchgeführten Beugungsexperimente der Lösungen legen den Schluss nahe, dass es sich bei der Umwandlung von Gerhardtit in Malachit um eine Festkörperumwandlung handelt. Die Umwandlung von Malachit in Gerhardtit dagegen verläuft über einen Auflösungsschritt mit nachfolgender Kristallisation des Festkörpers.

Die komplexen Bildungsprozesse von Malachit und Gerhardtit spiegeln sich auch in den pH-Verläufen der Titrationskurven wider. Die deutlich unterschiedlichen Verläufe sind durch die unterschiedlichen Säure-Base-Eigenschaften der Ausgangslösungen bedingt. Soda fungiert als Puffersystem, das pH-Wert Änderungen abfangen kann. Dagegen ist Kupfernitratlösung ein starker Protolyt der pH-Wert Änderungen nicht kompensiert und so zu steileren Titrationskurven führt.

Die Ergebnisse der Titration bilden die Grundlage zur Aufstellung eines Reaktionsnetzwerkes für die in der Fällungslösung ablaufenden Prozesse, auf das später noch eingegangen wird.

Aus den Titrations-Voruntersuchungen folgt, dass zum einem dem Fällungs-pH-Wert als auch der Alterungsdauer entscheidende Bedeutung in Bezug auf die gebildeten Produkte zukommen. Diese Parameter wurden neben der Waschung schwerpunktmäßig bei der Präparation von Cu-Zn-Hydroxykarbonaten untersucht.

Es wurde eine computergesteuerte Laborapparatur zur Fällung bei einem konstantem pH Wert entwickelt und aufgebaut. Die Präparationsanlage ermöglicht es, innerhalb einer Minute auf einen konstanten pH Wert zu regeln. Die Präparationsapparatur steuert und zeichnet wichtige Prozessparameter wie pH-Wert der Lösung, Leitfähigkeit und die Suspensionstemperatur auf. Es wurde eine Probenreihe mit einer Variation des Cu/Zn Verhältnis von 100/0 bis 0/100 in 10 % Schritten hergestellt. Die präparierten Proben wurden mit XRD, IR, AAS und thermoanalytischen Methoden charakterisiert. Analog zu dieser Probenreihe wurde mit der decreasing pH Methode, bei der eine Sodalösung vorgelegt wird, eine weitere Probenreihe präpariert. Die Ergebnisse der Probencharakterisierungen dieser beiden Probenreihen wird in Kapitel 6.2 gegeben. Es zeigt sich, dass in beiden Probenreihen in Abhängigkeit vom Cu/Zn Verhältnis Malachite, Rosasit, Aurichalcit und Hydrozinkit gebildet werden. Die Endpunkte der Präparationsreihen bilden Malachit (Cu/Zn 100/0) und Hydrozinkit (Cu/Zn 0/100). Dazwischen bildet sich ein Übergangsbereich mit den Phasen Aurichalcit und Rosasit aus, in dem das Cu/Zn Verhältnis entscheidenden Einfluss auf das Verhältnis Rosasit und Aurichalcit nimmt. Die Präparationsmethode (decreasing pH oder constant pH) bestimmt neben der Zusammensetzung der Proben auch das Verhältnis von Rosasit und Aurichalcit. Für die decreasing pH Methode wird die Bildung von Aurichalcit gegenüber der Bildung von Rosasit beobachtet. Dieses wird auf die alkalischen Bedingungen während der Präparation zurückgeführt. Für beide Probenreihen wird eine inhomogene chemische Zusammensetzung beobachtet. Die constant pH Probenreihe weist im Vergleich zu der decreasing pH Reihe größere und weniger verzerrte Kristallite auf.

Die Ergebnisse der Probencharakterisierung dieser Proben mit XRD und IR können nur zur Untersuchung von geordnetem Material eingesetzt werden. Daher wurden zur weiteren Charakterisierung der Proben thermoanalytische Methoden eingesetzt, um auch XRD amorphe hydroxid- und karbonathaltige Anteile zu charakterisieren und zu quantifizieren. Dabei hat sich gezeigt, dass alle Proben noch adsorbiertes Wasser enthalten. Schlecht definierte Zersetzungsprozess, die besonders im Phasenmischbereich stark ausgeprägt sind, weisen auf strukturell heterogene Materialien hin. Die quantitative Analyse des Mischbereichs zeigt, dass die Phasen von der Stöchiometrie der Reinphasen abweichen. Mittels der Thermoanalyse konnte ab einer Cu/Zn Verhältnis von 30/70 bis 80/20 eine Hochtemperaturzersetzung von Karbonat beobachtet werden. Dieses als Hochtemperaturkarbonat bezeichnete Spezies scheint eine direkte Folge der Präparationsmethode und der Cu/Zn Zusammensetzung zu sein. In der decreasing pH Probenreihe wird ein höherer Anteil des Hochtemperaturkarbonats gefunden im Vergleich zur constant pH Probenreihe. Die Cu/Zn Zusammensetzung 70/30 der constant pH Reihe bildet hierbei eine Ausnahme, sie weist einen

den decreasing pH Proben entsprechenden Anteil auf.

Auch bei den Untersuchungen der folgenden Präparationsparametern kommt diesem Hochtemperaturkarbonat eine entscheidende Rolle zu.

Die Untersuchung der Alterungsparameter ergab, dass die Alterung der Proben mit der Ausbildung der thermodynamisch kontrollierten Produkten durch die Alterungszeit und den pH-Wert der Lösung beeinflusst werden. Es zeigt sich, dass nach einer Alterungsdauer von 120 min kein Einfluss auf die Produkte mehr stattfindet. Während der Alterung der Proben der constant pH Probenreihe wurde ein Einbruch des pH-Wertes in der Suspension beobachtet. Dieser Einbruch wird bei Cu/Zn Verhältnissen von 50/50 bis 90/10 beobachtet. Dieser pH-Einbruch der mit einer Farbänderung der Lösung einhergeht, weist auf stattfindende Festkörperumwandlungen und Auflösungsprozesse hin. Der Vergleich zweier Proben nach 15 min Alterung, vor dem pH-Einbruch in der Suspension, präpariert nach der decreasing pH und constant pH Methode mit zwei entsprechenden Proben nach 120 min Alterung der Cu/Zn Zusammensetzung 70/30 zeigte Unterschiede zwischen den beiden Präparationsmethoden. Bei der decreasing pH Methode wurde vor dem pH-Einbruch Gerhardtit und amorphe Anteile nachgewiesen, bei der constant pH Methode dagegen Rosasit, Aurichalcit und amorphe Anteile. Nach dem pH-Einbruch wurden in den Proben beider Präparationsmethoden Rosasit und Aurichalcit als Hydroxykarbonatphasen beobachtet. Diese Beobachtungen waren ein eindeutiger Hinweis auf die Festkörperumwandlungen die während des pH-Einbruchs stattfinden.

Als nächstes wurde die Waschung der Proben untersucht. Es zeigte sich, dass die Waschungen lediglich zur Entfernung von residualem Natrium durchgeführt werden müssen. Der Natriumnitratgehalt der Proben beeinflusst die Bildung des Hochtemperaturkarbonats. Waschen der Proben ist eine Bedingung für die Hochtemperaturkarbonatbildung, weil Natriumnitrat entfernt werden muss. Während der Waschschritte wird eine Nitratspezies in die Hydroxykarbonate eingebaut, was an freigesetztem Stickstoffoxid im Temperaturbereich von 200°C bis 500°C deutlich wird.

Aus den bisherigen Ergebnissen – vor allem der Ergebnisse der Titrationen und der Alterungsexperimente– wurde ein Modell entwickelt über die in der Fällungssuspension ablaufenden Umwandlungsprozesse. Das Modell ist in Abb. 8.1 dargestellt.

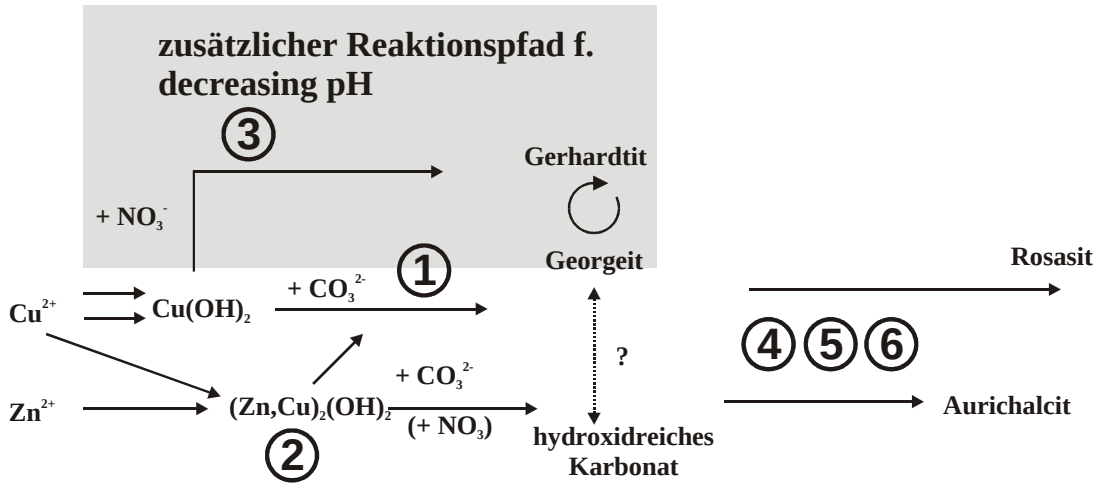


Abb. 8.1: Modell für die Bildungswege der Präkursor für die constant pH und decreasing pH Präparationsmethode.

Das Modell beschreibt die ablaufenden Prozesse bei kupferreichen Präkursoren. Die Festkörperbildung wird durch die unterschiedlichen Kinetiken der Kationen Cu^{2+} und Zn^{2+} gesteuert. Bei beiden Präparationsmethoden sind zwei amorphe Zwischenstufen die Vorläufer des kristallinen Endprodukts. Bei beiden Präparationsmethoden fällt zuerst $Cu(OH)_2$ aus, welches bei der constant pH Methode mit Zinkionen und Karbonat ein gemischtes amorphes Hydroxykarbonat (Georgeit) bildet. Bei der decreasing pH Fällung ist, aufgrund der alkalischeren Bedingungen, der Anteil des ausgefällten $Cu(OH)_2$ höher, so dass ein kupferreicheres Georgeit gebildet wird als bei der constant pH Fällung. Gleichzeitig wird bei der decreasing pH Fällung das Kupferhydroxynitrat Gerhardtit gebildet, welches eindeutig nachgewiesen werden konnte. Bei beiden Fällungen wird in einer Konkurrenzreaktion aus dem langsamer ausfallenden Zink mit Kupferionen ein hydroxidreiches Material gebildet. In diese amorphe Zwischenstufe wird Nitrat eingebaut. Die Präkursorbildung setzt sich während der Alterung fort. Die zuerst gefällten Feststoffe wandeln sich wahrscheinlich über Auflösung und Wiederfällung wieder um, wobei Nitrat freigesetzt und eine hydroxidreiche Zwischenstufe gebildet wird. Die Reorganisation des Feststoffs führt zur Keimbildung der beiden kristallinen Phasen Aurichalcit und Rosasit aus Georgeit oder der hydroxidreichen Zwischenstufe. Die unterschiedlichen Wachstumsgeschwindigkeiten sind vom Cu/Zn Verhältnis abhängig. Bei der Alterung nach der decreasing pH Fällung wird noch ein zusätzlicher Schritt postuliert. Das entstandene Gerhardtit reagiert mit Karbonat zu Rosasit. Gerhardtit kann, da mehr hydroxidreiche Spezies zur Verfügung stehen, kontinuierlich rückgebildet werden, und so als Speicherphase für Kupferionen während der Kristallisation von Rosasit aus Georgeit dienen.

Das entwickelte Modell zeigt deutlich wie wichtig die Präparationsschritte Fällung und Alterung in der Synthese von Cu-Zn-Hydroxykarbonaten ist. Der Fällungs-pH-Wert und die Fällungsgeschwindigkeit bestimmen die Entstehung der ersten Phasen aus denen sich bei der Alterung die Endprodukte bilden. Es hat sich gezeigt, dass die Bildungswege in der decreasing pH Präparation aufgrund der ausgeprägten Unterschiede der Fällungskinetiken der Metalle viel komplexer sind als

bei der constant pH Präparation. Zusätzlich entsteht bei der decreasing pH Fällung das unerwünschte Zwischenprodukt Gerhardtit. Dies und die leichtere Prozesskontrolle sind Gründe für bevorzugte Verwenden der constant pH Methode

Die Untersuchung der Präparationsschrittes Trocknung ergab keine Änderungen Es konnten keine Unterschiede mit den verwendeten Untersuchungsmethoden zwischen den Proben festgestellt werden.

Als letzter Präparationsschritt schloss sich an die Trocknung die Kalzinierung der Präkursoren an. Hierbei werden die Kupfer-Zink-Hydroxykarbonate in Metalloxide überführt. Zu diesem Präparationsschritt wurden nur Voruntersuchungen vorgenommen. Die Kalzinierung erfolgt bei 330°C. Bei dieser Temperatur ist die Zersetzung des Hochtemperaturkarbonats in den Proben noch nicht abgeschlossen. Das weist auf einen Restkarbonatgehalt in den Oxiden hin. Erste Untersuchungen zeigen, dass ein erhöhter Wasserdampfpartialdrucke bei der Kalzinierung auch einen höheren Restkarbonatgehalt in den kalzinierten Produkten verursacht.

In Kap. 7 wurden die Einflüsse der Präparation der Präkursoren auf die Produktionsraten der Katalysatoren in der Methanolsynthese dargestellt. Ziel dieser Untersuchungen war es einen Zusammenhang herzustellen zwischen den Ergebnissen der Untersuchungen der Präparationsparameter und den katalytischen Eigenschaften. Bei den Untersuchungen hat sich gezeigt, dass Gerhardtit eine unerwünschte Phase im Präkursor ist, was noch einmal unterstreicht wie wichtig das Altern der Präkursoren in der Mutterlauge und die verwendete Präparationsmethode ist. Der Vergleich der beiden Probenreihen zeigte, dass die nach der constant pH Methode präparierten Katalysatoren geringfügig aktiver sind. Es wurden Unterschiede in den Methanol-Produktionsleistungen bezogen auf die Einwaage des Katalysators einerseits und bezogen auf die Kupferoberfläche andererseits festgestellt. Bei beiden Probenreihen wird ein vulkanoförmiger Kurvenverlauf der Produktionsrate bezogen auf die Einwaage des Katalysators in Abhängigkeit vom Kupfergehalt gefunden Die höchsten Produktionsraten liefern Katalysatoren mit einem Kupfergehalt von 40 bis 80%. Das Plateau der Kurve umfasst den Cu/Zn-Zusammensetzungsbereich in dem der Phasenmischbereich von Aurichalcit und Rosasit beobachtet wurde. In diesem Zusammensetzungsbereich liegen auch die Zusammensetzungen der industriell eingesetzten Katalysatoren. Wird die Produktionsrate auf die Kupferoberfläche der Kupferkatalysatoren bezogen, weisen niedrige Kupfergehalte von 10 bis 30% eine höhere Produktionsrate als höhere Kupfergehalte auf. Eine Korrelation der Produktionsrate mit dem Hochtemperaturgehalt des Präkursors zeigte, dass besonders bei den constant pH Proben ein positiver linearer Zusammenhang besteht. Auch bei der Untersuchung kalzinierter Proben unterschiedlicher Präkursoreinwaage, konnte eine Abhängigkeit der Aktivität des Katalysators von vorhandenen Restkarbonatgehalt im Oxid festgestellt werden. Obwohl bei den Präkursoren unterschiedlicher Trocknungen keine Unterschiede mittels XRD, IR-Spektroskopie und TG-MS-Analyse festgestellt werden konnte, zeigte die in einer

Schlammtrocknungsanlage getrocknete Probe die höchste Produktionsrate in der Methanolsynthese. Der Zusammenhang zwischen den Präkursoreigenschaften und der Aktivität in der Methanolsynthese zeigt, dass diese noch nach der Kalzinierung und Reduktion die Eigenschaften des Katalysators beeinflussen. Dies wird besonders an dem verbleibenden Hochtemperaturkarbonat nach der Kalzinierung deutlich. Die Anwesenheit des Hochtemperaturkarbonats ist mit Aurichalcit und einer metastabilen amorphen Hydroxykarbonatphase verbunden. Es bleibt auch nach der Kalzinierung und Reduktion erhalten und beeinflusst die Mikrostruktur des Katalysators.

Aus diesen Ergebnissen lassen sich Vorschläge für weitere Arbeiten ableiten. Die Rolle des Hochtemperaturkarbonats und seine Entstehung sollte noch intensiver untersucht werden. Ein wichtiger Präparationsschritt hierfür ist die Kalzinierung. Wie die Voruntersuchungen zur Kalzinierung zeigen, sind die Partialdrücke der Gase wichtige Faktoren. Es sind noch weitere Untersuchungen zum Fällungsprozess notwendig, um ein tieferes Verständnis zu erhalten. Eine gute Möglichkeit hierfür stellen die Titrationen des Kupfer-Zink-Karbonat-Systems dar. Bei den Untersuchungen wurde die Rolle des Aluminium im industriell eingesetzten Katalysators nicht behandelt, hier besteht noch Forschungsbedarf.

9 Literaturverzeichnis

Alwan, A. K., Thomas, J. H., Williams, P. A., (1980), *Transition Met. Chem.*, **5**, S. 3-5.

Astilleros, J. M., Pina, C. M., Fernandez-Diaz, L., Lopez-Andres, S., (1998), *Cryst. Res. Technol.*, **33**, S. 51-57.

Atkins, P. W., (1990), *Physikalische Chemie*, Weinheim, VCH.

Balitsky, V. S., Bublikova, T. M., (1990), *Prog. Cryst. Growth Charact.*, **21**, S. 139-161.

Bates, R. G., (1973), *Determination of pH Theory and Practice*, New York, J. Wiley & Sons.

Boreskov, G. K., (1976), in *Scientific Basis of Catalyst Preparation*: Delmon, B., Jacobs, P. A., Poncelet, G. (Hrsg.), Amsterdam, Elsevier Scientific Publishing Company, S. 223-250.

Bovio, B., Locchi, S., (1982), *Journal of Crystallographic and Spectroscopic Research*, **12**, S. 507-517.

Braithwaite, R. S. W., (1963), *Mineralogical Magazine*, **33**, S. 441-449.

Burch, R., Golunski, S., Spencer, M. S., (1990), *J. Chem. Soc. , Faraday Trans.*, **86**, S. 2683 .

Busch, P., (1995), *Elementare Regelungstechnik*, Würzburg, Vogel-Fachbuch.

Büscher, C., (2001), Thesis / Dissertation, Ruhr-Universität Bochum.

Campbell, J. S., (1970), *Ind. Eng. Chem. Process. Develop.*, **9**, S. 588-595.

Candal, R. J., Regazzoni, A. E., Miguel, A., (1992), *J. Mater. Chem.*, **2**, S. 657-661.

Chinchen, G. C., Davies, L., Oldman, R. J., Andrews, S. J., (1995), *In situ techniques for investigation of phase transformation in copper catalyst co-precipitates*, Elsevier Science B. V., S. 49.

Chinchen, G. C., Spencer, M. S., Waugh, K. C., Whan, D. A., (1987), *J. Chem. Soc, Faraday. Trans.*, **83**, S. 293-2212.

DIN 51005 Thermische Analyse (TA), Begriffe, (1983), Beuth Verlag, Berlin.

Doerffel, K., Geyer, R., Müller, H. (Hrsg.), (1994), *Analytikum Methoden der analytischen Chemie und ihre theoretischen Grundlagen*, Leipzig, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie.

Effenberger, H., (1983), *Z. Kristallogr.*, **165**, S. 127-135.

El Shobaky, G. A., Ahmed, A. S., Al Noaimi, A. N., El Shobaky, H. G., (1996), *J. Thermal. Anal.*, **46**, S. 1801-1808.

Ertl, G., Knözinger, H., Weitkamp, J. (Hrsg.), (1997), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Weinheim, Wiley-VCH.

Feijen, E. J., Martens, J. A., Jacobs, P. A., (1999), " Hydrothermal Zeolite Synthesis", in *Preparation of*

Solid Catalysts: Ertl, G., Knözinger, H., Weitkamp, J. (Hrsg.), Weinheim, Wiley-VCH, S. 262-314.

Fluck, E., Becke-Goehring, M., (1980), *Einführung in die Theorie der quantitativen Analyse*, Darmstadt, Steinkopff .

Frohning, C. D., (2000), " Precipitation in Catalyst Preparation", in *Catalysis from A to Z*: Cornils, B., Herrmann, W. A., Schlögl, R., Wong, C.-H. (Hrsg.), Weinheim, Wiley-VCH, S. 463.

Frolich, P. K., Davidson, R. L., Fenske, M. R., (1929), *Industrial and Engineering Chemistry*, **21**, S. 109-111.

Fujita, S., Satriyo, A. M., Shen, G. C., Takezawa, N., (1995), *Catal. Lett.*, **34**, S. 85.

Fujita, S., Kanamori, Y., Satriyo, A. M., Takezawa, N., (1998), *Catal. today*, **45**, S. 241-244.

Fujita, S. I., Moribe, S., Kanamori, Y., Kakudate, M., Takezawa, N., (2001), *Applied Catalysis A*, **207**, S. 121-128.

Fujitani, T., Nakamura, J., (1998), *Catal. Lett.*, **56**, S. 119-124.

Gatehouse, B. M., Livingstone, S. E., Nyholm, R. S., (1958), *Journal of the Chemical Society*, **3**, S. 3136-3143.

Ghose, S., (1964), *Acta Cryst.*, **17**, S. 1051-1057.

Ginès, M. J. L., Apesteguìa, A., (1997), *J. Thermal Anal.*, **50**, S. 745-756.

Grunwaldt, J. D., Molenbroek, A. M., Topsoe, N. Y., Topsoe, H. , Clausen, B. S., (2000), *J. Catal.*, **194**, S. 452-460.

Günter, M. M., (2001), Thesis / Dissertation, Technische Universität Berlin.

Günter, M. M., Ressler, T., Bems, B., Büscher, C., Genger, T., Hinrichsen, O., Muhler, M., Schlögl, R., (2001a), *Catal. Lett.*, **71**, S. 37-44.

Günter, M. M., Ressler, T., Jentoft, R. E., Bems, B., (2001b), *J. Catal.*, **203**, S. 133-149.

Hansen, J. B., (1997), " Methanol Synthesis", in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*: Ertl, G., Knözinger, H., Weitkamp, J. (Hrsg.), Weinheim, Wiley-VCH, S. 1856-1877.

Harding, M. M., Kariuki, B. M., Cernik, R., Cressey, G., (1994), *Cryst.*, **B50**, S. 673-676.

Hemminger, W. F., Cammenga, H. K., Fresenius, W., Huber, J. F. K., Pungor, E., Rechnitz, G. A., Simon, W., Tölg, G., West, T. S. (Hrsg.), (1989), *Methoden der Thermischen Analyse*, Heidelberg, Springer Verlag.

Hermann, R. G., Klier, K., Simmons, G. W., Finn, B. O., and Bulko, J. B., and Kobylinski, T. P. , (1979), *J. Catal.*, **56**, S. 407.

Hesse, M., Meier, H., Zeeh, B., (1991), *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Stuttgart,

Georg Thieme Verlag.

Heyne, G., (1999), *Elektronische Meßtechnik: Eine Einführung für angehende Wissenschaftler*, München, Oldenbourg Verlag.

Himelfarb, P. B., Simmons, G. W., Klier, K., Herman, R. G., (1985), *J. Catal.*, **93**, S. 442-450.

Holleman, A. F., Wiberg, N., (1985), *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Berlin, de Gruyter.

Huang, C. K., Kerr, P. F., (1960), *The American Mineralogist*, **45**, S. 311-325.

International Union of Pure and Applied Chemistry, (1973), *Pure and Applied Chemistry*, **37**, S. 465-469.

Irandoukht, A., Sohrabi, M., Mandegarian, R., (2000), *React. Kinet. Catal. Lett.*, **70**, S. 259-264.

Jambor, J. L., Pouliot, G., (1965), *The Canadian Mineralogist*, **8**, S. 385-389.

Jolivet, J.-P., Henry, M., Livage, J., (2000), " Condensation and Precipitation in Aqueous Solution", in *Metal Oxides Chemistry & Synthesis*: Chichester, John Wiley & Sons Ltd., S. 25-52.

Joyner, R. W., King, F., Thomas, M. A., Roberts, G., (1991), *Catal. today*, **10**, S. 417.

Junkes, H., (1999), *Elektronik*, **13**, S. 86-90.

Kleber, W., (1990), *Einführung in die Kristallographie*, Berlin, Verlag Technik.

Klier, K., (1982), *Advances in Catalysis*, **31**, S. 243-313.

Klier, K., (1984), *Applications of Surface Science*, **19**, S. 267-297.

Ko, E. I., (1999), " Sol-Gel Process", in *Preparation of Solid Catalysts*: Ertl, G., Knözinger, H., Weitkamp, J. (Hrsg.), Weinheim, Wiley-VCH, S. 85-98.

Koy, J., (1997), persönliche Mitteilung.

Krischner, H., (1990), *Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse*, Braunschweig , Friedr. Vieweg & Sohn.

Kunze, U. R., Schwedt, G., (1996), *Grundlagen der qualitativen und quantitativen Analyse*, Stuttgart, Thieme.

Latscha, H. P., Klein, H. A., Gulbins, K., (1992), *Chemie für Laboranten und Chemotechniker, 2: Allgemeine und anorganische Chemie*, Berlin, Springer.

Li, J. L., Inui, T., (1996a), *Appl. Cat. A*, **137**, S. 105.

Li, J. L., Inui, T., (1996b), *Appl. Cat. A*, **139**, S. 87-96.

Meyer, R. J., Pietsch, E. H. E., Kotowski, A., Gmelin-Institut für anorganische Chemie und (Hrsg.), (1955), *Carbonate* , Weinheim, Verlag Chemie GmbH, S. 173.

Millar, G. J., Holm, I. H., Uwins, P. J., Drennan, J., (1998), *J. Chem. Soc. , Faraday Trans. ,* **94**, S. 593.

Nakamoto, K., (1963), *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, New York, John Wiley & Sons.

Naumer, H., Heller, W. (Hrsg.), (1986), *Untersuchungsmethoden in der Chemie*, Stuttgart, Georg Thieme Verlag.

Nielsen, A. E., (1964), *Kinetics of precipitation*, Oxford, Pergamon Press.

Nyquist, R. A., Kagel, R. O., (1971), *Infrared Spectra of Inorganic Compounds (3800-45cm-1)*, New York, Academic Press.

Oswald, H. R., (1961), *Zeitschrift für Kristallographie*, **116**, S. 210-219.

Palache, C., Berman, H., Frondel, C., (1951), *Dana`s system of Mineralogy*, New York, J. Wiley & Sons.

Palmer, D. A., Van Eldik, R., (1983), *Chem. Rev.*, **83**, S. 651-731.

Pan, W. X., Cao, R., Roberts, D. L., Griffin, G. L., (1988), *J. Cat.*, **114**, S. 440-446.

Pollard, A. M., Spencer, M. S., Thomas, R. G., Williams, P. A., Holt, J., Jennings, J. R., (1992), *Appl. Cat. A*, **85**, S. 1.

Pollard, A. M., Thomas, R. G., Wiliams, P. A., Just, J., Bridgi, P. J., (1991), *Mineral. Mag.*, **55**, S. 163.

Porta, P., de Rossi, S., Ferraris, G., Lo, J., Minelli, G., Moretti, G., (1988a), *J. Catal.*, **109**, S. 367.

Porta, P., de Rossi, S., Ferraris, G., Pompa, F., (1991), *Solid State Ionics*, **45**, S. 35-41.

Porta, P., Fierro, G., Lo Jacono, M., Moretti, G., (1988b), *Catal. today*, **2**, S. 675.

Rasmussen, B. S., Nielsen, P. E. H., Villadsen, J., Hansen, J. B., (1987), " The Activity of Coprecipitated Cu, Zn, Catalysts for Methanol Synthesis", Delmon, B., Grange, P., Jacobs, P. A., Poncelet, G. (Hrsg.), Amsterdam, Elsevier Scientific Publishers, S. 785.

Schildermans, I., Mullens, J., Vand, d., V, Yperman, J., Franco, D., and Van Poucke, L. C., (1993), *Thermochim. Acta*, **224**, S. 227-232.

Schüth, F., Unger, K., (1997), " Precipitation and Coprecipitation", in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*: Ertl, G. , Knözinger, H., Weitkamp, J. (Hrsg.), Weinheim, Wiley-VCH, S. 72-87.

Schüth, F., Unger, K., (1999), " Precipitation and Coprecipitation", in *Preparation of Solid Catalysts*: Ertl, G., Knözinger, H., Weitkamp, J. (Hrsg.), Weinheim, Wiley-VCH, S. 60-84.

Schüth, F., (2001), *Curr. Opin. Solid State Mat. Sci.*, **5**, S. 389-395.

Schüth, F., Bussian, P., Agren, P., Schunk, S., Linden, M., (2001), *Solid State Sci.*, **3**, S. 801-808.

Seel, F., (1976), *Grundlagen der analytischen Chemie*, Weinheim, Verlag Chemie.

Sengupta, G., Das, D. P., Kundu, M. L., Dutta, S., Roy, S. K., Sahay, R. N., Mishra, K. K., Ketchik, S. V., (1989), *Appl. Cat.*, **55**, S. 165.

Shen, G. C., Fujita, S., Matsumoto, S., Takezawa, N., (1997), *J. Mol. Catal. A*, S. 123-136.

Shen, G. C., Fujita, S. I., Takezawa, N., (1992), *J. Catal.*, **138**, S. 754-758.

Skrzypek, J., Sloczynski, J., Ledakowicz, S., (1994), *Methanol Synthesis Science and Engineering*, Warszawa, Polish Academy of Sciences Institute of Chemical Engineering, S. 5.

Spencer, M. S., (2000), *Catalysis Letters*, **66**, S. 255-257.

Starink, M. J., Zahrar, A.-M., (1997), *Thermochim. Acta*, **292**, S. 159.

Tanaka, H., Terada, S., (1993), *J. Thermal Anal.*, **39**, S. 1011-1018.

Tanaka, H., Yamane, M., (1992), *J Thermal Anal.*, **38**, S. 627-634.

Topsoe, N. Y., Topsoe, H., (1999a), *J. Mol. Catal. A*, **141**, S. 95-105.

Topsoe, N. Y., Topsoe, H., (1999b), *Top. Catal.*, **8**, S. 267-270.

Vassermann, I. M., Silant'eva, N. I., (1968), *Russ. J. Inorg. Chem.*, **13**, S. 1041-1044.

Vink, B. W., (1986), *Mineral. Mag.*, **50**, S. 41-47.

Waller, D., Stirling, D., Stone, F. S., (1989), *Farad. Discuss. Chem. Soc.*, **87**, S. 107-120.

Waugh, K. C., (1992), *Catal. today*, **15**, S. 51-75.

Webb, T. L., Krüger, J. E., Mackenzie, R. C. (Hrsg.), (1970), Carbonates, London/New York, Academic Press, S. 303-341.

Weidlein, J., Müller, U., Dehnicke, K., (1988), *Schwingungsspektroskopie Eine Einführung*, Stuttgart, Georg Thieme Verlag.

Weissermel, K., Arpe, H.-J. (Hrsg.), (1998), *Industrielle Organische Chemie*, Weinheim, Wiley-VCH.

Yurieva, T. M., (1995), *React. Catal. Lett.* , **55**, S. 513.

10 Anhang

10.1 Abbildungsverzeichnis

Abb. 3.1: Hydrozinkitstruktur. 18

Abb. 3.2: Aurichalcitstruktur. 19

Abb. 3.3: Malachitstruktur. 20

Abb. 4.1: Gerhardtitstruktur 24

Abb. 4.2: Ausschnitt Malachitstruktur. 27

Abb. 4.3: Ausschnitt Gerhardtitstruktur. 27

Abb. 4.4: IR-Spektren der Endprodukte der increasing Titrationen: increasing langsam (il), increasing schnell (is), increasing schnell gealtert (is (a)). 29

Abb. 4.5: IR-Spektren der Endprodukte der decreasing Titrationen: decreasing langsam (dl), decreasing schnell (ds), decreasing schnell gealtert (ds (a)). 29

Abb. 4.6: DTG Profile des ersten Abbauschritts der Titrationsendproben: increasing langsam (il), increasing schnell (is), increasing schnell gealtert (is(a)), decreasing langsam (dl), decreasing schnell (ds), decreasing schnell gealtert (ds(a)). 31

Abb. 4.7: Übersicht über die erhaltenen Produkte bei unterschiedlichen Titrationen 34

Abb. 4.8: Pufferkurven des Hydrogenkarbonats, (der Pufferbereich ist grau hinterlegt) mit gestrichelter Linie für T = 25°C aus (Latscha et al., 1992) und durchgezogener Linie berechnet für T = 65°C mit (II). 39

Abb. 4.9: Hägg-Diagramm des Kohlensäuresystems bei T = 65°C mit der bei den decreasing Titrationen eingesetzten Ausgangskonzentration berechnet nach (III). 40

Abb. 4.10: Fällungsdiagramm für $Cu(OH)_2$ bei T = 25°C (gestrichelte Linien) und bei T = 65°C (durchgezogene Linie). 41

Abb. 4.11: pH- und Leitfähigkeitsverlauf der langsamen decreasing Titration mit Fotos der stattfindenden Farbveränderungen zu verschiedenen Zeitpunkten der Titration. Es werden 4 Fotos innerhalb der ersten 10 Minuten unter a dargestellt. 44

Abb. 4.12: Fotos der feuchten Filterkuchen der, während der langsamen increasing Titration Kap. 4.4.3 S. 45, entnommenen Proben 44

Abb. 4.13: pH-Verlauf der langsamen increasing Titration. Die Zeitpunkte an denen während der Titration Proben entnommen wurden, sind durch Pfeile gekennzeichnet. 45

Abb. 4.14: Röntgendiffraktogramme der während der langsamen increasing Titration entnommenen Proben (Zeitpunkt der Entnahme s. Abb. 4.13). Die Diffraktogramme sind auf der Ordinate gegeneinander verschoben dargestellt. 46

Abb. 4.15: Verlauf der Gerhardtitbande bei 675 cm^{-1} und der Malachitbande bei 1100 cm^{-1} der während der langsamen increasing Titration entnommenen Proben. Zur Veranschaulichung ist ein Ausschnitt der Titrationskurve mit dargestellt 47

Abb. 4.16: Vergleich des pH-Verlaufs der schnellen und langsamen decreasing Titration. 49

Abb. 4.17: pH-Verlauf der Alterung des Endprodukts der schnellen decreasing Titration. 50

Abb. 4.18: pH-Verlauf der schnellen increasing Titration mit differentieller Ableitung des pH-Wertes nach der Zeit (dpH/dt) der zweiten Stufe. 51

Abb. 4.19: pH-Verlauf der Alterung des Endprodukts der schnellen increasing Titration. 51

Abb. 4.20: Diffraktogramme der Umwandlung von Gerhardtit zu Malachit durchgeführt bei einer Temperatur von 40°C und einem Cu^{2+}/CO_3^{2-} Verhältnis von 1. 53

Abb. 4.21: Verlauf der normierten integralen Intensitäten des Gerhardtitreflexes (G) (001) und des Malachitreflexes (M) (020) bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer. ... 53

Abb. 5.1: Schema der Katalysatorpräparation mit ausgewählten Präparationsparametern entsprechend den unterschiedlichen Herstellstufen, dargestellt sind: T: Temperatur, t: Zeit, v: Zugabegeschwindigkeit, pH: pH-Wert der Lösung, c: Konzentration, n: Anzahl der Waschschritte, V: Volumen des Waschwassers, β: Heizrate. ... 58

Abb. 5.2: Schema zur Bildung eines Feststoffs aus Lösung nach (Schüth, Unger, 1997) und (Jolivet, Henry, Livage, 2000). ... 59

Abb. 5.3: Aufbau der Präparationsanlage. ... 63

Abb. 5.4: Datenaufzeichnung während der Fällung einer Probe der Cu/Zn Zusammensetzung 30/70 präpariert nach der constant pH Methode. ... 66

Abb. 5.5: Datenaufzeichnung während der Alterung einer Probe der Cu/Zn Zusammensetzung 30/70 präpariert nach der constant pH Methode. ... 66

Abb. 6.1: Röntgenpulverdiffraktogramme von Kupfer-Zink-Hydroxykarbonaten präpariert nach der decreasing pH Methode; die Hauptreflexe der Phasen Malachit (M), Rosasit (R), Hydrozinkit (H) und Aurichalcit (A) sind gekennzeichnet. Die Diffraktogramme sind auf der Ordinate gegeneinander verschoben. ... 72

Abb. 6.2: Röntgenpulverdiffraktogramme von Kupfer-Zink-Hydroxykarbonaten präpariert nach der constant pH Methode; die Hauptreflexe der Phasen Malachit (M), Rosasit (R), Hydrozinkit (H) und Aurichalcit (A) sind gekennzeichnet. Die Diffraktogramme sind auf der Ordinate gegeneinander verschoben. ... 72

Abb. 6.3: Strukturelle Zusammensetzungen der decreasing pH und constant pH Probenserie in Abhängigkeit vom Kupfergehalt. ... 73

Abb. 6.4: Verschiebung des (-201) Rosasitreflexes in Abhängigkeit vom Kupfergehalt in kupferreichen Proben der constant pH und decreasing pH Probenserie und Vergleich mit Literaturdaten aus Porta et al. (Porta et al., 1988a). ... 75

Abb. 6.5: Vergleich der von Fujia et al. und Millar et al. bestimmten Zusammensetzungsdiagramme mit dem in dieser Arbeit aufgestelltem Diagramm. Daten entnommen aus (Fujita et al., 1995) (Millar et al., 1998). ... 77

Abb. 6.6: Darstellung der zwei unterschiedlichen Karbonatumgebungen in der Aurichalcit Struktur. ... 78

Abb. 6.7: Vergleich der IR-Spektren von natürlich vorkommenden Malachit (M Ref.) und Aurichalcit (A Ref.) mit präparierten Proben d40/60 und d90/10. ... 79

Abb. 6.8: IR-Spektren von kupferreichen decreasing pH Proben im Wellenzahlbereich von 5100 cm^{-1} bis 1700 cm^{-1}. ... 80

Abb. 6.9: IR-Spektren von kupferreichen constant pH Proben im Wellenzahlbereich von 5100 cm^{-1} bis 1700 cm^{-1}. ... 80

Abb. 6.10: IR-Spektren der decreasing pH Probenreihe im Wellenzahlbereich von 2350 cm^{-1} bis 400 cm^{-1}. Hervorhebung des charakteristischen C=O Streckschwingungsbereiches für Aurichalcit (A) und Rosasit (R). Die Spektren sind auf der Ordinate gegeneinander verschoben. ... 81

Abb. 6.11: IR-Spektren der constant pH Probenreihe im Wellenzahlbereich von 2350 cm^{-1} bis 400 cm^{-1}. Hervorhebung des charakteristischen C=O Streckschwingungsbereiches für Aurichalcit (A) und Rosasit (R). Die Spektren sind auf der Ordinate gegeneinander verschoben. ... 81

Abb. 6.12: Vergleich der Massenverluste der beiden Probenreihen nach thermischer Zersetzung und Vergleich mit theoretisch bestimmten Werten in Abhängigkeit vom Kupfergehalt. Für das Cu/Zn-Verhältnis von 60/40 sind die theoretischen Werte nicht bestimmbar. ... 84

Abb. 6.13: DSC und DTG Profil der Zersetzung einer decreasing pH Probe der Cu/Zn

Zusammensetzung von 70/30. 86

Abb. 6.14: Enthalpiewerte des exothermen Prozesses der thermischen Zersetzung von Cu-Zn-Hydroxykarbonaten präpariert nach der decreasing pH und constant pH Methode als Funktion des Kupfergehaltes. 86

Abb. 6.15: DTG-Kurven der decreasing pH Probenreihe. Die Kurven sind auf der Ordinate gegeneinander verschoben. 87

Abb. 6.16: DTG-Kurven der constant pH Probenreihe. Die Kurven sind auf der Ordinate gegeneinander verschoben. 87

Abb. 6.17: Temperaturen des Maximums des ersten Hauptzersetzungsschrittes der decreasing pH und constant pH Probenserien in Abhängigkeit vom Kupfergehalt der Proben. 88

Abb. 6.18: Temperaturen des Maximums des zweiten Hauptzersetzungsschrittes der decreasing pH und constant pH Probenserien in Abhängigkeit vom Kupfergehalt der Proben. 89

Abb. 6.19: DTG-Kurve der thermischen Zersetzung einer c60/40 Probe mit simultaner Aufzeichnung der MS-Signale für H_2O und CO_2. 90

Abb. 6.20: Vergleich der H_2O-Massenspektren der decreasing pH und constant pH Probenreihen für niedrige Kupfergehalte. 91

Abb. 6.21: Vergleich der H_2O-Massenspektren der decreasing pH und constant pH Probenreihen für hohe Kupfergehalte. 91

Abb. 6.22: Vergleich der CO_2-Massenspektren der decreasing pH und constant pH Probenreihen für niedrige Kupfergehalte. 91

Abb. 6.23: Vergleich der CO_2-Massenspektren der decreasing pH und constant pH Probenreihen für hohe Kupfergehalte. 91

Abb. 6.24: Anionische Zusammensetzung als mmol $M(OH)_2$ und MCO_3, der zwei Serien bestimmt durch quantitative Emissionsgasanalyse, mit M als die entsprechende Molmasse beider Metalle. Zum Vergleich sind berechnete Werte für phasenreine Proben mit dargestellt. (Cu/Zn Verhältnis 60/40 nicht berechnet, da eine Phasenzusammensetzung nicht exakt bestimmbar ist). 94

Abb. 6.25: Freiwerdende Anteile des HT-Karbonats als eine Funktion des Kupfergehalts und der Präparationsmethode. 95

Abb. 6.26: Leitfähigkeits- und pH-Verlauf während der Alterung einer constant pH Präparation. 101

Abb. 6.27: pH Kurven aufgenommen während der Alterung der constant Proben. 101

Abb. 6.28: Zeitpunkt des Beginns und des Minimums des pH-Einbruchs. 102

Abb. 6.29: pH-Verlauf der Lösung während der Alterung, Zeitpunkte der Entnahme von Proben sind durch Pfeile markiert. 103

Abb. 6.30: XRD der zu unterschiedlichen Zeitpunkten entnommenen Alterungsproben mit Indizierung der Malachit (M), Rosasit (R) und Aurichalcit (A) –Reflexe. 104

Abb. 6.31: IR-Spektren unterschiedlich gealterter Proben der Zusammensetzung c70/30 (A: asymmetrische C-O Streckschwingung, B: symmetrische C-O Streckschwingung). Spektren vertikal verschoben dargestellt. 105

Abb. 6.32: Diffraktogramme der 15 min gealterten Proben 6. Waschung: c70/30-15 und d70/30-15 mit A: Aurichalcit, G: Gerhardtit, R: Rosasit. Die Diffraktogramme sind auf der Ordinate horizontal verschoben dargestellt. 107

Abb. 6.33: Verlauf der Leitfähigkeit und des pH-Wertes im Waschwasser nach den Waschschritten, exemplarisch dargestellt für die c50/50 Probe. 110

Abb. 6.34: Na-Gehalt in ppm in Abhängigkeit von den Waschschritten der c70/30 Probe. Y-Achse in logarithmischer Skalierung. 111

Abb. 6.35: Vergleich der TG-MS CO_2 Profile der Proben der Cu/Zn Zusammensetzung

c70/30 nach 15 min und 120 min Alterung nach unterschiedlicher Waschanzahl. Die Profile sind auf der y-Achse verschoben dargestellt. 112

Abb. 6.36: Vergleich der TG-MS CO_2 Profile der Proben der d70/30 Proben nach 15 min und 120 min Alterung nach unterschiedlicher Waschanzahl. Die Profile sind auf der y-Achse verschoben dargestellt. 114

Abb. 6.37: Vergleich der TG-MS NO Profile der Proben der c70/30 Proben nach 15 min und 120 min Alterung nach unterschiedlicher Waschanzahl. Die Profile sind auf der y-Achse verschoben dargestellt. 114

Abb. 6.38: Vergleich der TG-MS NO Profile der Proben der d70/30 Proben nach 15 min und 120 min Alterung nach unterschiedlicher Waschanzahl. Die Profile sind auf der y-Achse verschoben dargestellt. 115

Abb. 6.39: Modell für die Bildungswege der Präkursor für die constant pH Präparationsmethode. Gezeigt wird auch ein typischer Verlauf des pH Wertes während der Fällung (20min) und der anschließenden Alterung (120 min, gezeigt bis 85 min Alterung). 120

Abb. 6.40: Modell für die Bildungswege der Präkursor für die decreasing pH Präparations-methode. Gezeigt wird auch ein typischer Verlauf des pH Wertes während der Fällung (bis 6 min) und der anschließenden Alterung (120min, gezeigt bis 35min)..... 120

Abb. 6.41: Vergleich von IR-Spektren von mit zwei verschiedenen Einwaagen kalzinierten Proben und dem Ausgangspäkursor. Probe: c70/30, hohe Einwaage (EW): 3,65 g, niedrige Einwaage: 1,5 g. 123

Abb. 6.42: CO_2-MS-Signal der Zersetzung einer c70/30 Probe in der TG, Probe im bedeckten Tiegel und im offenen Tiegel..... 125

Abb. 7.1: Produktionsrate pro Gramm Katalysator in der Methanolsynthese von Cu/ZnO Katalysatoren präpariert nach der decreasing pH Methode in Abhängigkeit von der Kupferoberfläche (Daten zur Verfügung gestellt von C. Büscher, Ruhr-Universität Bochum)..... 127

Abb. 7.2: Produktionsrate pro Gramm Katalysator in der Methanolsynthese von Cu/ZnO Katalysatoren präpariert nach der constant pH Methode in Abhängigkeit von der Kupferoberfläche (Daten zur Verfügung gestellt von C. Büscher, Ruhr-Universität Bochum)..... 127

Abb. 7.3: a) Produktionsrate pro Gramm Katalysator in der Methanolsynthese von Cu/ZnO Katalysatoren präpariert nach der decreasing pH und constant pH Methode in Abhängigkeit vom Cu-Gehalt (Daten zur Verfügung gestellt von C. Büscher, Ruhr-Universität Bochum). b) Abb. 6.24 Anionische Zusammensetzung als mmol $M(OH)_2$ und MCO_3, der zwei Serien bestimmt durch quantitative Emissionsgasanalyse, mit M als die entsprechende Molmasse beider Metalle. Zum Vergleich sind berechnete Werte für phasenreine Proben mit dargestellt. 128

Abb. 7.4: Produktionsrate pro Quadratmeter Kupferoberfläche in der Methanolsynthese von Cu/ZnO Katalysatoren präpariert nach der decreasing pH und constant pH Methode in Abhängigkeit vom Cu-Gehalt (Daten zur Verfügung gestellt von C. Büscher, Ruhr-Universität Bochum). 128

Abb. 7.5: Produktionsrate Methanol pro Einwaage Katalysator der Katalysatoren der beiden Probenreihen constant pH und decreasing pH als Funktion des HT-Karbonatgehalts des entsprechenden Präkursors..... 130

Abb. 7.6: Produktionsrate Methanol pro Kupferoberfläche der Katalysatoren der beiden Probenreihen constant pH und decreasing pH als Funktion des HT-Karbonatgehalts des entsprechenden Präkursors. Proben, die kein HT-Karbonat enthalten sind auf die linke y-Achse skaliert, alle übrigen Proben auf die rechte y-Achse..... 130

Abb. 7.7: Produktionsrate in der Methanolsynthese pro Einwaage Katalysator von Cu/ZnO (70/30) Katalysatoren präpariert nach der constant pH und decreasing pH Methode bei unterschiedlichen Alterungsdauern der Fällprodukte. Daten zur Verfügung gestellt von C. Büscher, Ruhr-Universität Bochum..... 132

Abb. 7.8: Produktionsrate in der Methanolsynthese pro Kupferoberfläche von Cu/ZnO (70/30) Katalysatoren präpariert nach der constant pH und decreasing pH Methode bei unterschiedlichen Alterungsdauern der Fällprodukte. Daten zur Verfügung gestellt von C. Büscher, Ruhr-Universität Bochum. 132

Abb. 7.9: Natriumgehalt und Produktionsrate pro Einwaage Katalysator in der Methanolsynthese einer c70/30 Probe nach verschiedenen Waschschritten. Natriumgehalt in logarithmischer Darstellung. Daten zur Produktionsrate wurden von C. Büscher , Ruhr-Universität Bochum, zur Verfügung gestellt. 133

Abb. 7.10: Natriumgehalt und Produktionsrate pro Kupferoberfläche in der Methanolsynthese einer c70/30 Probe nach verschiedenen Waschschritten. Natriumgehalt in logarithmischer Darstellung. Daten zur Produktionsrate wurden von C. Büscher , Ruhr-Universität Bochum, zur Verfügung gestellt. 133

Abb. 8.1: Modell für die Bildungswege der Präkursor für die constant pH und decreasing pH Präparationsmethode 141

10.2 Tabellenverzeichnis

Tab. 2-1: Übersicht über die verwendeten Charakterisierungsmethoden 6

Tab. 2-2: Übersicht über die bekannten Karbonatschwingungen (mit s: symmetrische, as: antisymmetrisch). 13

Tab. 4-1: Bezeichnung der durchgeführten Titrationen mit den verwendeten Titrationsbedingungen. 23

Tab. 4-2: Ergebnisse der Charakterisierung der Titrationsendprodukte mit XRD M: Malachit, G: Gerhardtit. 25

Tab. 4-3: Halbwertsbreiten (FWHM) in °2Θ und d-Werte in Å der intensivsten und nicht überlappenden Reflexe der Phasen Gerhardtit (G) und Malachit (M). 26

Tab. 4-4: Bandenlagen in cm^{-1} der Titrationsendproben; Werte in Klammern: sehr schwach, br.: breite Bande, und Vergleich mit den bei der XRD-Analyse erhaltenen Ergebnissen G: Gerhardtit, M: Malachit. 28

Tab. 4-5: Gewichtsverluste der thermischen Zersetzung der Titrationsendprodukte, dm1 und dm2: Gewichtsverlust bei der 1. bzw. 2. Stufe der thermischen Zersetzung. 32

Tab. 4-6: Ergebniszusammenfassung der Charakterisierung der Titrationsendprodukte. M: Malachit, G: Gerhardtit, ( ) in Spuren nachgewiesen. 33

Tab. 4-7: pK_S und pkL-Werte der Reaktionsgleichungen RG 5 und RG 6 und $Cu(OH)_2$ bei T = 25°C und 65°C, berechnet nach (I). 38

Tab. 4-8: Gewichtsverluste (dm) mit dazugehörigen Temperaturmaxima (Tmax.) der Proben, die während des Verlaufs der increasing langsam Titration entnommen wurden 48

Tab. 5-1: Übersicht über die verwendeten Instrumente, Messgrößen und den zugehörigen Spannungsbereichen in der Präparationsanlage. 63

Tab. 6-1: Übersicht über die bestimmten Wellenzahlen der Karbonat- und OH-Banden in den beiden Probenreihen. 82

Tab. 6-2: Übersicht der Temperaturen des maximalen Reaktionsumsatzes und den entsprechenden Massenverlusten der decreasing pH und constant pH Probenreihe 87

Tab. 6-3: Übersicht über die erhaltenen Temperaturen der Peakmaxima der H_2O –und CO_2-Massenspektren für die decreasing pH und constant pH Probenreihen. 92

Tab. 6-4: Freie Standardbildungsenthalpien aus wässriger Lösung für verschiedene Cu-Zn-

Hydroxykarbonate nach (Alwan et al., 1980). 96

Tab. 6-5: Ergebnisse der Elementanalyse der Probenreihen präpariert nach der decreasing pH und constant pH Methode. [a] eingesetzt, [b] gemessen [c] theoretisch berechnet für Rosasit. 98

Tab. 6-6: Zersetzungstemperaturen der Hauptzersetzung des CO_2 und des HT-Karbonats für 70/30 Proben der decreasing pH (dpH) und constant pH (cpH) Serie 15 und 120 min gealtert bei 6 Waschschritten (w1-w6). 112

Tab. 6-7: Anteil des HT-Karbonats in % für 70/30 Proben der decreasing pH (dpH) und constant pH (cpH) Serie 15 und 120 min gealtert bei 6 Waschschritten (w1-w6). 113

Tab. 7-1: Produktionsraten Methanol und Kupferoberflächen der im Trockenschrank (TS) und in der Schlammtrocknungsanlage (ST) getrockneten c70/30 Proben. 134

Tab. 7-2: Produktionsraten Methanol und Kupferoberflächen der mit unterschiedlicher Einwaage kalzinierten c70/30 Proben niedrige Einwaage: 1,5g, hohe Einwaage: 3,65g. 135

10.3 Abkürzungsverzeichnis

A	Aurichalcit
AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
C	Ausgangskonzentration
c	Konzentration
DSC	Differenz-Scanning-Kalomimetrie
DTG	Differenzierte Thermogravimetrie
DTG-MS	Differenzierte Thermogravimetrie gekoppelt mit Massenspektrometrie
EGA	Evolved Gas Analysis
FT-IR	Fouriertransformiertes Infrarot
G	Gerhardtit
GL	Gleichung
H	Hydrozinkit
HT-Karbonat	Hochtemperatur-Karbonat
ICSD	Inorganic Crystal Structure Datalbase
IR	Infrarot
K^a	thermodynamische Gleichgewichtskonstante
K_b	Basenkonstant
K^c	stöchiometrische Gleichgewichtskonstante
K_L	Löslichkeitsprodukt
K_s	Säurekonstante
K_W	Ionenprodukt des Wassers
L	Löslichkeit
M	Malachit
M^{z+}	Metall
m	Masse
max	maximal / Maximum
MPG	Max-Planck-Gesellschaft
MS	Massenspektrometrie
pk_s	Säurekonstante
R	Rosasit
RG	Reaktionsgleichung
T	Temperatur
t	Zeit
TA	Thermoanalyse
TG	Thermogravimetrie
TG-MS	Thermogravimetrie gekoppelt mit Massenspektrometrie
x_b	Basenbruch
XRD	Röntgendiffraktometrie
x_s	Säurenbruch
z	Ladungszahl

10.4 Schriftenverzeichnis

Kontinuierliche Ko-Fällung von Katalysatoren in einem Mikromischer: Nanostrukturierte Cu/ZnO Komposite für die Methanolsynthese; Schur M., Bems B., Dassenoy A., Kassatkine I., Urban J., Wilmes H., Hinrichsen O., Muhler M., Schlögl R.; Angew. Chemie akzeptiert

Relations between synthesis and microstructural properties of copper/zinc hydroxycarbonates; Bems B., Schur M., Herein D., Dassenoy A., Schlögl R.; Chem. Eur. J. 9, 2039-2052 (2003)

In situ studies on the structure of copper oxide/zinc oxide catalysts; Günter M.M., Bems B., Schlögl R, Ressler T.; J. Synch. Rad. 8, 619-621 (2001)

Implication of the microstructure of binary Cu/ZnO catalysts for their catalytic activity in methanol synthesis; Günter M.M., Ressler T., Bems B., Büscher C., Genger T., Hinrichsen O., Muhler M., Schlögl R.; Catal. Lett. 71, 37-44 (2001)

Redox Behavior of Copper Oxide/Zinc Oxide Catalysts in the Steam Reforming of Methanol Studied by In Situ X-Ray Diffraction and Absorption Spectroscopy; Günter M.M., Ressler T., Jentoft R.E., Bems B.; J. Catal. 203, 133-149 (2001)

Catalysis from A to Z, Eds.: Cornils B., Herrmann W.A., Schlögl R., Wong C.-H.; WILEY-VCH 2000; Mitarbeit beim Verfassen der Schlagworttexte: conduction band, photodeposition, pore size distribution, preparation, valence band in Zusammenarbeit mit Herrn Prof. Schlögl

Photoinduced decomposition of nitrate in the presence of titania and humic acids; Bems B., Jentoft F.C., Schlögl R.; Appl. Cat. B: Environmental 20, 155-163 (1999)

Branchenkonzept zur Umweltentlastung im Berliner Friseurhandwerk; Projektabschlußbericht im Auftrag der Friseur-Innung Berlin, August 93, Projektdurchführende: Lorber K., Hoffmann G., Bems B., TU-Berlin Fachgebiet Umweltchemie und kubus, in Zusammenarbeit mit b.u.s. (Büro für Umwelt- und Sanierungsberatung) und Ingenieurbüro AZIMUT

10.5 Lebenslauf

Bettina Bems
geboren am 27.04.1969 in Rheine (Westf.)
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Ausbildung

1975 - 1988	Schulausbildung in Rheine Abschluss: Abitur
Nov. 88 – Jan. 97	Chemiestudium an der Technischen Universität Berlin, Abschluss: Diplom-Chemikerin,
Jan. 97 - Okt. 97	Diplomarbeit am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft (MPG), Berlin
seit Nov. 97	Doktorarbeit am Fritz-Haber-Institut der MPG, Berlin
seit Okt. 98	Teilzeitstudium Wirtschaftschemie an der Fernuniversität Hagen

Auslandsaufenthalte

Aug. 92	Lomonossow Universität Moskau, Russland
Nov. 94 – Mrz. 95	Universität Ioannina, Griechenland
Jul. 95	Universität Patras, Griechenland

Berufliche Tätigkeiten

Sept. 92 – Jul. 93	Werkvertrag Technische Universität Berlin, Fachbereich Technischer Umweltschutz, Fachgebiet Umweltchemie / Kooperations- und Beratungsstelle für Umweltfragen (kubus)
Jul. 94 - Okt. 94	studentische Hilfskraft Technische Universität Berlin, Fachbereich Technischer Umweltschutz, Fachgebiet Wasserreinhaltung
Mrz. 96 – Sept. 96	studentische Hilfskraft Fraunhofer-Institut für Siliziumtechnologie, Berlin
Mrz. 97 – Aug. 97	Werkvertrag Fritz-Haber-Institut der MPG, Berlin
Nov. 97 – Dez. 01	wissenschaftliche Mitarbeiterin Ruhr-Universität Bochum, Dienstort Fritz-Haber-Institut der MPG, Berlin
Sept. 02 – Dez. 02, Feb. 03 - Mrz. 03	Werkverträge Verlag Volk und Wissen
Seit Apr. 03	Lektorin Verlag Wiley-VCH