

Bleispeziierung
in
Hüttenprodukten

Vom Fachbereich Chemie
der Universität Hannover

zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Chem. Christian Kielhorn
geboren am 5. Mai 1967 in Hannover

Hannover 1999

| | |
|-----------------------------|---------------------------|
| Referent: | Prof. Dr. G. Wunsch |
| Korrefferent: | Priv.-Doz. Dr. A. Seubert |
| Tag der mündlichen Prüfung: | 16. Juli 1999 |
| Datum der Veröffentlichung: | Juli 1999 |

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit vom November 1996 bis Juni 1999 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover, Lehrgebiet Analytische Chemie, unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Wünsch durchgeführt.

An dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Wünsch für die Überlassung des Themas, die hiermit verbundene vielseitige Aufgabenstellung sowie die rege Diskussionsbereitschaft bei der Durchführung dieser Arbeit bedanken.

Herrn Priv.-Doz. Dr. Seubert danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Der Firma Metaleurop in Nordenham, insbesondere Herrn Dr. Pottkamp, danke ich für die Anregung und Unterstützung bei der Durchführung dieser Dissertation und die zur Verfügung gestellten Proben.

Desweiteren danke ich allen Mitgliedern des Arbeitskreises für die freundliche Unterstützung und kooperative Zusammenarbeit. Besonders möchte ich mich bei Herrn Dipl.-Chem. Jens Priebe für seine Mühe, Geduld und Anregungen bedanken.

Kurzzusammenfassung

Schlagworte:

Bleispezifizierung, quantitative Röntgenpulverdiffraktometrie, naßchem. Trennung

Der Betrieb eines neuen Hochofens der Zink- und Bleihütte Metaleurop in Nordensham, der zur Produktion von metallischem Blei dient, erfordert eine begleitende Qualifizierung und Quantifizierung der Bleispezies Pb, PbO, PbO₂, PbSO₄ und PbS. Untersucht werden eine Batteriepaste als Edukt, eine Primärschlacke als Zwischen- und eine MHSS-Schlacke als Abfallprodukt.

Zur Bleispezifizierung im Betriebslabor werden die einzelnen Bleispezies durch naßchemische Trennung nacheinander durch selektive Lösungsmittel aus der festen Probe extrahiert und das gelöste Blei mittels ICP-AES bestimmt. Als Vergleichsmethode wird für sechs Bleiverbindungen die Röntgen-Pulver-Diffraktometrie eingesetzt, mit der bei Proben mit definierten Kristallphasen eine Qualifizierung und Quantifizierung durchgeführt werden kann. Dazu muß eine Normierung von Spezies unterschiedlicher Kristallsysteme mit Quarz oder Korund erfolgen.

Die Ergebnisse ermöglichen eine optimale Steuerung des Hochofens, da eine Kontrolle der vollständigen Umsetzung des sulfidischen Rohmaterials nach dem Röstprozeß durchgeführt werden kann. Die Nachweisgrenzen liegen bei 1 Massen-% der naßchemischen und bei 2 – 5 Massen-% der diffraktometrischen Untersuchung.

Abstract

Keywords:

Lead speciation, quantitative X-Ray Powder Diffraction, chemical Separation

The modified production of metallic lead in a blast furnace at Metaleurop in Nordensham requires the analytical separation of different lead species, namely lead sulfide, lead sulfate, lead oxide, lead dioxide and metallic lead. Different types of samples, e.g., battery paste, a raw material, the primaryslag, a semi product and the MHSS slag, a waste product, were investigated.

The lead species were dissolved one after the other with selective solvents. The dissolved lead was determined with ICP-AES. X-Ray powder diffraction was used as a reference method to qualify and quantify the five lead species, in case of definite crystallinity.

The results enable an optimal control of the furnace, because there is an analytical method to detect the complete transformation of lead sulfide to lead oxide. The limit of detection was below 1 mass-% for wet chemical and below 5 mass-% for diffraction analysis.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|----------|
| 1. Einleitung | 1 |
| 2. Röntgenpulverdiffraktometrie | 4 |
| 2.1. Theoretische Grundlagen | 4 |
| Pulveraufnahmen | 6 |
| Instrumentation | 7 |
| Aufbau des Transmissions-Pulver-Diffraktometers | 8 |
| Strahlengang | 8 |
| Quelle der Röntgenstrahlung – die Röntgenröhre | 8 |
| Bremsstrahlung | 9 |
| Charakteristische Röntgenstrahlung | 10 |
| Erzeugung von monochromatischer Röntgenstrahlung | 11 |
| Detektion | 12 |
| Auswertung von Pulveraufnahmen | 13 |
| 2.2. Quantitative Untersuchungen | 15 |
| 2.2.1. Allgemeine Vorgehensweise | 16 |
| Messung eines Gemisches verschiedener Spezies | 18 |
| 2.2.3. Normierung mit Korund | 25 |
| Normierung von Blei | 26 |
| Normierung von gelben Bleioxid | 27 |
| Normierung von rotem Bleioxid | 28 |
| Normierung von Bleisulfat | 30 |
| Normierung von Bleidioxid | 31 |
| Normierung von Bleisulfid | 32 |
| Zusammenfassung der Normierung der sechs Spezies mit Korund | 33 |
| 2.2.4. Normierung mit Quarz | 34 |
| Normierung von Blei | 34 |
| Normierung von gelben Bleioxid | 35 |
| Normierung von rotem Bleioxid | 36 |
| Normierung von Bleisulfat | 37 |
| Normierung von Bleidioxid | 38 |
| Normierung von Bleisulfid | 39 |
| Zusammenfassung der Normierung der Spezies mit Quarz | 40 |

| | |
|---|-----------|
| 2.2.5. Fehlerrechnung | 42 |
| 2.2.6. Nachweisgrenze | 43 |
| 2.3. Überprüfung der Leistungsfähigkeit der quantitativen Bestimmung von Gemischen aus maximal fünf Bleispezies | 44 |
| 2.3.1. Bestimmung der Zusammensetzung binärer modellierter Proben | 44 |
| Übersicht der Ergebnisse der Bestimmung des Massenanteils von binären Proben | 47 |
| 2.3.2. Quantifizierung von Mehrkomponentensystemen | 48 |
| Blei, Bleioxid und Bleisulfid | 48 |
| Blei, Bleidioxid und Bleisulfat | 50 |
| Blei, Bleioxid, Bleidioxid, Bleisulfid und Bleisulfat | 52 |
| 2.3.5. Zusammenfassung | 54 |
| 2.4. Bestimmung des Massenanteils von Bleispezies in Proben der Bleiproduktion | 55 |
| 2.4.1. Primärschlacke | 55 |
| 2.4.2. Metallhüttenschlackensand | 57 |
| 2.4.3. Batteriepaste | 57 |
| 2.5. Zusammenfassung | 59 |
| 3. Speziierung durch naßchemische Verfahren | 61 |
| 3.1. Methodenentwicklung | 62 |
| 3.1.1. Allgemeiner Ablauf einer selektiven Trennung | 63 |
| Reaktionsapparatur | 63 |
| Filtration | 64 |
| Detektion | 64 |
| 3.1.2. Modellierte Proben | 66 |
| Einzelne Spezies | 66 |
| Verhalten von Blei gegenüber diversen Lösungsmitteln | 67 |
| Verhalten von Bleioxid gegenüber diversen Lösemitteln | 72 |
| Verhalten von Bleisulfid gegenüber diversen Lösungsmitteln | 74 |
| Verhalten von Bleisulfat gegenüber diversen Lösemitteln | 85 |
| Verhalten von Bleidioxid gegenüber diversen Lösemitteln | 88 |
| 3.1.3. Zusammenfassung | 91 |
| 3.2. Untersuchung binärer Gemische | 92 |
| 3.2.1. Allgemeiner Vorgang | 92 |

| | |
|--|-----|
| 3.2.2. Ergebnisse der Trennung der binären Gemische | 93 |
| Blei und Bleioxid | 93 |
| Blei und Bleisulfid | 94 |
| Blei und Bleidioxid | 94 |
| Blei und Bleisulfat | 96 |
| Bleioxid und Bleisulfat | 97 |
| Bleioxid und Bleisulfid | 97 |
| Bleidioxid und Bleisulfid | 98 |
| Bleidioxid und Bleisulfat | 99 |
| Bleisulfid und Bleisulfat | 99 |
| 3.2.3. Zusammenfassung | 100 |
| 3.3. Dotierte höhere Gemische | 102 |
| 3.3.1. Allgemeine Vorgehensweise | 102 |
| 3.3.2. Ergebnisse der Trennung von Gemischen mit drei oder mehr Bleispezies | 103 |
| Blei, Bleioxid und Bleisulfid | 103 |
| Blei, Bleidioxid und Bleisulfat | 106 |
| Andere Kombinationen | 108 |
| Blei, Bleioxid, Bleidioxid, Bleisulfid und Bleisulfat | 110 |
| 3.3.3. Zusammenfassung | 111 |
| 3.4. Einfluß der Probenvorbereitung auf das Löseverhalten des elementaren Blei | 112 |
| 3.4.1. Gerätetechnik | 112 |
| 3.4.2. Untersuchung von metallischem Blei | 113 |
| Mahlen von metallischem Blei | 113 |
| Mahlen unter Schutzgas | 117 |
| Mahlen in der Kälte unter Schutzgas | 119 |
| 3.4.3. Untersuchung der anderen Spezies | 121 |
| 3.4.4. Zusammenfassung | 122 |
| 3.5. Untersuchung von Realproben | 123 |
| 3.5.1. Primärschlacke | 123 |
| Probenvorbereitung | 124 |
| Druckaufschluß | 124 |
| Qualitative Untersuchung mittels Röntgen-Pulver-Diffraktometer | 126 |
| Fraktionierte Trennung der Primärschlacke | 127 |
| Fraktionierte Trennung der Rohprobe | 128 |

| | |
|--|------------|
| Rohprobe 3 min an Luft gemahlen, unter Argon gelagert | 130 |
| > 20 µm (bei Metaleurop, Nordenham) gemahlene Probe | 135 |
| Zusammenfassung der Ergebnisse und Diskussion | 137 |
| 3.5.2. Batteriepaste | 139 |
| Probenvorbereitung | 139 |
| Druckaufschluß | 140 |
| Pulveraufnahme der Batteriepaste | 140 |
| Selektive Trennung | 141 |
| Rohprobe der Batteriepaste | 142 |
| Grob zerkleinerte Batteriepaste | 143 |
| Mit der Kugelmühle 30 Minuten gemahlene Probe | 145 |
| feingemahlene Batteriepaste | 148 |
| Zusammenfassung und Diskussion | 151 |
| Vergleich der Ergebnisse der naßchemischen Trennung mit der Pulverdiffraktometrie | 151 |
| 3.5.3. MHSS-Schlacke | 152 |
| 3.5.4. Zusammenfassung | 156 |
| 3.6. Routineanweisung | 157 |
| 3.6.1. Allgemeine Arbeitsanweisung | 157 |
| Primärschlacke/MHSS-Schlacke | 157 |
| Batteriepaste | 158 |
| 3.6.2. Messung des gelösten Anteils Blei mittels ICP-AES | 159 |
| 3.6.3. Nachweisgrenze des Verfahrens | 160 |
| 4. Thermische Gravimetrie | 164 |
| 4.1. Theoretische Grundlagen | 164 |
| 4.2 Instrumentation | 165 |
| 4.3 Physikalische Konstanten | 166 |
| 4.4 Ergebnisse | 166 |
| 4.5 Zusammenfassung und Ausblick | 170 |
| 5. Zusammenfassung | 172 |
| 6. Ausblick und Diskussion | 175 |
| A. Literaturverzeichnis | 177 |

1. Einleitung

Aufgrund der ständig steigenden Komplexität der analytischen Fragestellungen müssen Methoden und Geräte entwickelt werden, die eine genauere Aufklärung der vorliegenden Problematiken erlauben. Einen wichtigen Beitrag zum Gewinn von umfangreichen Informationen bei verschiedensten Fragestellungen leistet die Speziesanalytik. Der Begriff Spezies wird in der analytischen Chemie vieldeutig verwendet. Es setzt sich aber immer mehr durch, daß mit einer Spezies auch wirklich nur eine Verbindung gemeint ist. Die Bedeutung stieg durch die Differenzierung von Proben und Gemischen auf ihre toxikologische und ökologische Verfügbarkeit. Durch die genaue Aufklärung kommt es zu einer exakteren Beurteilung des Gefahrenpotentials einer Probe oder Substanz.

Die aktuelle Problematik dieser Dissertation beschäftigt sich nicht mit toxikologischen oder ökologischen Fragestellungen. Es soll ein Verfahren entwickelt werden, das möglichst exakt, in einem kurzen Zeitraum und mit wenig Aufwand Bleispezies aus Edukten, Zwischen-, Endprodukten und Abfallstoffen qualifizieren und quantifizieren kann. Durch die gewonnenen Informationen soll die Hochofensteuerung optimiert werden. Notwendig wurde dieses Verfahren, da bei der Firma Metaleurop in Nordenham metallisches Blei nach einem neuen großtechnischen Prozeß in einem eigens dafür konstruierten Schachtofen gewonnen werden soll. Klassisch wird Blei großtechnisch durch das Röst-Reduktions-Verfahren gewonnen. Dieses Verfahren ist unempfindlich gegen Störungen und kann neben dem bergmännisch abgebauten sulfidischen Bleierz, meist Galena, auch mit Recyclingmaterial beschickt werden. Für das Röst-Verfahren mußte eine Anlage gebaut werden, mit der das sulfidische Material abgeröstet werden kann. Das entstehende Schwefeldioxid wird aufgefangen und zu Schwefelsäure weiterverarbeitet, das entstandene oxidische Blei wird dem Schachtofen zugeführt und mit Koks reduziert.

Bei Metaleurop in Nordenham sollen diese beiden Schritte in einem Hochofen durchgeführt werden. Zuerst wird das sulfidische Erz mit Sauerstoff, der mit einer gekühlten Lanze in den Hochofen eingeblasen wird, geröstet. Ist die Umsetzung von sulfidischem Erz zu oxidischem Blei und Schwefeldioxid vollzogen, dann wird in den reduktiven Modus geschaltet und das oxidische Material mit Koks zum metallischen Blei reduziert. Die Analytik zur Unterscheidung der einzelnen Bleispezies, explizit Bleioxid und Bleisulfid, ist deshalb notwendig, um den Punkt des Umschaltens vom

oxidativen zum reduktiven Modus optimal zu treffen. Ein Nebenprodukt im Röstprozeß ist metallisches Blei, das durch das freiwerdende Schwefeldioxid aus dem oxidischen Blei entsteht. Durch Variation einiger Verfahrensparameter kann die Entstehung des hier noch unerwünschten Produktes minimiert werden. Metallisches Blei sollte mit der Analytik ebenfalls erfaßt werden können. Eine weitere Problematik der Hochofensteuerung ist der Einsatz von Recyclingmaterial als Edukt.

Im Jahre 1994 wurden in der Bundesrepublik Deutschland 332.200 t Blei hergestellt. Die nachfolgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Einsatzgebiete des hergestellten Bleis.

Tabelle 1.1. Verbrauch von Blei-Metall im Inland nach Verwendungsbereichen (in 1000 t Pb) [21]

| Produkte (Jahr) | 1990 | 1991 | 1992 | 1993 | 1994 |
|------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Antiklopfmittel | 0,8 | 2,5 | 3,6 | 3,8 | 3,4 |
| Legierungen | 9,0 | 8,9 | 10,6 | 8,2 | 9,5 |
| davon | | | | | |
| Lötlegierungen | 7,3 | 6,9 | 8,6 | 7,2 | 9,0 |
| Lettern-Lagermetall | 0,7 | 0,8 | 0,7 | 0,5 | 0,4 |
| Halbzeuge | 39,1 | 39,1 | 35,8 | 36,8 | 42,5 |
| davon für | | | | | |
| homogene Verbleiung | 0,1 | 0,1 | 14,3 | 15,6 | 12,8 |
| Flaschenkapseln | 2,9 | 2,2 | 1,8 | 0,1 | 0,1 |
| Formguß | 17,1 | 15,3 | 18,9 | 20,5 | 21,9 |
| davon | | | | | |
| Jagdschrot | 8,0 | 8,4 | 11,4 | 13,2 | 14,4 |
| Kabelmantel | 12,2 | 14,8 | 11,1 | 9,3 | 7,6 |
| Akkumulatoren | 195,2 | 205,3 | 223,4 | 204,1 | 215,7 |
| Bleikristallglas | 7,0 | 7,3 | 5,5 | 5,2 | 4,5 |
| TV-Bildröhren | 10,5 | 13,0 | 9,9 | 8,4 | 11,1 |
| Bleioxide, Chemikalien | 82,0 | 92,7 | 75,8 | 63,4 | 60,7 |
| Nicht aufgegliedert | 2,4 | 2,1 | 2,9 | 2,7 | 0,7 |
| Verbrauch | 375,3 | 401,0 | 397,5 | 362,4 | 377,6 |

Wie aus der Tabelle zu entnehmen, wurde 1994 57 % des produzierten Bleis zu Akkumulatoren verarbeitet. Der Prozentsatz dürfte sich bis heute nicht großartig verändert haben. Diese Batterien werden heute zu großen Teilen nach ihrer Verwendung re-

cycled. Durch die anfallenden großen Mengen lohnt es sich, das Material als Edukt in die Produktion von metallischem Blei einzusetzen. Durch die veränderte Zusammensetzung mit Bleidioxid und Bleisulfat im Edukt muß die Hochofensteuerung angepaßt werden. Diese beiden Bleispezies sollten durch das zu entwickelnde Verfahren auch mit abgedeckt werden.

Eine optimale Lösung wäre eine Online-Kontrolle direkt am Hochofen. Da diese Technik nicht zur Verfügung steht, soll versetzt analysiert werden, d. h. die Probe wird gezogen, im Betriebslabor analysiert und die Ergebnisse werden zur Optimierung des nächsten Zyklusses mit der gleichen Zusammensetzung an Edukt verwendet.

Das angestrebte Ziel soll durch drei verschiedene Wege erreicht werden. Erstens soll mit der Röntgen-Pulver-Diffraktometrie ein Weg gefunden werden, die Bleispezies zu quantifizieren. Der zweite Weg ist die naßchemische selektive Trennung mit Detektion durch ICP-AES oder AAS, die ohne große Investitionen bei Metaleurop in Nordenham durchgeführt werden kann. Und drittens soll versucht werden, durch thermoanalytische Verfahren die Speziierung durchzuführen.

2. Röntgenpulverdiffraktometrie

2.1 Theoretische Grundlagen

1895 entdeckte Wilhelm Conrad Röntgen bei der Erzeugung von Kathodenstrahlen eine weitere, rätselhafte, stark durchdringende Strahlung, die nach ihm benannte Röntgenstrahlung. 1912 führten Laue et. al. Beugungsexperimente durch und bewiesen die vorher aufgestellten Vermutungen, daß die Röntgenstrahlung Wellencharakter besitzt und daß Kristalle gitterartig, d. h. 3-dimensional periodisch aufgebaut sind. Im selben Jahr, 1912, formulierte der Engländer W. L. Bragg einen Zusammenhang zwischen dem Aufbau von Kristallen und der Beugung von Röntgenstrahlen, die Bragg'sche Gleichung. Er hat vorausgesetzt, daß Kristalle aus Ebenen aufgebaut sind, die mehr oder weniger dicht mit Atomen besetzt sind und stets von gleichwertigen parallelen Ebenen mit einem konstanten Abstand d (Netzebenenabstand) begleitet werden. Trifft ein Röntgenstrahl auf eine Netzebene im Kristall, so kann die Beugung als Reflexion aufgefaßt werden. Der Röntgenstrahl durchdringt im allgemeinen einige Millionen Netzebenen, bis er gänzlich absorbiert wird. An jeder einzelnen Netzebene wird dabei ein Teil der Strahlung reflektiert, resultierend aus einer Überlagerung von Wellen, wobei sich die Wellen in ganz bestimmten Richtungen, die durch geometrische Bedingungen festgelegt sind, verstärken, während in allen anderen Richtungen Auslöschung erfolgt [1].

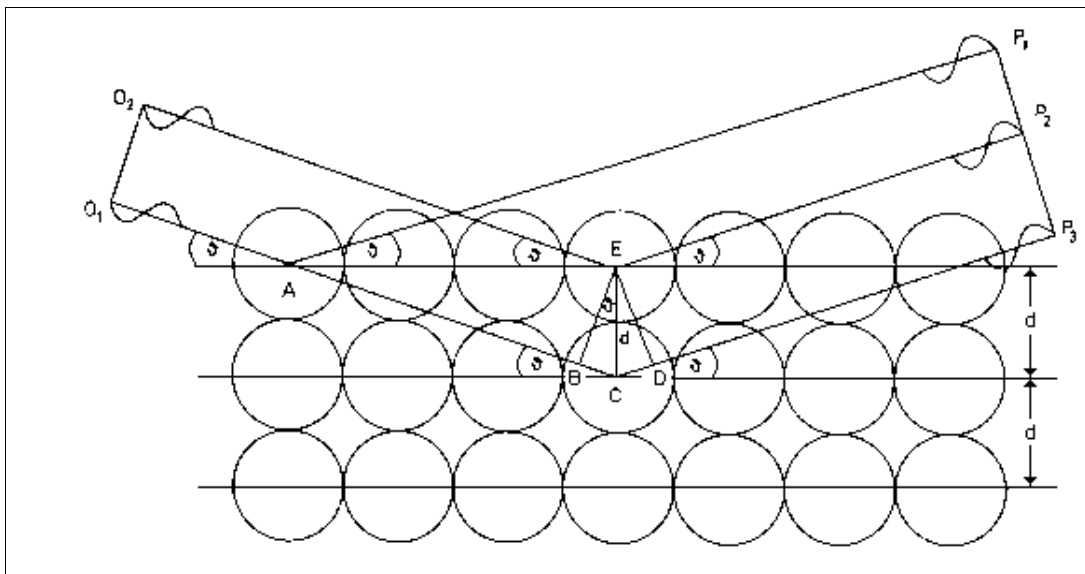


Abbildung 2.1.1. Die an verschiedenen Netzebenen eines Kristalls reflektierten Strahlen schwingen nur dann in Phase, wenn der Wellenlängenunterschied λ (Strecke BCD) zwischen eintretendem und reflektiertem Röntgenstrahl ein ganzzahliges Vielfaches der Röntgenwellenlänge ist (Braggsche Reflexionsbedingungen) [1]

Aus Abbildung 2.1.1. kann entnommen werden, daß die reflektierten Wellen nur dann in Phase schwingen, wenn der Wellenlängenunterschied λ (entspricht der Strecke BCD) aller Netzebenen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge beträgt. Die Bragg'sche Reflexionsbedingung wurde wie folgend formuliert:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (\text{Gleichung 2.1.1})$$

mit n = Ordnung oder Gangunterschied, λ = Wellenlänge der monochromatischen Röntgenstrahlung, d = Netzebenenabstand und θ = Einfalls- und Ausfallswinkel.

Vorteilhaft erwies sich der Einbezug der Ordnungen der Wellenlängen in den Index der Netzebenen. Ein gebeugter Röntgenstrahl n -ter Ordnung an einer Netzebene (hkl) wird so behandelt wie ein Reflex 1. Ordnung an einer, im Kristall nicht wirklich vorhandenen Netzebene ($nh \ nk \ nl$). Dadurch vereinfacht sich die Braggsche Beziehung zu:

$$\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (\text{Gleichung 2.1.2})$$

Aus Beugungsuntersuchungen werden drei Informationen erhalten, der Beugungswinkel, die Intensität der gebeugten Strahlung und die Linienform. Der Beugungswinkel 2θ ist von der Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung abhängig und wird durch die Größe und Symmetrie der Elementarzelle bestimmt. Die Intensität der gebeugten Strahlung ist durch die Art und die Anordnung der Atome im Kristall bedingt. Die Linienform der Beugungsinterferenzen erlaubt Rückschlüsse auf Teilchengröße und Kristallisationszustand [1].

Röntgenbeugungsuntersuchungen werden in zwei große Gruppen unterteilt, Einkristalluntersuchungen und Pulveraufnahmeverfahren.

Einkristalluntersuchungen verwenden kleine Einkristalle der zu untersuchenden Substanz, die mit z. B. einem Vierkreis-Diffraktometer sehr genau vermessen werden können. Aus Lage und Intensität der vielen Reflexe kann die Kristallstruktur in hoher Auflösung bestimmt werden. Für eine genaue Strukturbestimmung liefern Einkristalluntersuchungen gegenüber den Pulveraufnahmeverfahren präzisere Ergebnisse. Voraussetzung ist aber ein Einkristall geeigneter Qualität, der nicht immer zur Verfügung steht.

Pulveraufnahmeverfahren sind einfacher zu handhaben, liefern qualitative und quantitative Phasenanalysen. Des weiteren können Aussagen über Teilchengrößen, Kristal-

lisationszustand, Größe und Symmetrie der Elementarzelle gemacht werden. Ihre Grenzen liegen in der gegenüber den Einkristalluntersuchungen geringeren Auflösung. Bei der vollständigen Kristallstrukturanalyse haben Verfahren mit Einkristallen eine höhere Aussagekraft.

Pulveraufnahmen

Werden feine kristalline Pulver von einem monochromatischen Röntgenstrahl getroffen, so werden die Röntgenstrahlen an allen Netzebenen, für die die Bragg'sche Beziehung erfüllt ist, gebeugt. Die gebeugten Strahlen bilden Kegel mit dem halben Öffnungswinkel 2θ .

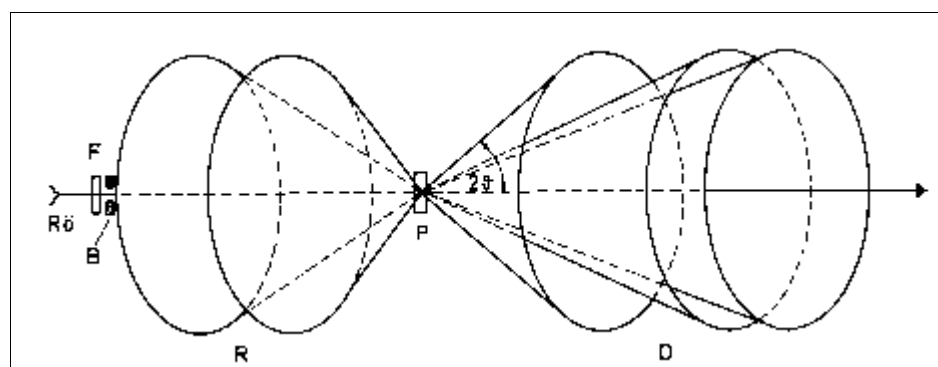


Abbildung 2.1.2. Werden monochromatische Röntgenstrahlen an Kristallpulvern gebeugt, so entstehen Beugungskegel mit den halben Öffnungswinkel 2θ [20]

Die charakteristische Röntgenstrahlung wird durch ein Filter oder einen Einkristallmonochromator (F) monochromatisiert und mit einem Blenden-System (B) auf ein pulverförmiges Präparat (P) gelenkt. Die beim Auftreffen der elektromagnetischen Strahlung entstehenden Interferenzkegel, im Durchstrahlbereich (D) sowie im Rückstrahlbereich (R), werden mit dem jeweiligen Detektor registriert. Normalerweise werden nicht die kompletten Kegel abgebildet, sondern nur ein kleiner Ausschnitt. Im Gegensatz zu den Einkristalluntersuchungen, wo der Kristall in Reflexion justiert werden muß, liegen bei den Pulveraufnahmen statistisch immer Netzebenen in Reflexion mit dem einfallenden Röntgenstrahl. Eine wichtige Voraussetzung ist ein sehr feines Kristallpulver, da die Anzahl der Teilchen und damit auch die Anzahl der Teilchen, deren Netzebenen in Reflexion liegen zunimmt und die Aussagekraft der Messung steigt. Ideale Korngrößen liegen unter $20\ \mu\text{m}$ [20].

Instrumentation [31]

Für die Aufnahmen der einzelnen Pulverproben steht am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover das STOE Transmissions-Diffraktometer-System Stadi P (Stoe Automated Diffractometer for Powder) zur Verfügung. Die Hauptkomponenten sind die Kupfer $K\alpha_1$ -Röntgenröhre, der Germaniummonochromator nach Johansson und der lineare ortsempfindliche Proportionalzähler (PSD). Eine Gesamtansicht wird in Abb. 2.1.3 gezeigt.



Abb. 2.1.3. STOE Transmissions-Diffraktometer-System Stadi P (Stoe Automated Diffractometer for Powder) als Gesamtansicht mit der dazugehörigen Strahlenschutzeinheit (Glaskasten) [31].

In der Abbildung sind an eine Röntgenröhre zwei Diffraktometer angeschlossen. Das am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover zur Verfügung stehende Transmissions-Diffraktometer steht links auf dem Tisch, rechts ist eine Version mit Hochtemperaturaufsatz angeschlossen. In der Mitte des Unterschranks ist die Steuereinheit für die Röntgenröhre, links und rechts sind die jeweiligen Einheiten für die Proportionalitätszähler untergebracht.

Aufbau des Transmissions-Pulver-Diffraktometers

Strahlengang

Um die Arbeitsweise des Diffraktometers genauer betrachten zu können, wird in Abbildung 2.1.4 der Strahlengang dargestellt.

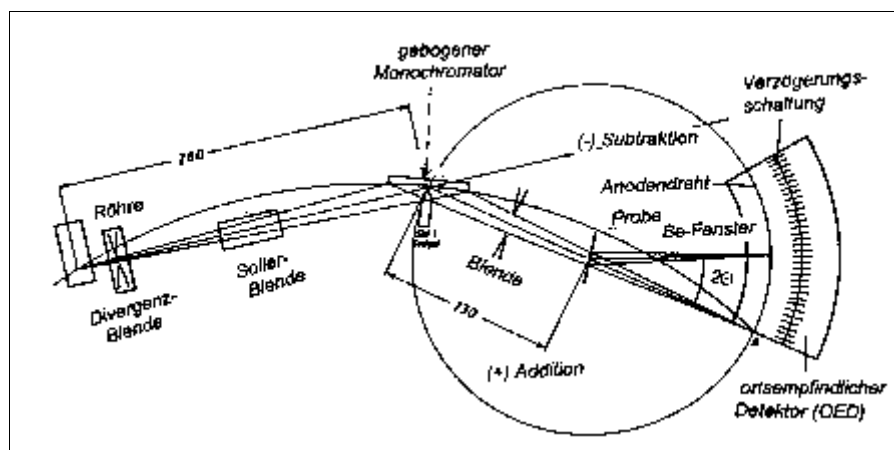


Abb. 2.1.4. Strahlengang des Pulverdiffraktometers STADI P. Ein gebogener Ge-Monochromator trennt $K\alpha_1$ und $K\alpha_2$. Die Probe befindet sich in Transmissionsstellung in der Mitte des Meßkreises. Der Anodendraht des ortsempfindlichen Detektors (OED) ist möglichst gut dem Kreis angepaßt [1].

Der divergente Röntgenstrahl wird durch Blenden auf den Germaniumkristall fokussiert und dort in monochromatisches Röntgenlicht umgewandelt. Nach dem Durchlaufen weiterer Blenden fällt der Röntgenstrahl durch die Probe. Der Primärstrahl wird an einem Primärstrahlenfänger absorbiert, der Anteil an gebeugtem Röntgenlicht wird von dem ortsempfindlichen Proportionalitätszähler detektiert. Die Ansteuerung und Auswertung wird mit der Software WinXPox, Version 1.03 der Firma Stoe durchgeführt [1].

Quelle der Röntgenstrahlung – die Röntgenröhre

Für das Stoe Transmissions-Pulver-Diffraktometer steht eine Röntgenröhre mit Kupfer als Anodenmaterial zur Verfügung. Eine schematische Zeichnung ist in Abb. 2.1.5 aufgezeigt.

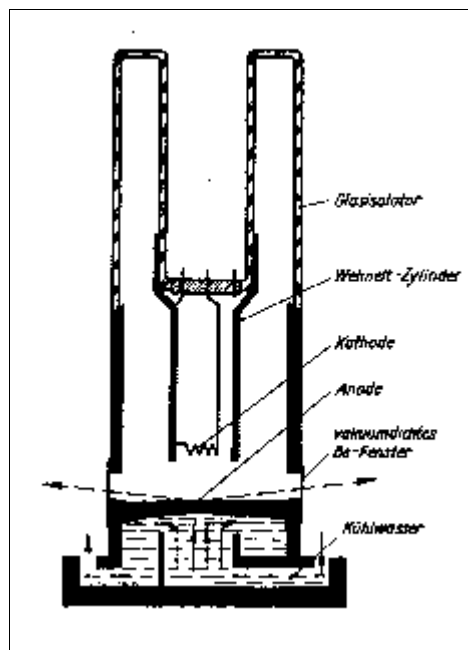


Abb. 2.1.5. Schnitt durch eine Röntgenröhre [1].

Die Erzeugung von Röntgenstrahlen findet heute vor allem im Hochvakuumröhren mit Glühkathoden statt. Als Elektronenquelle dient ein Wolframdrahtwendel, der elektrisch auf Temperaturen von 1500 °C bis 2300 °C erhitzt wird. Die austretenden thermischen Elektronen werden durch Anlegen einer hohen elektrischen Spannung (40 kV) beschleunigt und treffen mit hoher kinetischer Energie auf eine aus Kupfer bestehende Metallfläche (es können auch andere Elemente Anwendung finden, wie z. B. Chrom, Eisen oder Silber), die als Anode (Antikathode) geschaltet ist. Beim Bremsen der hoch beschleunigten Elektronen am Metall der Anode entsteht eine Röntgenstrahlung, deren Wellenlänge und Intensität abhängig ist von der angelegten Hochspannung (Bremsstrahlung) sowie von der Natur des verwendeten Anodenmaterials (charakteristische Strahlung), hier Kupfer. Bei einem Wirkungsgrad von 0,2 % erzeugter Röntgenstrahlung und ca. 99 %iger Umwandlung der Energie in Wärme muß das Anodenmaterial intensiv gekühlt werden, um keine Zerstörungen hervorzurufen. Die Röntgenröhre ist so gebaut, daß die erzeugte Strahlung durch Fenster aus Beryllium austritt, da dieses Element nur wenig absorbierend auf die Strahlung wirkt [20].

Bremsstrahlung

Röntgenstrahlen entstehen, wenn hoch beschleunigte Elektronen auf Materie treffen und abgebremst werden. Solche Elektronen, die sich nicht in der Hülle von Atomen

befinden, sind an keine bestimmten Energiestufen gebunden und geben beim Abbremsen frei werdende Energie als Strahlung beliebiger Frequenzen ab [14]. Dabei entsteht ein, in Abbildung 2.1.6 dargestellt, von der Anregungsenergie abhängiges Maximum. Die kurzwellige Grenze ist durch die vollständige Umwandlung der Energie in Röntgenstrahlung festgesetzt.

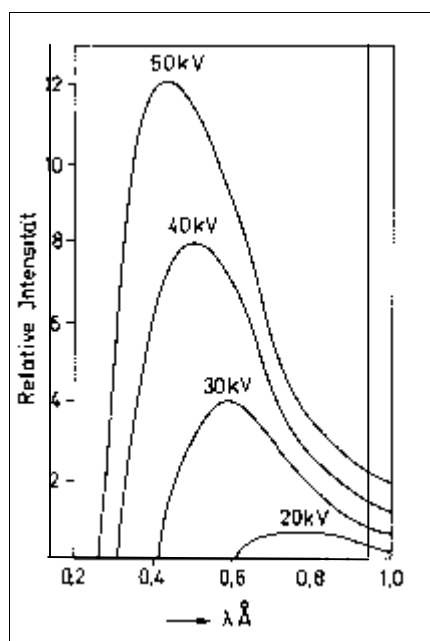


Abb. 2.1.6. Die Strahlungsintensität sowie die kürzeste auftretende Wellenlänge des kontinuierlichen Röntgenspektrums verschieben sich mit zunehmender Hochspannung gegen höhere Energie (Wolframanode) [20]

Charakteristische Röntgenstrahlung

Die Entstehung der charakteristischen Röntgenstrahlung kann anhand eines Atommodells erklärt werden. Übersteigt die Energie der Elektronen oder der Bremsstrahlung die Ionisierungsenergie der tiefer liegenden Elektronenschalen der Anodenatome, so können diese ionisiert werden, d. h. es werden Elektronen aus den tiefer liegenden Schalen entfernt. Dadurch geraten diese Atome in einen instabilen Zustand, der durch den Sprung von Elektronen aus höheren Schalen ausgeglichen wird. Da den Schalen definierte Energien zugeordnet sind, werden bei diesen Sprüngen elektromagnetische Quanten diskreter Energie frei, die sich der Bremsstrahlung überlagern [20]. Nicht allen Elektronen ist der Sprung auf eine tiefere Schale erlaubt, sondern nur dann, wenn Auswahlregeln der Quantenmechanik erfüllt werden. Da nur ein Einblick in die Er-

zeugung von Röntgenstrahlen gegeben werden soll, wird auf weiterführende Literatur verwiesen [1]. Die charakteristische Strahlung ist bei kristallographischen Untersuchungen der gewünschte Anteil der erzeugten Röntgenstrahlung. Ein charakteristisches Röntgenspektrum, wie es aus dem Austrittsspalt der Röntgenröhre emittiert wird, wird in Abbildung 2.1.8 gezeigt.

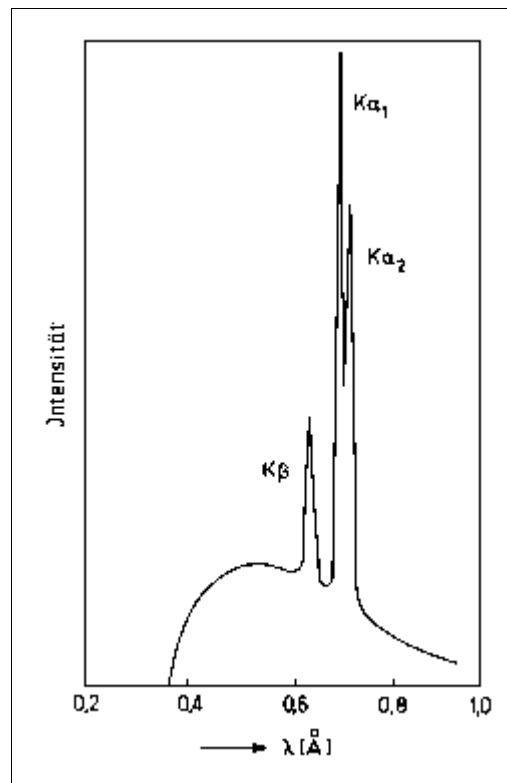


Abb. 2.1.7. Das charakteristische Röntgenspektrum ist der Bremsstrahlung überlagert [20].

Erzeugung von monochromatischer Röntgenstrahlung

Informationen können nur dann aus Pulveraufnahmen gezogen werden, wenn in der Bragg'schen Gleichung, $\lambda = 2d \cdot \sin\theta$ (der Gangunterschied n wird in der Pulverdiffraktometrie in die Indizierung der Netzebenenschar integriert), zwei der drei Größen bekannt sind. Der Netzebenenabstand d soll bestimmt werden, der Winkel θ wird gemessen, somit muß die Wellenlänge konstant sein und es kann nur monochromatische Röntgenstrahlung zur Messung eingesetzt werden. Um die divergente polychromatische Röntgenstrahlung der Röntgenröhre in einen monochromatischen Röntgenstrahl umzuwandeln, werden bei älteren Geräten Filter eingesetzt. Diese Filter, bestehend aus Folien eines geeigneten Elementes mit einer Ordnungszahl um 1 oder 2 höher als die des Anodenelementes, werden zwischen Probe und Detektor platziert.

Bei moderneren Geräten werden Kristallmonochromatoren eingesetzt. Entsprechend der Bragg'schen Gleichung kann dabei die Reflexion an einer Kristallfläche zur Monochromatisierung genutzt werden, da für einen bestimmten Einfallswinkel nur Strahlen mit der Wellenlänge λ (und der Oberschwingungen $\lambda/2$, $\lambda/3$,...) durchgelassen werden. Die Leistungsfähigkeit dieser Filter und Monochromatoren ist sehr hoch, es werden auch die relativ nahe beieinander liegenden Linien von Kupfer $K\alpha_1$ und $K\alpha_2$ getrennt (siehe Abbildung 2.1.8). Durch diese Separation wird aber die Intensität der Röntgenstrahlung stark geschwächt, was zu einer geringeren Empfindlichkeit der Messung und längeren Meßzeiten führt. Um den Verlust an Intensität teilweise auszugleichen, wird ein sogenannter fokussierender oder gebogener Monochromator eingesetzt. Dieser wirkt ähnlich einem Hohlspiegel für Licht, und die Röntgenstrahlung wird auf einen Fokussierungspunkt konzentriert. Bei dem von Stoe im Transmissions-Pulver-Diffraktometer eingesetzten Monochromator handelt es sich um einen fokussierenden Germanium-Einkristall-Monochromator nach Johansson [1].

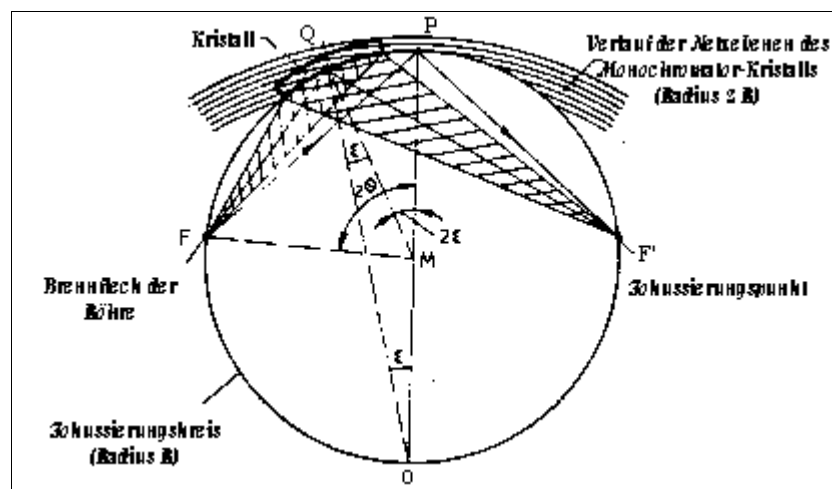


Abbildung 2.1.8. Prinzip des gebogenen und rundgeschliffenen Einkristallmonochromators nach Johansson [1].

Detektion

Um Röntgenstrahlen zu erfassen, wurden viele Detektionssysteme entwickelt. Dazu zählen photographische Filme, Bildspeicherplatten (image plates), Zählrohre, Szintillationszähler und andere. Um die Meßzeiten wesentlich zu verkürzen, werden Flächendetektoren eingesetzt. Die einfachsten Flächendetektoren sind der photographische Film und die Bildspeicherplatte. Diese sind aber schwer und nur durch Zusatzgeräte auszulesen. Die modernsten eingesetzten Detektoren sind die sogenannten

ortsempfindlichen Flächendetektoren OED. Für ein synchrones Auslesen, das auch den Ort des auftreffenden Röntgenquantens registriert, kann im einfachsten Fall ein Proportionalzähler verwendet werden, bei welchem an beiden Enden des Anodendrahtes die Elektronen gesammelt und die Impulse elektronisch verstärkt werden. Wenn der Anodendraht aus einem schlecht leitenden Material besteht, werden die Impulse auf dem Weg zu den Drahtenden verzögert und treffen dort zu unterschiedlichen Zeiten ein, je nach Ort der Impulsenstehung [1]. Die Meßzeiten können durch diese eindimensional-ortsempfindlichen Detektoren von Stunden auf Minuten verkürzt werden.

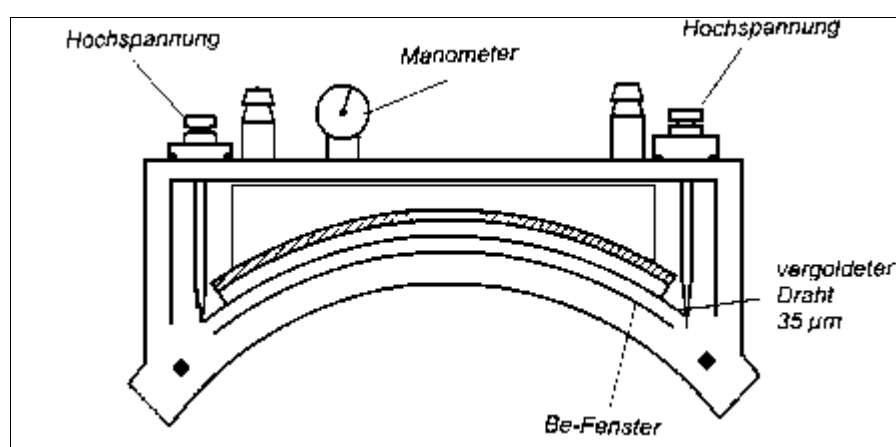


Abbildung 2.1.9. Schnitt durch einen ortsempfindlichen Detektor der Fa. Stoe, Darmstadt. Die gebogene Form des Drahtes wird durch ein Magnetfeld aufrechterhalten [1].

Durch eine Anpassung des Detektors an die Krümmung des Fokussierungskreises (Abbildung 2.1.10) kann ein Bereich von 10° bis zu 120° 2θ gleichzeitig erfaßt werden, was zu erheblicher Zeiteinsparung führt. An Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover steht ein linearer Detektor zur Verfügung, der 6° 2θ messen kann.

Auswertung von Pulveraufnahmen

Pulveraufnahmen werden zuerst identifiziert, und wenn neben der qualitativen Information notwendigerweise auch das Kristallsystem genau bestimmt werden muß, wird ebenfalls indiziert. Eine typische Aufnahme des Stoe Transmissions-Pulver-Diffraktometer ist in Abbildung 2.1.11 dargestellt.

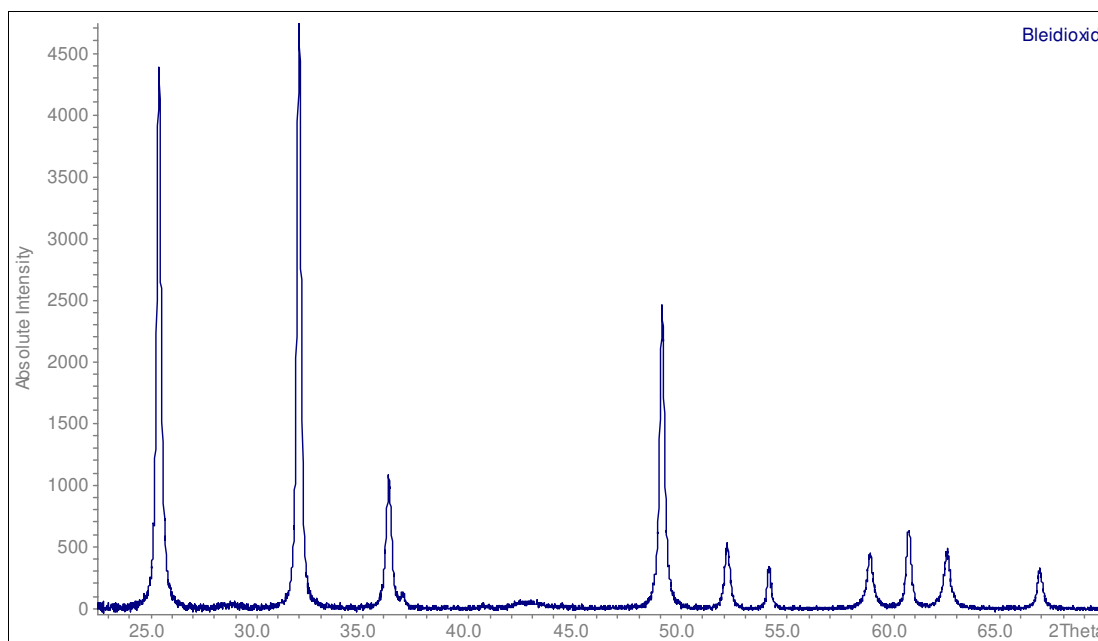


Abbildung 2.1.10. Eine Pulveraufnahme von Bleidioxid der Firma Riedel-de Haën mit dem Stoe Pulver-Diffraktometer von $22,5^\circ$ 2Θ bis 70° 2Θ mit einer Schrittweite von $0,5^\circ$ 2Θ und einer Meßzeit von 120 sek/Step.

Sämtliche Pulveraufnahmeverfahren liefern drei Bestimmungsstücke: Linienlage (Beugungswinkel 2Θ), Intensität (Höhe des Reflexes) und Linienform (Profil des Reflexes).

Das Beugungsdiagramm ist für jede kristalline Phase charakteristisch und kann daher, ähnlich eines Fingerabdruckes, für die Identifizierung herangezogen werden. Es handelt sich bei der Aufnahme um eine voneinander abhängige Gruppe von Positionen und Intensitäten, welche durch die Kristallstruktur bedingt ist. Liegen nicht nur Ein-, sondern Zwei- oder Mehrkomponentensysteme vor, dann erhöht sich die Anzahl der Reflexe und vor der Indizierung müssen alle Peaks erst der entsprechenden Phase zugeordnet werden. Dazu hat das International Center for Diffraction Data (ICDD) eine PDF-Kartei (Powder Diffraction File) angelegt, in der fast alle Substanzen mit ihren kristallographischen Daten erfaßt sind. In der älteren Version liegen die Daten als Bücherbände vor und müssen manuell verglichen werden, bei modernen Systemen wird die Datenbank auf CD-ROM durch Suchprogramme der Software abgerufen. Stoe lieferte mit dem Pulver-Diffraktometer eine Version der PDF-Datei auf CD-ROM, so daß eine elektronische Suche für die Identifizierung der Substanzen möglich ist. Um eine sehr umfangreiche Suche zu vermeiden, werden dem System Vorinformationen gegeben, z. B. der Ausschluß aller nicht zu erwartenden Elemente oder die Toleranz, wie weit der gemessene Reflex vom Literaturwert abweichen darf. Nach erfolgter Suche gibt das System Lösungsvorschläge der in Frage kommenden Substanzen. Der

Anwender kann die Beugungsdiagramme der vorgeschlagenen Substanzen hinter die Originalaufnahme legen und beurteilen, ob es sich um diese Substanz handelt oder nicht.

Diese Methodik wird bei der naßchemischen fraktionierten Trennung der Speziesgemische zur qualitativen Bestimmung eingesetzt. Durch die Aufnahmen der Röntgen-Pulver-Diffraktometrie ist es möglich, das vollständige Heraustrennen einzelner Spezies aus den Proben, modelliert oder real, direkt nachzuweisen. Dargestellt sind die Ergebnisse an den entsprechenden Stellen der naßchemischen Separation.

Der nächste kristallographische Schritt ist die Indizierung der Pulveraufnahme, d. h. die Bestimmung des Kristallsystems und der Elementarzelle. Für die qualitative und quantitative Lösung der Fragestellung dieser Dissertation ist die Indizierung nicht zwingend notwendig. Alle qualitativ benötigten Informationen werden durch die Identifizierung der entsprechenden Substanz abgedeckt, die quantitativen Informationen ergeben sich aus der Intensität einzelner Reflexe (im nächsten Kapitel näher dargestellt). Erforderlich ist die Indizierung, wenn neu entwickelte Substanzen charakterisiert werden sollen, um sie mit anderen Stoffen oder Stoffklassen vergleichen oder von ihnen unterscheiden zu können [20].

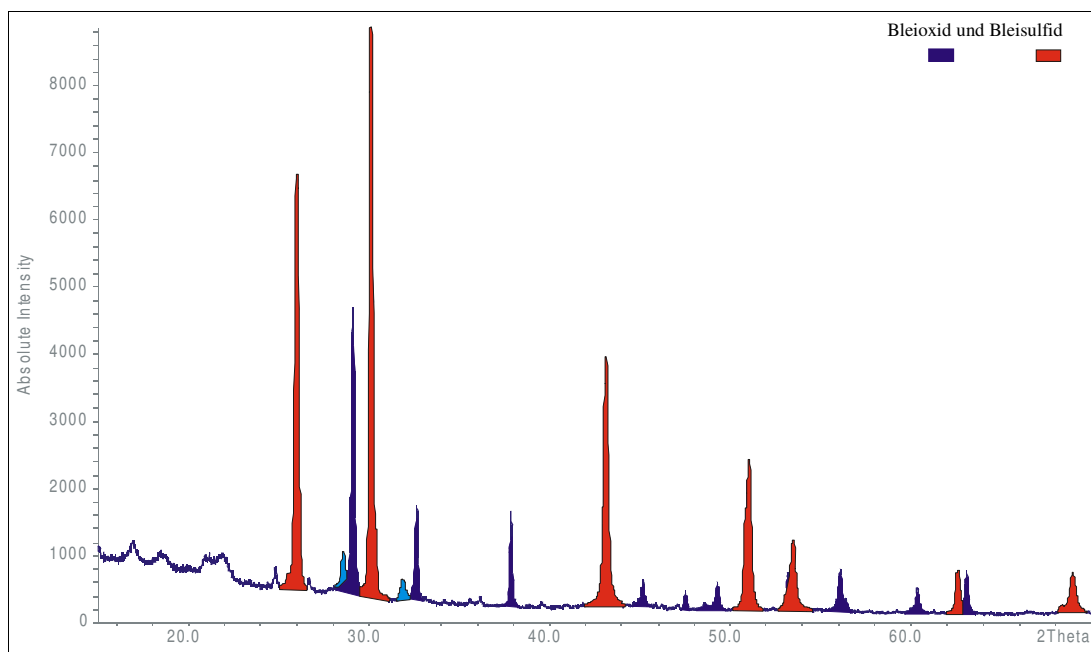
2.2. Quantitative Untersuchungen

Speziell bei der Speziesanalytik ist es sehr wichtig, daß Informationen aus der Urprobe bis zur Meßprobe nicht oder nur in sehr geringem Maß verloren gehen. Aufwendige Probenvorbereitungsverfahren greifen meist massiv in den Informationsgehalt der Urprobe ein, z. B. bei der naßchemischen Aufarbeitung gehen die Informationen des Festkörpers fast vollständig verloren. Es bieten sich sogenannte zerstörungsfreie Meßmethoden an, bei denen die Proben nicht oder nur in geringem Maß verändert werden. Die meisten Röntgenmethoden, unter anderem auch die Röntgen-Pulver-Diffraktometrie, gehören zu dieser zerstörungsfreien Analytik. Liegt die zu untersuchende Probe nicht als feines Kristallpulver, möglichst unter 25 µm Korngröße, vor, dann muß die Probe vor der Messung gemahlen werden. Beim Mahlen kann es zur Veränderung der Probe kommen, die Messung selber ist zerstörungsfrei. Ist das Gerät mit einem automatischen Probenwechsler ausgestattet, dann kann mit minimalem Personalaufwand eine maximale Menge an Proben gemessen werden.

2.2.1. Allgemeine Vorgehensweise

Liegen zwei oder mehrere kristalline Substanzen nebeneinander in der zu untersuchenden Pulverprobe vor, so erscheinen die Reflexe der einzelnen Komponenten nebeneinander in der Röntgenaufnahme [20]. Die Intensitäten der Linien sind proportional dem Mengenanteil der Komponenten, und daher kann unter bestimmten Voraussetzungen der Massenanteil der einzelnen Spezies von Zwei- oder Mehrkomponentengemischen berechnet werden.

Durch bestimmte symmetrische Anordnungen werden die gebeugten Röntgenstrahlen ausgelöscht bzw. verstärkt. In einem hochsymmetrischen Gitter kommt es zu weniger Reflexen, die aber eine höhere Intensität haben im Vergleich zu einem niedrigsymmetrischen Aufbau.



Grafik 2.2.1. Pulveraufnahme eines Gemisches aus 51 Massen-% an gelbem Bleioxid (blau) und 49 Massen-% Bleisulfid (rot). Hellblau sind die Spuren der roten Modifikation von Bleioxid dargestellt.

Die grundlegenden Annahmen sind:

Die Intensität I_{θ_i} eines bestimmten Röntgenbeugungsreflexes θ_i einer Spezies i ist proportional zu

- der Schichtdicke d des Probenpulvers auf dem Probenträger, da durch eine größere Schichtdicke mehr Netzebenenscharen von Mikrokristallen in Reflexion zum einfallenden Röntgenstrahl liegen.
- zum Massenanteil W_i der Spezies in der Probe.

$$I_{\theta_i} = a_{\theta_i} * d * W_i \quad (\text{Gleichung 2.2.1})$$

a_{θ_i} als Proportionalitätsfaktor (entspricht der Empfindlichkeit) ist abhängig von:

- Spezies i
- betrachteter Röntgenbeugungsreflex θ_i
- Geräteparametern (insbesondere Meßzeit)
- Korngröße

Um die unterschiedlichen Kristallsysteme direkt untereinander vergleichen zu können, ist eine Normierung nötig. Dazu wird ein binäres Gemisch aus gleichen Massenanteilen Bleispezies i und Normierungssubstanz N gemessen:

$$W_i = W_N = 0,5 \quad (\text{Gleichung 2.2.2})$$

Jeder Reflex der Spezies θ_i kann mit jedem Reflex θ_N der Normierungssubstanz in Relation gesetzt werden. Es können Normierungsfaktoren f_{θ_i, θ_N} für jede Kombination zweier Peaks θ_i und θ_N berechnet werden:

$$f_{\theta_i, \theta_N} = \frac{I_{\theta_i}}{I_{\theta_N}} = \frac{a_{\theta_i} * d * W_i}{a_{\theta_N} * d * W_N} = \frac{a_{\theta_i}}{a_{\theta_N}} \quad (\text{Gleichung 2.2.3})$$

Die Schichtdicke und die Massenanteile W_i , W_N kürzen sich aufgrund der gewählten Mischungszusammensetzung (Gleichung 2.2.2) heraus. Die Normierungsfaktoren f_{θ_i, θ_N} entsprechen dann direkt den Quotienten aus den Empfindlichkeiten a für Spezies und Normierungsreflex. In der Literatur [20] wird fast immer Korund oder Quarz als Referenzmaterial eingesetzt, es kann aber auch jede andere inerte Substanz eingesetzt werden. Die Vielzahl der Reflexe des Korundes und Quarzes lassen hier eine große Variation zu, die, wie bei der Durchführung der Messungen noch zu sehen ist, dringend erforderlich ist. Für die Vergleichbarkeit von verschiedenen Messungen ist auf die Beibehaltung der Geräteparameter, besonders der Schrittweite und Meßzeit pro Schritt, zu achten. Eine homogene Probenschichtdicke soll durch einen rotierenden Probenträger bei der Messung erreicht werden.

Messung eines Gemisches verschiedener Spezies $i = 1, 2, \dots, n$.

Von jeder Spezies wird ein intensiver, ungestörter Reflex im Beugungsdiagramm herausgesucht, und seine gemessene Intensität I_{θ_i} wird normiert, indem sie durch einen zu diesem Reflex gehörenden Normierungsfaktor f_{θ_i, θ_N} dividiert wird. Alle verwendeten Normierungsfaktoren müssen sich dabei auf den gleichen Normierungsreflex θ_N beziehen.

$$I_{\theta_i, \theta_N}^{\text{norm}} = \frac{I_{\theta_i}}{f_{\theta_i, \theta_N}} = I_{\theta_i} * \frac{a_{\theta_N}}{a_{\theta_i}} = a_{\theta_i} * d * W_i * \frac{a_{\theta_N}}{a_{\theta_i}} = a_{\theta_N} * d * W_i \quad (\text{Gl. 2.2.4})$$

Der Massenanteil W_i einer bestimmten Spezies i in der Probe wird berechnet, indem die normierte Intensität $I_{\theta_i, \theta_N}^{\text{norm}}$ des ausgewählten Reflexes der Spezies einfach durch die Summe aller normierten Intensitäten der ausgewählten Reflexe aller n Spezies in der Probe dividiert wird.

$$W_i = \frac{I_{\theta_i, \theta_N}^{\text{norm}}}{\sum_{j=1}^n I_{\theta_j, \theta_N}^{\text{norm}}} \quad (\text{Gleichung 2.2.5})$$

Folgend wird ein rechnerischer Nachweis für die Rechtmäßigkeit dieser Vorgehensweise geliefert:

$$W_i = \frac{I_{\theta_i, \theta_N}^{\text{norm}}}{I_{\theta_1, \theta_N}^{\text{norm}} + I_{\theta_2, \theta_N}^{\text{norm}} + \dots + I_{\theta_n, \theta_N}^{\text{norm}}} \quad (\text{Gleichung 2.2.6})$$

Einsetzen von Gleichung 2.2.4 in Gleichung 2.2.6:

$$W_i = \frac{a_{\theta_N} * d * W_i}{a_{\theta_1} * d * W_i + a_{\theta_2} * d * W_i + \dots + a_{\theta_n} * d * W_i} \quad (\text{Gleichung 2.2.7})$$

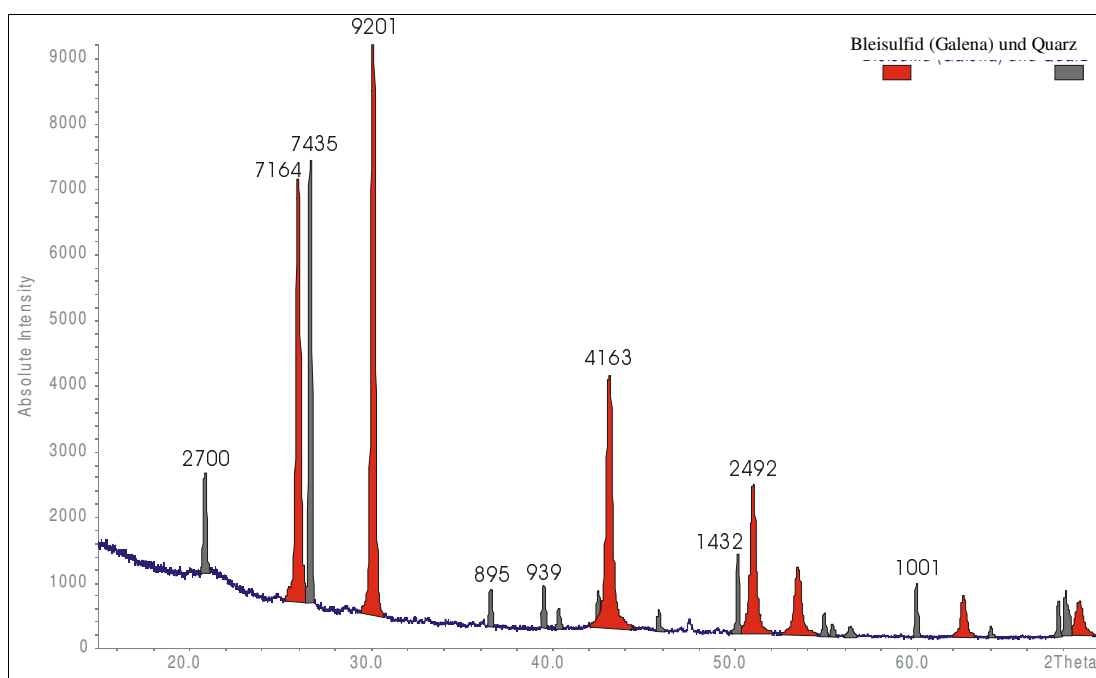
$$W_i = \frac{W_i}{W_1 + W_2 + \dots + W_n} = \frac{W_i}{\sum_{j=1}^n W_j} = \frac{W_i}{1} = W_i \quad (\text{Gl. 2.2.8})$$

Die Schichtdicke der Meßprobe ist somit irrelevant geworden durch Anwendung des Normierungsverfahrens.

Das Normierungsverfahren wäre unnötig, wenn es gelänge, reproduzierbar eine konstante Schichtdicke d des Probenpulvers auf dem Probenträger herzustellen. Dann könnte durch Kalibriermessungen an Proben mit bekanntem Speziesgehalt W_i die Empfindlichkeit a_{θ_i} jedes Speziesreflexes bestimmt und zur Berechnung des Spezies-

gehalten in unbekanntenen Proben benutzt werden. Die Schichtdicke sollte möglichst dünn sein, denn je größer der durchstrahlte Bereich ist, desto stärker wird der Untergrund durch Streueffekte angehoben. Die Proben, die gemessen wurden, hatten alle eine Schichtdicke kleiner 0,5 mm. Wenn Küvetten, ähnlich der UV-Spektroskopie, für die Bestimmung zum Einsatz kommen sollten, dann dürfte der durchstrahlte Bereich nicht dicker als maximal 0,5 mm sein.

Die Normierung soll folgend anhand der Spezies Bleisulfid und Bleioxid (gelbe Modifikation) und Quarz als Bezugssubstanz gezeigt werden. Anschließend wird mit den berechneten Faktoren das in Grafik 2.2.1 erhaltene Ergebnis korrigiert. Es wird eine Messung von Bleisulfid mit Quarz im Massenverhältnis 50: 50 von 15° 2Theta bis 70° 2Theta mit einer Schrittweite von $0,5^\circ$ 2Theta und einer Meßzeit pro Schritt von 120 Sekunden durchgeführt. Das Ergebnis ist in der folgenden Grafik 2.2.2 dargestellt.



Grafik 2.2.2. Normierung von Bleisulfid (Galena) mit Quarz. Eine Mischung im Verhältnis 1:1 beider Spezies wird mit dem Pulverdiffraktometer gemessen und die Intensitäten der einzelnen Reflexe in Counts bestimmt (Werte an den Peaks). Durchgeführt wird die Messung von 15° bis 70° 2Theta bei $0,5^\circ$ 2Theta Schrittweite und 120 Sekunden Meßzeit pro Schritt.

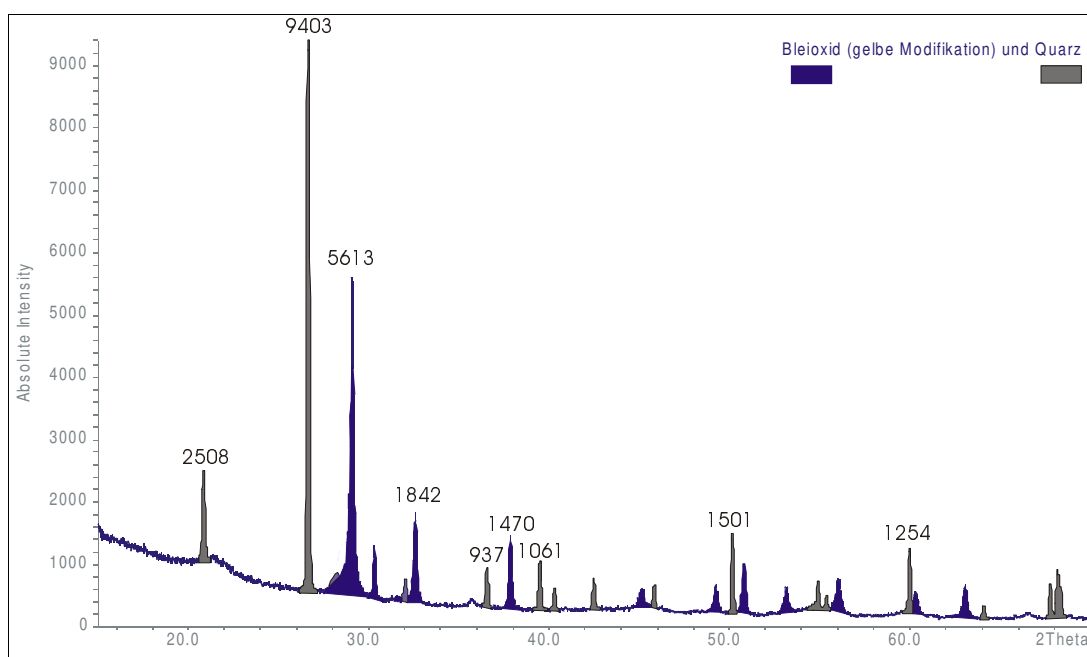
Mit den erhaltenen Intensitäten lassen sich die möglichen Faktoren $f_{\theta_{\text{PbS}}, \theta_{\text{Quarz}}}$ nach Gleichung 2.2.3 berechnen. Dabei werden jeweils für die beiden intensivsten Reflexe des Bleisulfides die Faktoren mit den fünf intensivsten Peaks des Quarzes berechnet. Störungen durch Überschneidungen von Reflexen sind nicht zu beobachten. Die Re-

flexe von Bleisulfid bei $25,97^\circ$ 2θ und Quarz bei $26,64^\circ$ 2θ sind trotz ihres geringen Abstandes und ihrer hohen Intensitäten noch gut voneinander getrennt.

Tabelle 2.2.1. Angegeben sind die Faktoren $f_{\theta_{\text{PbS}}, \theta_{\text{Quarz}}}$ die aus den in Grafik 2.2.2 erhaltenen Intensitäten nach Gleichung 2.2.3 berechnet werden. Die Quarz-Reflexe nehmen in der Stärke von oben nach unten ab.

| Faktoren | PbS bei $30,00^\circ$ | PbS bei $25,97^\circ$ |
|--|-----------------------|-----------------------|
| $f_{\theta_{\text{PbS}}, \theta_{\text{Quarz}}}$ | 2θ | 2θ |
| Quarz bei $26,64^\circ$ 2θ | 1,238 | 0,964 |
| Quarz bei $50,16^\circ$ 2θ | 6,425 | 5,003 |
| Quarz bei $59,97^\circ$ 2θ | 9,192 | 7,157 |
| Quarz bei $39,48^\circ$ 2θ | 9,799 | 7,629 |
| Quarz bei $36,55^\circ$ 2θ | 10,280 | 8,004 |

Anschließend muß die zweite Messung, die des gelben Bleioxides mit Quarz im Massenverhältnis 50:50, unter den gleichen Bedingungen wie die erste Normierung durchgeführt werden.



Grafik 2.2.3. Normierung von Bleioxid (Massicot-Typ = gelbe Modifikation) mit Quarz. Gemessen wird eine Mischung aus gleichen Anteilen der beiden Substanzen. Die Intensitäten sind an den jeweiligen Reflexen markiert. Die Bedingungen der Messung sind 15 bis 70° 2θ bei $0,5^\circ$ 2θ Schrittweite und 120 Sekunden Meßzeit pro Schritt.

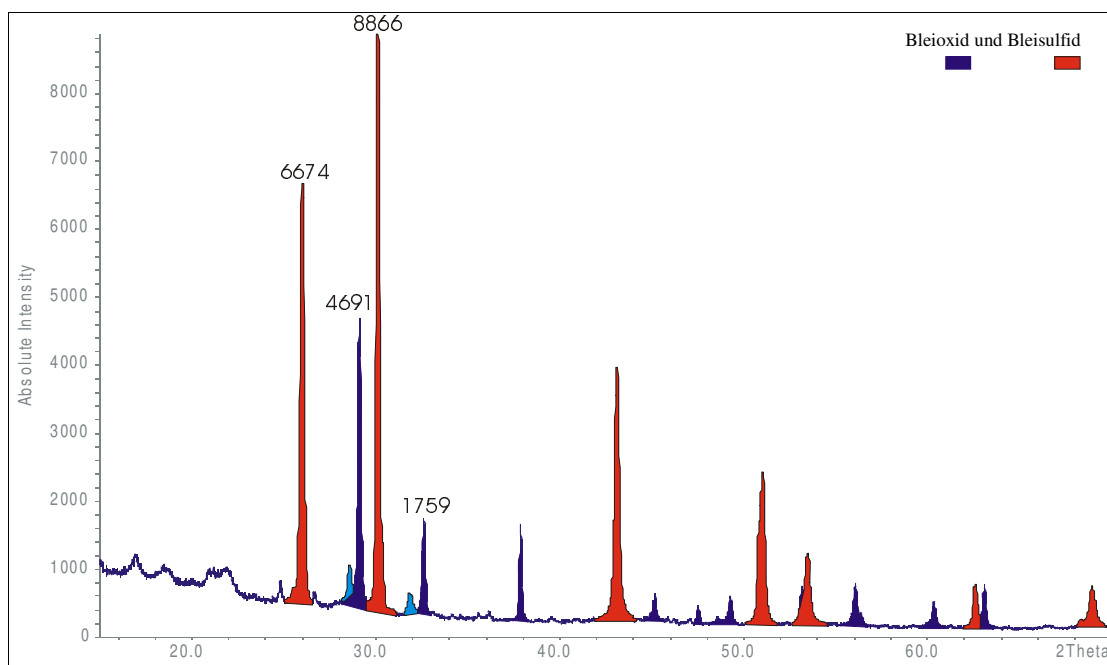
Beim gelben Bleioxid kommt es zu keinen Überschneidungen der Interferenzen mit Quarz. Alle Intensitäten der betreffenden Reflexe können ohne Einschränkung für die

Berechnung eingesetzt werden. Analog dem Bleisulfid werden die beiden intensivsten Peaks des Bleioxides mit den fünf intensivsten Reflexen des Quarzes ins Verhältnis $I_{\theta_{\text{PbS}}, \theta_{\text{Quarz}}}$ gesetzt.

Tabelle 2.2.2. Angegeben sind die Faktoren $f_{\theta_{\text{PbS}}, \theta_{\text{Quarz}}}$, die aus den in Grafik 2.2.3 erhaltenen Intensitäten berechnet wurden. Die Quarz-Reflexe nehmen in der Stärke von oben nach unten ab.

| Faktoren | PbO bei 29,08° | PbO bei 32,60° |
|--|----------------|----------------|
| $f_{\theta_{\text{PbOgelb}}, \theta_{\text{Quarz}}}$ | 2Theta | 2Theta |
| Quarz bei 26,64° 2Theta | 0,597 | 0,196 |
| Quarz bei 50,16° 2Theta | 3,740 | 1,227 |
| Quarz bei 59,97° 2Theta | 4,476 | 1,469 |
| Quarz bei 39,48° 2Theta | 5,290 | 1,736 |
| Quarz bei 36,55° 2Theta | 5,990 | 1,966 |

Der nächste Schritt ist die Korrektur der Intensitäten der Spezies, nach Gleichung 2.2.4 und die Berechnung des Massenanteils nach Gleichung 2.2.5, in dem zu bestimmenden Gemisch Bleioxid und Bleisulfid.



Grafik 2.2.1. Pulveraufnahme eines Gemisches aus 51 Massen-% an gelbem Bleioxid (blau) und 49 Massen-% Bleisulfid (rot). Hellblau sind die Spuren der roten Modifikation des Bleioxides dargestellt.

Die jeweils zwei intensivsten Reflexe der beiden Spezies werden nicht von anderen überlagert und können zur Berechnung des Massenanteils eingesetzt werden. Die fol-

gende Modellrechnung bezieht sich auf die Peaks von Bleisulfid bei $30,00^\circ$ 2Theta, Bleioxid bei $29,08^\circ$ 2Theta und Quarz bei $26,64^\circ$ 2Theta als Normierungsreflex.

Tabelle 2.2.3. Die Intensitäten der stärksten Peaks der in Grafik 2.2.1 dargestellten Messung von Bleioxid und Bleisulfid werden durch den jeweiligen Faktor der Normierung von Quarz (Reflex bei $26,64^\circ$ 2Theta) dividiert (Gleichung 2.2.4). Der Massenanteil wird aus den korrigierten Werten (counts) nach Gleichung 2.2.5 berechnet.

| Position des Peaks [$^\circ$ 2Theta] | gemessene Intensität I_{θ_i} (counts) | $f_{30,0\text{PbS}26,6\text{Quarz}}$ oder $f_{29,0\text{PbO}26,6\text{Quarz}}$ | korrigierte Intensität $I_{\theta_i}^{\text{norm}}$ (counts) | berechneter Massenanteil [%] |
|--|--|--|--|---------------------------------|
| PbS: 30,00 | 8866 | 1,238 ¹ | 7162 | 47,9 |
| PbO: 29,08 | 4691 | 0,597 ¹ | 7858 | 52,3 |

¹) Die Faktoren wurden den Tabellen 2.2.1 und 2.2.2 entnommen.

Tabelle 2.2.4. Vergleich des Sollwertes und des berechneten Wertes.

| Spezies | Sollwert [Massen-%] | normierter Wert [Massen-%] | Abweichung vom Sollwert [Relativ-%] |
|---------|------------------------|-------------------------------|---|
| PbS | 49 | 48 | 2 |
| PbO | 51 | 52 | 2 |

Mit einer Abweichung von nur 2 Relativ-% vom Sollwert liefert die Berechnung unter Einbezug des Normierungsfaktors bei der quantitativen Analyse des Gemisches aus Bleisulfid und Bleioxid sehr gute Ergebnisse.

Um zu zeigen, daß andere Kombinationen ebenfalls gute Ergebnisse liefern, werden die beiden stärksten Reflexe von Bleioxid mit den beiden stärksten von Bleisulfid in Relation gesetzt. In der folgenden Tabelle werden die vier Möglichkeiten aufgezeigt, bezogen auf den Quarz-Peak bei $26,64^\circ$ 2Theta.

Tabelle 2.2.5. Es werden alle vier Kombinationmöglichkeiten der Berechnung des Massenanteils der beiden intensivsten Reflexe von Bleioxid und Bleisulfid untersucht. Korrigiert wird mit den Faktoren aus den Tabellen 2.2.1 und 2.2.2 bezogen auf den Quarz-Peak bei $26,64^\circ$ 2Theta. Der Sollwert liegt für Bleisulfid bei 49 %, für Bleioxid bei 51 %.

| Spezies | Position des Peaks [° 2Theta] | gemessene Intensität I_{PbS} ; I_{PbO} (counts) | $f_{\text{PbS}26,6\text{Quarz}}$ oder $f_{\text{PbO}26,6\text{Quarz}}$ | korrigierte Intensität $I_{\text{PbS},\theta\text{Quarz}}^{\text{norm}}$; $I_{\text{PbO},\theta\text{Quarz}}^{\text{norm}}$ (counts) | berechneter Massenanteil PbS;PbO [%] |
|---------|----------------------------------|--|--|--|--|
| PbS;PbO | 30,00;29,08 | 8866;4691 | 1,238;0,597 | 7162;7858 | 47,9;52,3 |
| PbS;PbO | 25,97;29,08 | 6674;4691 | 0,964;0,597 | 6923;7858 | 46,8;53,2 |
| PbS;PbO | 30,00;32,60 | 8866;1759 | 1,238;0,196 | 7162;8975 | 44,4;55,6 |
| PbS;PbO | 25,97;32,60 | 6674;1759 | 0,964;0,196 | 6923;8975 | 43,6;56,4 |

Die Berechnungen der ersten beiden Kombinationsmöglichkeiten liefern für die quantitative Analyse mit der Pulver-Diffraktometrie gute Ergebnisse, bei den beiden letzten kommt es zu Abweichungen um 11 Relativ-% zum Sollwert. Der Faktor des Bleioxides $f_{32,6\text{PbO},26,6\text{Quarz}}$ mit 0,196 ist sehr klein, so daß es bei geringsten Abweichungen schon zu größeren Fehlern kommen kann. Wenn möglich sollte mit den intensivsten Reflexen normiert werden.

Die folgende Untersuchung soll zeigen, daß alle Normierungsfaktoren, die keiner Störung unterliegen, gute Ergebnisse bei der Berechnung des Massenanteils liefern.

Kommt es bei der Normierung (z. B. bei Bleisulfat) zu einer Störung des ausgewerteten Quarzpeaks, dann muß auch hier auf andere Reflexe ausgewichen werden. Um zu zeigen, ob es zu großen Unterschieden im Ergebnis bezogen auf verschiedene Referenzpeaks kommt, wird die folgende Berechnung der fünf intensivsten Reflexe des Quarzes mit den intensivsten Peaks von Bleisulfid und Bleioxid durchgeführt.

Tabelle 2.2.6. Berechnung des Massenanteils unter Verwendung der höchsten Peaks von Bleioxid (gelb) und Bleisulfid unter Bezug auf die fünf intensivsten Quarz-Peaks. Der Sollwert liegt bei 49 % Bleisulfid und 51 % Bleioxid.

| Spezies | gemessene Intensität I_{30,0PbS}; I_{29,0PbO} (counts) | f_{30,0PbSθQuarz} oder f_{29,0PbOθQuarz} | korrigierte Intensität I_{30,0PbS,θQuarz}^{norm}; I_{29,0PbO,θQuarz}^{norm} (counts) | berechneter Massenanteil PbS/PbO [%] |
|----------------|---|---|---|---|
| PbS/PbO | 8866;4691 | 1,238;0,597 Quarz ^(26,6°2Theta) | 7162;7858 | 47,9;52,3 |
| PbS/PbO | 8866;4691 | 6,425;3,740 Quarz ^(50,2°2Theta) | 1380;1254 | 52,4;48,6 |
| PbS/PbO | 8866;4691 | 9,192;4,476 Quarz ^(60,0°2Theta) | 966;1048 | 48,0;52,0 |
| PbS/PbO | 8866;4691 | 9,799;5,290 Quarz ^(39,5°2Theta) | 905;887 | 50,5;49,5 |
| PbS/PbO | 8866;4691 | 10,280;5,990 Quarz ^(36,5°2Theta) | 863;783 | 52,4;47,6 |

Die Faktoren wurden den Tabellen 2.2.1 und 2.2.2 entnommen.

Die Berechnungen liefern für die Pulver-Diffraktometrie gute bis sehr gute Ergebnisse. Die Abweichungen vom Sollwert liegen minimal bei 2 Relativ-% (Quarz 26,6° 2Theta) und maximal bei 6 Relativ-% (Quarz 50,2° 2Theta). Alle Referenzreflexe können zur Normierung von Proben herangezogen werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß in einem Probengemisch, welches in definiert kristalliner Form vorliegt, die Haupt- und Nebenbestandteile durch die quantitative Röntgen-Pulver-Diffraktometrie gut erfaßt werden können. Eingesetzte Proben werden durch die Messung als solche nicht oder nur in geringem Maße verändert, die Informationen des Festkörpers gehen nicht verloren. Nur durch diese Voraussetzung können ohne großes naßchemisches Know-how Aussagen über die vorliegenden Elementspezies getroffen werden. Ist eine Probe in ihrer Zusammensetzung qualitativ aufgeklärt, dann kann eine Normierung der Komponenten gegen Quarz oder Korund erfolgen und daran anschließend eine quantitative Analyse durchgeführt werden, wobei die Normierungssubstanz in der zu analysierenden Probe nicht vorliegen muß, d. h. sie dient nicht als innerer Standard. Vielmehr wird nur das Verhältnis der Reflexintensitäten der Komponenten der Probe ausgewertet. Es werden keine absoluten Konzen-

trationen gemessen, sondern nur die Summe aller Komponenten gleich 100 % gesetzt. Bei Proben, die amorphe oder unbekannte Phasen enthalten, sind nur noch Verhältnisse der bekannten Phasen bestimmbar, aber nicht deren Konzentration. Daher ist eine vollständige qualitative Aufklärung dringend erforderlich, notfalls muß wenigstens eine Phase durch eine unabhängige Methode bestimmt werden, damit die anderen absolut quantifizierbar sind.

2.2.3 Normierung mit Korund

Neben der oben im Beispiel angegebenen Bezugssubstanz Quarz wird ebenfalls noch mit Korund normiert. Erstens, um die Ergebnisse der Berechnungen des Massenanteils von modellierten und Realproben beider Normierungen zu vergleichen, und zweitens, um eine Alternative zur Verfügung zu haben, wenn alle Reflexe einer Normierungssubstanz durch Überlagerungen gestört sein sollten.

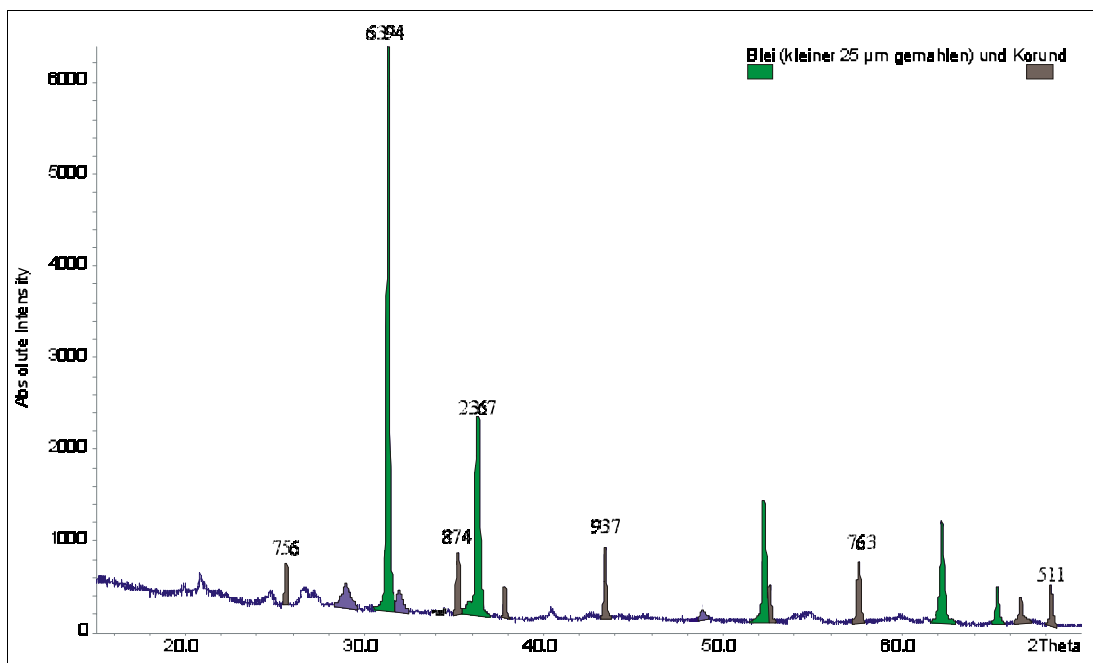
Die Faktoren zur Angleichung der unterschiedlich symmetrischen Systeme werden im Vorfeld gemessen und errechnet (Normierung). Alle Reflexe, die zur Berechnung des Massenanteils herangezogen werden, dürfen nicht gestört sein. Genauer gesagt darf der Bezugsreflex keine Überlappung mit einem Reflex einer in der zu messenden Probe enthaltenen Spezies aufweisen. Es muß ein sogenannter freier Peak gesucht werden. Zweitens dürfen die intensivsten Reflexe der Spezies in der Meßprobe nicht überlagert sein. Da die unterschiedlichsten Gemische untersucht werden, muß bei Störungen ein anderer Faktor zur Verfügung stehen. Die folgenden Untersuchungen werden aus diesen Gründen ausführlich dargestellt.

Die zu erwartenden Realproben sind einmal geschredderte Autobatterien mit Bleisulfat (Anglesit-Typ), Bleidioxid (Plattnerit-Typ) und elementarem Blei und zweitens die sogenannte Primärschlacke, das Zwischenprodukt der Bleiherstellung, mit Bleioxid (rot: Litharge-Typ, gelb: Massicot-Typ), Bleisulfid (Galena) und ebenfalls elementarem Blei. Für diese sechs Bleispezies wird die Normierung mit Korund durchgeführt.

Bei der Normierung werden gleiche Massenanteile an Spezies und Korund homogen vermahlen, auf einen Probenträger aufgebracht und mit dem Röntgen-Pulver-Diffraktometer gemessen. Es wird in einem Winkelbereich von 15° 2θ bis 70° 2θ mit einer Schrittweite von $0,5^\circ$ 2θ und einer Meßzeit von 120 Sekunden pro Schritt gearbeitet.

Normierung von Blei und Korund

Die Normierung von Blei stellt sich als überaus schwierig dar. Diese Schwierigkeiten beziehen sich rein auf den Erhalt von feinem Bleipulver, das im Korngrößenbereich von unter 25 µm liegen muß, um Vergleiche zu den anderen feinkristallinen Spezies ziehen zu können. Wird Blei mit einer Kugelmühle an der Luft gemahlen, dann liegt die Probe nach kurzer Zeit als sehr feines Pulver vor. Untersuchungen in Abschnitt 3.4 aber zeigen, daß sich beim Mahlen oberflächlich eine oxidische Schutzschicht bildet, die bis zu 40 Massen-% des Gesamtanteils ausmachen kann. Wird unter Luftausschluß in Argonatmosphäre gearbeitet, dann verschmiert das Blei und es besteht keine Chance, auch nur geringe Anteile an feinem Bleipulver zu erhalten. Unter dem Einfluß von flüssigem Stickstoff können bei längerem Mahlen neben dem großen Regulus des verschmierten Bleis auch geringe Mengen an feinpulvrigen Material erhalten werden, welches sich, nach längerer Zeit unter Argonatmosphäre, auf eine Korngröße unter 25 µm sieben läßt (eine genaue Beschreibung wird in Kapitel 3.4 gegeben). Das erhaltene Probenmaterial wird mit Korund (Korngröße ebenfalls unter 25 µm) unter Argon homogen vermischt und mit dem Pulver-Diffraktometer unter den oben angegebenen Bedingungen gemessen.



Grafik 2.2.4 Normierung von Blei (Korngröße unter 25 µm) mit Korund. Die Meßbedingungen der 1 : 1 Gemische der beiden Substanzen sind 15 bis 70° 2Theta, 0,5° 2Theta Schrittweite und 120 Sekunden/Step Meßzeit. An den jeweiligen Peaks sind die Intensitäten in Counts angegeben. Die noch auftretenden blauen Peaks gehören zu rotem Bleioxid, welches sich bei Luftkontakt an der Oberfläche des metallischen Bleis bildet.

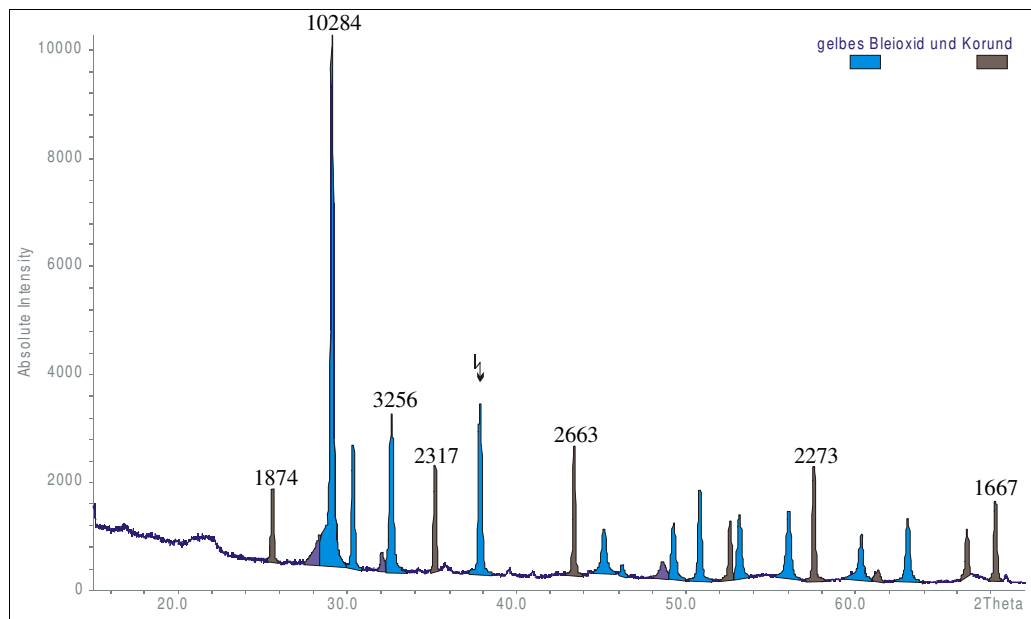
Das Auftreten von rotem Bleioxid, das bei Anwesenheit von Sauerstoff oberflächlich auf dem metallischen Blei gebildet wird, ist nicht zu verhindern. Schon bei der Messung des eingesetzten Rohmaterials, gemahlen in flüssigem Stickstoff und gesiebt unter Argon, kommt es zur minimalen Bildung von rotem Bleioxid (dargestellt in Grafik 3.4.5). Rein technisch wird die Probe mit einer Klebefolie auf eine andere Folie geklebt, dadurch wird der Luftsauerstoff weitestgehend ausgeschlossen.

Tabelle 2.2.7. Angegeben sind die Faktoren $f_{\theta_{\text{Pb}},\theta_{\text{Korund}}}$, die aus den in Grafik 2.2.4 dargestellten Intensitäten berechnet wurden. Die Intensitäten der entsprechenden Quarz-Peaks nehmen von oben nach unten ab.

| Faktoren | Pb bei 31,27° | Pb bei 36,35° |
|---|---------------|---------------|
| $f_{\theta_{\text{Pb}},\theta_{\text{Korund}}}$ | 2Theta | 2Theta |
| Korund bei 43,41° 2Theta | 6,824 | 2,526 |
| Korund bei 35,16° 2Theta | 7,316 | 2,708 |
| Korund bei 57,53° 2Theta | 8,380 | 3,102 |
| Korund bei 25,47° 2Theta | 8,458 | 3,131 |
| Korund bei 68,24° 2Theta | 12,513 | 4,632 |

Normierung von gelbem Bleioxid (Massicot-Typ) und Korund

Analog den anderen Messungen wird auch hier eine Mischung aus gleichen Massenanteilen von Korund und gelbem Bleioxid von 15 bis 70° 2Theta gemessen.



Grafik 2.2.5. Normierung von gelbem Bleioxid mit Korund. Neben dem metastabilen gelben Bleioxid tritt auch die thermodynamisch stabilere rote Modifikation (violett dargestellt) in geringen Mengen auf. Die Intensitäten sind den entsprechenden Peaks zugeordnet. Der gezackte Pfeil deutet auf eine Peaküberlappung hin.

Beim gelben Bleioxid kommt es zur Überlappung eines Bleioxid- und eines Korundpeaks (in der Grafik mit einem gezackten Pfeil dargestellt). Für Bleioxid kommt somit nicht der Reflex bei $37,8^\circ$ 2θ , sondern der Peak bei $32,6^\circ$ 2θ als zweite Möglichkeit zur Auswertung.

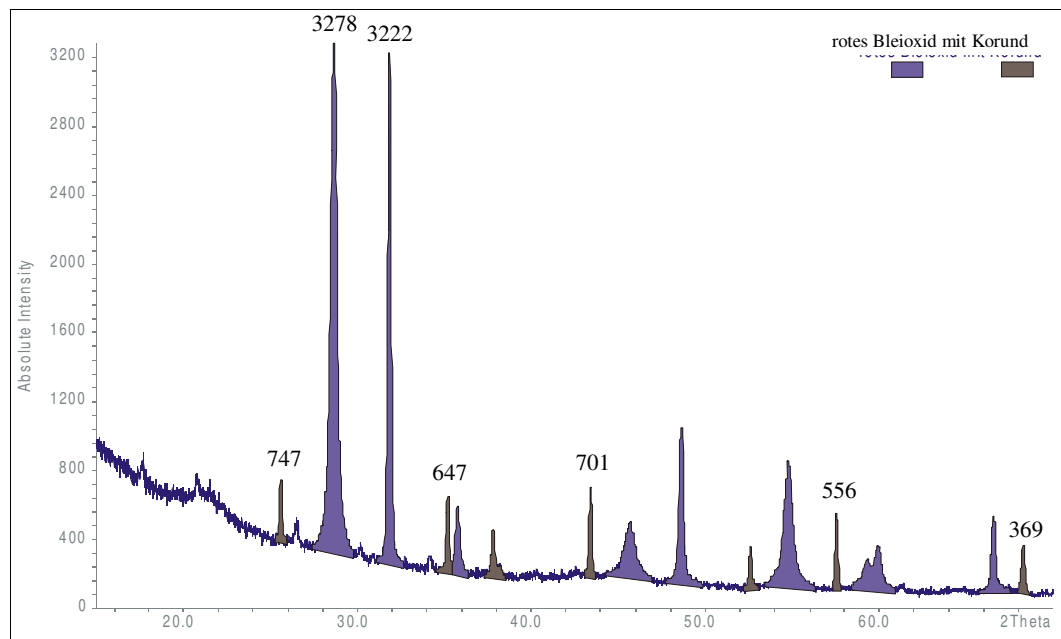
Tabelle 2.2.8. Dargestellt sind die Faktoren $f_{\theta\text{PbO}_{\text{gelb}},\theta\text{Korund}}$, die durch die in Grafik 2.2.5 enthaltenen Intensitäten berechnet wurden.

| Faktoren | PbO_{gelb} bei $29,11^\circ$ | PbO_{gelb} bei $32,62^\circ$ |
|--|--|--|
| $f_{\theta\text{PbO}_{\text{gelb}},\theta\text{Korund}}$ | 2θ | 2θ |
| Korund bei $43,41^\circ$ 2θ | 3,862 | 1,222 |
| Korund bei $35,16^\circ$ 2θ | 4,438 | 1,405 |
| Korund bei $57,53^\circ$ 2θ | 4,524 | 1,432 |
| Korund bei $25,47^\circ$ 2θ | 5,488 | 1,737 |
| Korund bei $68,24^\circ$ 2θ | 6,169 | 1,953 |

Der gestörte Korundpeak bei $37,8^\circ$ 2θ beeinflusst das Ergebnis der Normierung mit Bleioxid nicht, da er nicht unter die fünf intensivsten Peaks fällt. Das Auftreten von geringen Spuren an rotem Bleioxid muß hingenommen werden, da sich nach langem Lagern sicherlich aus dem metastabilen gelben Oxid die thermodynamisch stabilere rote Modifikation bildet.

Normierung von rotem Bleioxid mit Korund

Im Chemikalienfachhandel wird nur das gelbe Blei(II)-oxid angeboten. Das Auftreten von rotem Bleioxid, besonders bei Bildung der oberflächlichen Schutzschicht auf metallischem Blei, erfordert die Normierung dieser Spezies. Das metastabile gelbe Oxid kann durch mehrtägiges Kochen in Wasser zum thermodynamisch stabileren roten Oxid guter Qualität umgewandelt werden.

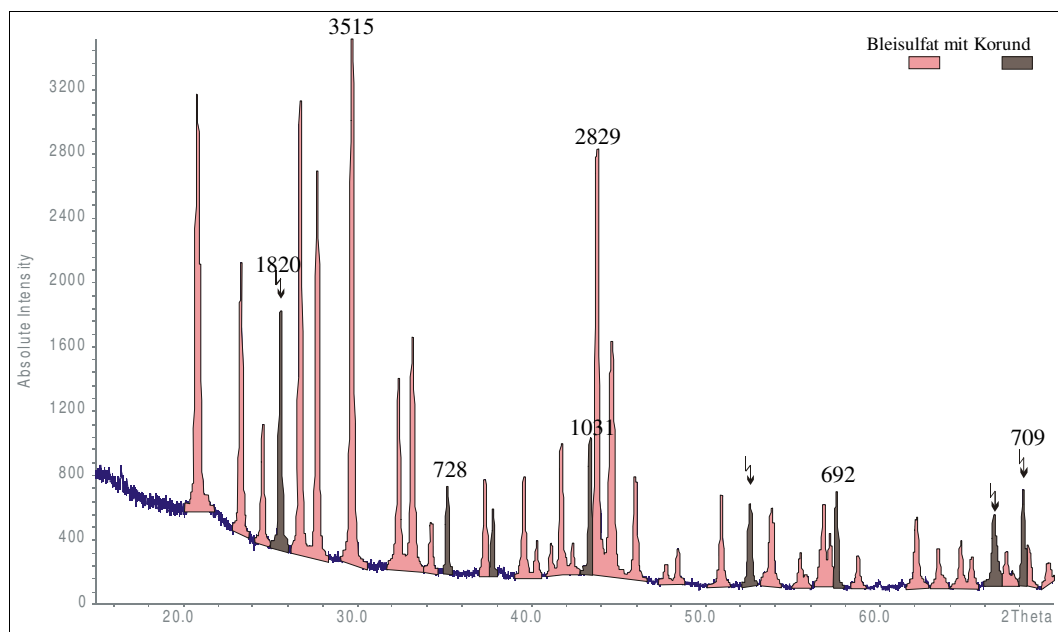


Grafik 2.2.6. Normierung des thermodynamisch stabileren roten Bleioxids mit Korund. Es kommt zu keinerlei Peakstörungen. Die Zahlen an den einzelnen Reflexen stellen die gefundene Intensitäten in Counts dar.

Tabelle 2.2.9. Die aus Grafik 2.2.6 berechneten Faktoren $f_{\theta_{\text{PbOrot}},\theta_{\text{Korund}}}$ sind dargestellt. Die Korund- und Bleipeaks sind nach ihrer Intensität geordnet. Die Intensität nimmt von oben nach unten ab.

| Faktoren | PbO _{rot} bei 28,64° | PbO _{rot} bei 32,24° |
|---|-------------------------------|-------------------------------|
| $f_{\theta_{\text{PbOrot}},\theta_{\text{Korund}}}$ | 2Theta | 2Theta |
| Korund bei 43,41° 2Theta | 4,676 | 4,596 |
| Korund bei 35,16° 2Theta | 5,066 | 4,980 |
| Korund bei 57,53° 2Theta | 5,900 | 5,794 |
| Korund bei 25,47° 2Theta | 4,388 | 4,313 |
| Korund bei 68,24° 2Theta | 8,883 | 8,731 |

Normierung von Bleisulfat und Korund



Grafik 2.2.7. Ein 50 : 50 Gemisch aus Korund und Bleisulfat wird zwecks Normierung gemessen. Die Werte geben die Intensitäten wieder. Wo gezackte Pfeile auftreten, kommt es zu Überlagerungen von Peaks.

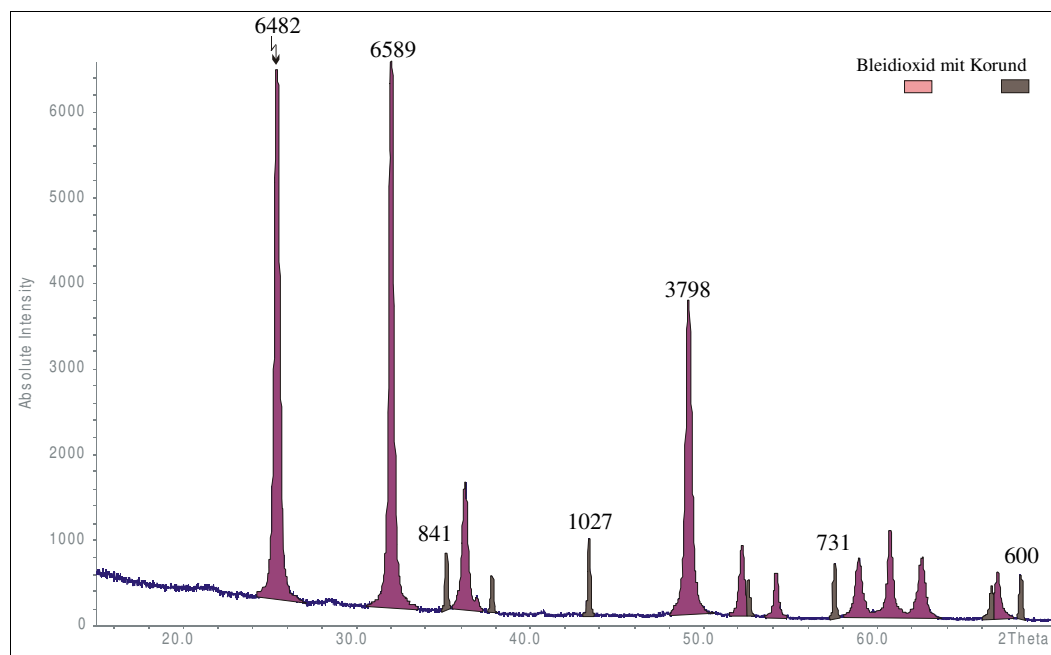
Beim Bleisulfat treten, im Vergleich zu den anderen Spezies, die meisten Beugungsreflexe auf. Es handelt sich um den Anglesit-Typ, der in einer orthorhombischen Modifikation kristallisiert. Diese Spezies ist vor allem in den zerkleinerten Autobatterien zu finden. Bei der großen Anzahl an Reflexen kommt es zu mehreren Störungen der Korundpeaks.

Tabelle 2.2.10. Die Normierungsfaktoren von Bleisulfat und Korund ($f_{\theta_{\text{PbSO}_4, \theta_{\text{Korund}}}}$) der intensivsten Peaks sind dargestellt. Rot sind die Faktoren markiert, bei denen es zu Störungen kommt.

| Faktoren | PbSO ₄ bei 29,65° | PbSO ₄ bei 43,67° |
|--|------------------------------|------------------------------|
| $f_{\theta_{\text{PbSO}_4, \theta_{\text{Korund}}}}$ | 2Theta | 2Theta |
| Korund bei 43,41° 2Theta | 3,409 | 2,744 |
| Korund bei 35,16° 2Theta | 4,828 | 3,886 |
| Korund bei 57,53° 2Theta | 5,079 | 4,088 |
| Korund bei 25,47° 2Theta | 1,931 | 1,554 |
| Korund bei 68,24° 2Theta | 4,958 | 3,990 |

Die Auswahl der richtigen Referenzreflexe stellt sich beim Bleisulfat schwieriger dar, da von den fünf intensivsten Korundpeaks drei gestört werden. Ein Vergleich mit Quarz siehe Kapitel 2.2.4.

Normierung von Bleidioxid und Korund



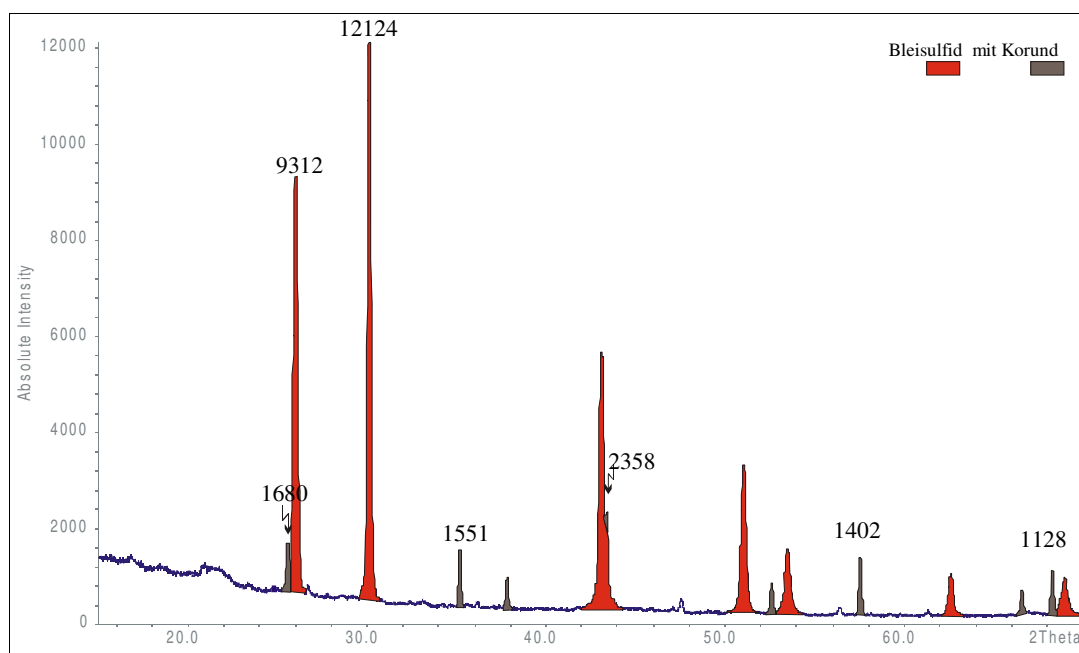
Grafik 2.2.8. Die Aufnahme zeigt das tetragonale Bleidioxid im Verhältnis 1 : 1 gemischt mit Korund. Die Intensitäten der einzelnen Reflexe sind durch die entsprechenden Zahlen angegeben.

Bleidioxid (Plattnerit-Typ) liegt neben Bleisulfat als Hauptbestandteil in den zerkleinerten Autobatterien vor. Eine Peaküberlappung mit Korund tritt bei $25,47^\circ$ 2Θ auf. Es wird daher der dritte PbO_2 -Peak bei $49,14^\circ$ 2Θ ausgewertet.

Tabelle 2.2.11. Normierungsfaktoren von Bleidioxid und Korund ($f_{\theta\text{PbO}_2, \theta\text{Korund}}$). Die Intensitäten der einzelnen Peaks nehmen von links nach rechts und oben nach unten ab. Rot sind die Faktoren, bei denen es zu Störungen kommt.

| Faktoren | PbO_2 bei $31,94^\circ$ | PbO_2 bei $49,14^\circ$ |
|---|----------------------------------|----------------------------------|
| $f_{\theta\text{PbO}_2, \theta\text{Korund}}$ | 2Θ | 2Θ |
| Korund bei $43,41^\circ$ 2Θ | 6,416 | 3,698 |
| Korund bei $35,16^\circ$ 2Θ | 7,835 | 4,516 |
| Korund bei $57,53^\circ$ 2Θ | 9,014 | 5,196 |
| Korund bei $25,47^\circ$ 2Θ | 1,017 | 0,586 |
| Korund bei $68,24^\circ$ 2Θ | 10,981 | 6,330 |

Normierung von Bleisulfid mit Korund



Grafik 2.2.9. Die Messung von Bleisulfid (Galena) mit Korund in gleichen Massenanteilen ist dargestellt.

Beim kubischen Bleisulfid kommt es trotz weniger Reflexe zu mehreren Störungen durch Korund. Der Peak bei $25,95^\circ$ 2θ wird trotz der geringen Störung durch den kleinen Korundreflex ausgewertet. Als Referenzpeak kann nicht der intensivste Korundreflex eingesetzt werden, da dieser durch einen sehr starken Reflex des Bleisulfids überlagert wird.

Tabelle 2.2.12. Normierung von Bleisulfid (Galena) und Korund. Die berechneten Faktoren ($f_{\theta_{\text{PbS}}, \theta_{\text{Korund}}}$) sind dargestellt.

| Faktoren $f_{\theta_{\text{PbS}}, \theta_{\text{Korund}}}$ | PbS bei $30,16^\circ$ 2θ | PbS bei $25,95^\circ$ 2θ |
|---|------------------------------------|------------------------------------|
| Korund bei $43,41^\circ$ 2θ | 5,142 | 3,949 |
| Korund bei $35,16^\circ$ 2θ | 7,817 | 6,004 |
| Korund bei $57,53^\circ$ 2θ | 8,648 | 6,642 |
| Korund bei $25,47^\circ$ 2θ | 7,217 | 5,543 |
| Korund bei $68,24^\circ$ 2θ | 10,748 | 8,255 |

Zusammenfassung der Normierung der sechs Spezies mit Korund

In Gemischen, die quantifiziert werden sollen, muß der Anwender die entsprechenden Normierungsfaktoren für die zu bestimmenden Spezies sorgfältig wählen. Zuerst wird der Bezugspik festgelegt. Bei fast allen wird die Wahl auf den Korundpeak mit der größten Intensität bei $43,14^\circ$ 2Theta fallen. Liegen die beiden Spezies Bleisulfid oder Bleisulfat vor, dann muß auf einen anderen ungestörten Reflex ausgewichen werden, werden in einer Probe alle Reflexe überlagert, dann kann der Anwender auf die andere Bezugssubstanz Quarz ausweichen. Liegt der Bezugspunkt fest, dann sollten bei der Auswertung der Messungen anfallender Proben eventuelle Überlappungen der Speziespeaks untereinander überprüft werden. Bei Messungen von Spezies mit vielen Reflexen, z. B. Bleisulfat, kann sich die Suche nach ungestörten Peaks durchaus als sehr schwierig erweisen. Eine umfangreiche Darstellung ist sinnvoll, um dem Anwender die Möglichkeit zu geben, den benötigten Faktor schnell zur Verfügung zu haben. Im Regelfall wird der intensivste Reflex der Spezies zur Berechnung des Massenanteils ausgewertet. Um eine Übersicht zu geben, werden hier die Faktoren der jeweils stärksten Peaks mit allen Bezugspik des Korundes noch einmal zusammengefaßt.

Tabelle 2.2.13. Zusammenfassung der Normierungsfaktoren der intensivsten Reflexe der sechs Bleispezies und den fünf Korundpeaks. Rot sind die Faktoren dargestellt, bei denen es zu Überschneidungen kommt.

| Faktoren | Korund | Korund | Korund | Korund | Korund |
|---|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| $f_{\theta_i, \theta_{\text{Korund}}}$ | $43,41^\circ$ | $35,16^\circ$ | $57,53^\circ$ | $25,47^\circ$ | $68,24^\circ$ |
| | 2Theta | 2Theta | 2Theta | 2Theta | 2Theta |
| Pb _{met.} : $31,27^\circ$ 2Theta | 6,824 | 7,316 | 8,380 | 8,458 | 12,513 |
| PbO _{gelb.} : $29,11^\circ$ 2Theta | 3,862 | 4,438 | 4,524 | 5,488 | 6,169 |
| PbO _{rot.} : $28,64^\circ$ 2Theta | 4,676 | 5,066 | 5,900 | 4,388 | 8,883 |
| PbSO ₄ : $29,65^\circ$ 2Theta | 3,409 | 4,828 | 5,079 | 1,931 | 4,958 |
| PbO ₂ : $31,94^\circ$ 2Theta | 6,416 | 7,835 | 9,014 | 1,017 | 10,981 |
| PbS: $30,16^\circ$ 2Theta | 5,142 | 7,817 | 8,648 | 7,217 | 10,748 |

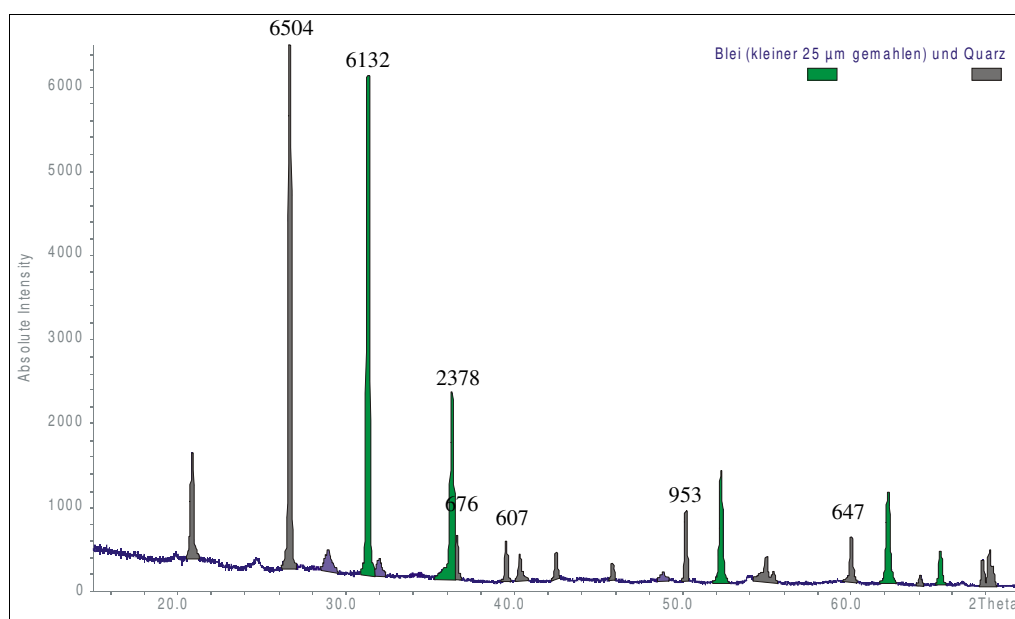
Die beiden Korundreflexe bei $35,16$ und $57,53^\circ$ 2Theta können bei der Quantifizierung der sechs Bleispezies ohne Einschränkung verwendet werden, da sie keinerlei Störungen unterliegen.

2.2.4 Normierung mit Quarz

In der Literatur [20] wird rhomboedrisches Korund in den meisten Fällen als Referenzmaterial eingesetzt. Bei den Pulveraufnahmen mit der Guinier-Technik wird hexagonales Quarz als Referenzmaterial eingesetzt. Es liefert ebenfalls viele gut auszuwertende Reflexe und hat daneben noch einen sehr intensiven Reflex bei $26,64^\circ$ 2θ . Parallel zum Korund, wird die Normierung der sechs Spezies mit Quarz durchgeführt, um genügend Alternativen an Bezugsreflexen zur Verfügung zu haben. Der Ablauf der Probenvorbereitung und der Messung ist analog der des Korundes. Die Probe, mit gleichen Massenanteilen Quarz und Spezies, wird in einem Mörser homogenisiert und von 15 bis 70° 2θ mit einer Schrittweite von $0,5^\circ$ 2θ und 120 Sekunden pro Schritt mit dem Röntgen-Pulver-Diffraktometer gemessen.

Normierung von elementarem Blei und Quarz

Das Ausgangsmaterial ist das gleiche wie bei der Normierung von elementarem Blei und Korund. Es muß bei Präparation und Messung unter Inertbedingungen gearbeitet werden, um eine oberflächliche Bildung von rotem Bleioxid auf dem in flüssigem Stickstoff auf unter $25 \mu\text{m}$ gemahlene metallischen Blei zu verhindern.



Grafik 2.2.10. Aufnahme eines Gemisches aus gleichen Anteilen an metallischem Blei und Quarz. Die neben den beiden Spezies auftretenden violetten Reflexe liefert das rote Bleioxid. An den jeweiligen Reflexen ist die Intensität in Counts wiedergegeben.

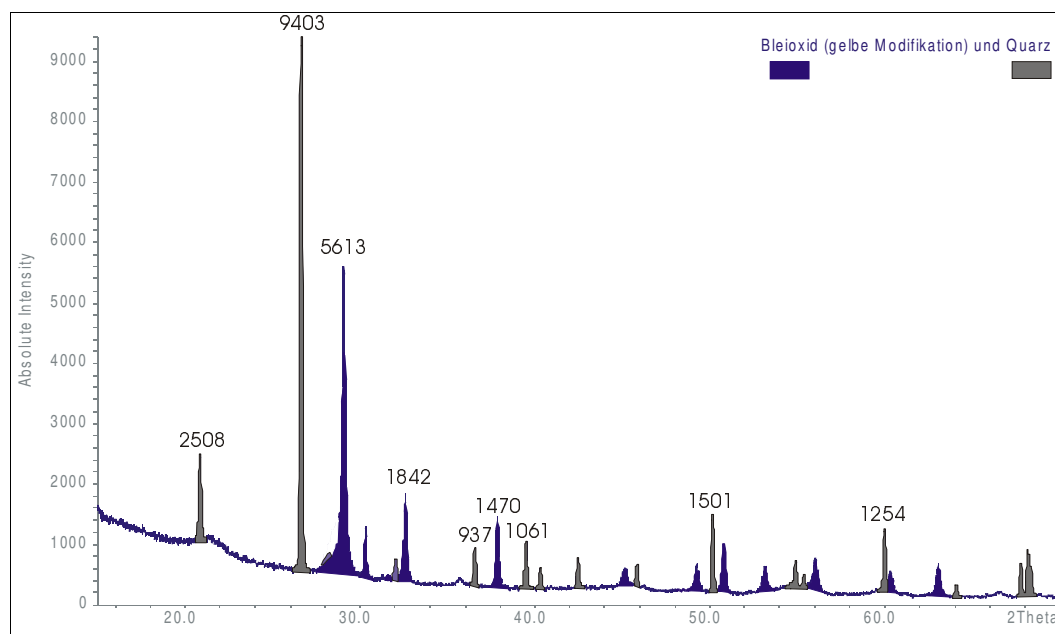
Wie beim Korund kommt es auch bei der Messung elementares Blei – Quarz zur geringen Bildung von rotem Bleioxid.

Tabelle 2.2.14. Berechnung der Normierungsfaktoren $f_{\text{Pb(p)},\text{Quarz(pn)}}$ aus den Werten der Grafik 2.2.10 Die Intensitäten der Quarz-Reflexe nehmen von oben nach unten ab. Faktoren, die aus Berechnungen gestörter Peaks hervorgehen, sind rot gekennzeichnet.

| Faktoren | Pb bei 31,13° | Pb bei 36,30° |
|--|---------------|---------------|
| $f_{\theta\text{Pb},\theta\text{Quarz}}$ | 2Theta | 2Theta |
| Quarz bei 26,64° 2Theta | 0,943 | 0,366 |
| Quarz bei 50,16° 2Theta | 6,434 | 2,495 |
| Quarz bei 59,97° 2Theta | 9,478 | 3,676 |
| Quarz bei 39,48° 2Theta | 10,102 | 3,918 |
| Quarz bei 36,55° 2Theta | 9,071 | 3,528 |

Normierung von gelbem Bleioxid und Quarz

Die Grafik 2.2.3 wurde bereits bei der Erklärung der Notwendigkeit der Normierung aufgeführt. Um an dieser Stelle einen geschlossenen Überblick über alle sechs Spezies zu geben wird sie noch einmal dargestellt.

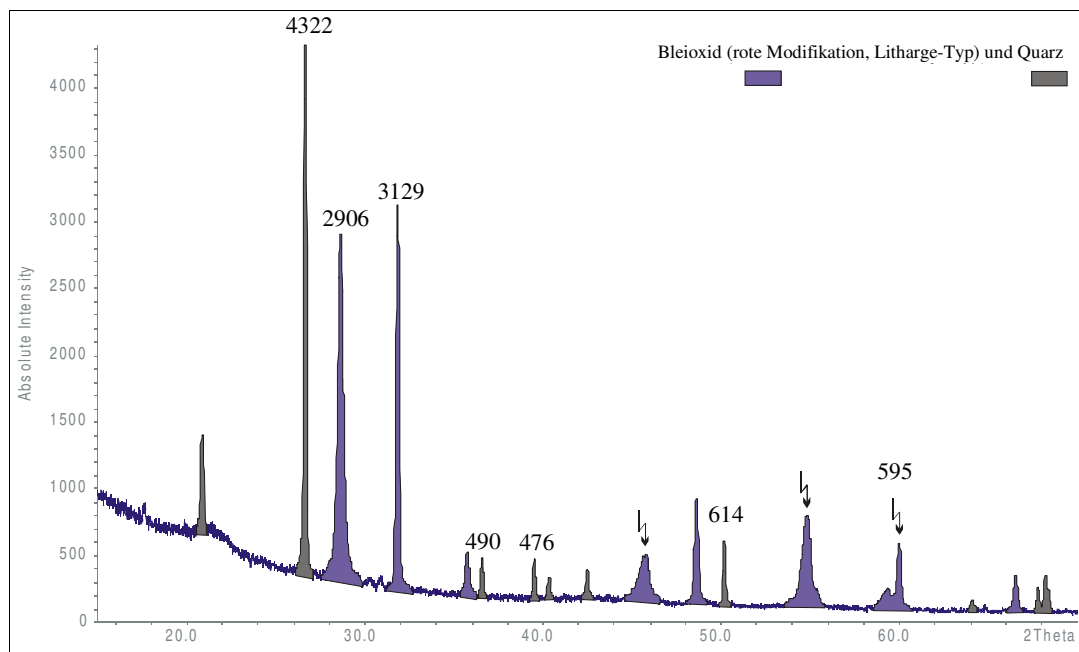


Grafik 2.2.3. Gelbes Bleioxid und Quarz werden im Verhältnis 1:1 gemischt und gemessen. Es treten sehr geringe Mengen des thermodynamisch stabileren roten Bleioxides auf, die violett dargestellt sind. Die Intensitäten der einzelnen Reflexe sind in der Grafik angegeben.

Tabelle 2.2.2. Angegeben sind die Faktoren $f_{\text{PbO}_{\text{gelb(p)}}, \text{Quarz(pn)}}$, die aus den in Grafik 2.2.3 erhaltenen Intensitäten berechnet wurden. Die Quarz-Reflexe nehmen in der Stärke von oben nach unten ab.

| Faktoren $f_{\theta_{\text{PbO}_{\text{gelb}}, \theta_{\text{Quarz}}}}$ | PbO_{gelb} bei $29,08^\circ$ 2Theta | PbO_{gelb} bei $32,60^\circ$ 2Theta |
|--|--|--|
| Quarz bei $26,64^\circ$ 2Theta | 0,597 | 0,196 |
| Quarz bei $50,16^\circ$ 2Theta | 3,740 | 1,227 |
| Quarz bei $59,97^\circ$ 2Theta | 4,476 | 1,469 |
| Quarz bei $39,48^\circ$ 2Theta | 5,290 | 1,736 |
| Quarz bei $36,55^\circ$ 2Theta | 5,990 | 1,966 |

Normierung von rotem Bleioxid und Quarz



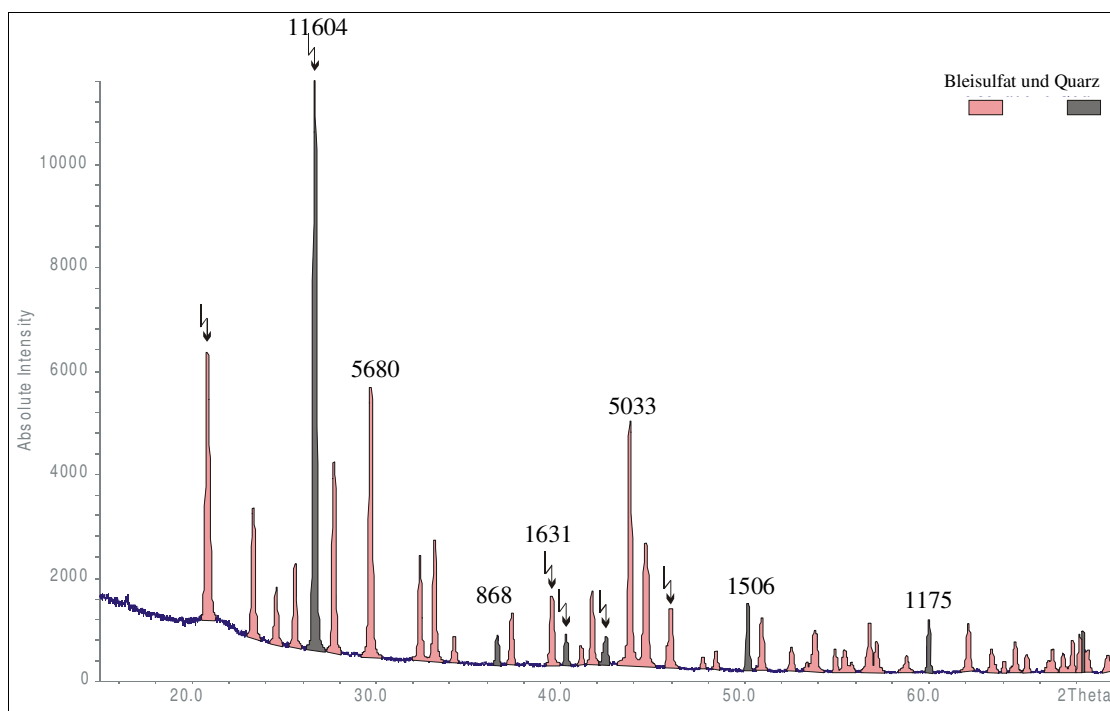
Grafik 2.2.11. Eine Mischung aus gleichen Massenanteilen rotem Bleioxid und Quarz wird mit dem Pulver-Diffraktometer gemessen. Die Blitzpfeile deuten an, welche Reflexe sich überlagern. Die jeweilige Farbe des dominierenden Peaks ist angegeben. Die Zahlen an den Reflexen geben die Intensität wieder.

Im Gegensatz zum Korund kommt es beim roten Bleioxid zu Überlagerungen von mehreren Reflexen.

Tabelle 2.2.15. Normierungsfaktoren $f_{\text{PbO}_{\text{rot(p)}}, \text{Quarz(pn)}}$ von rotem Bleioxid und Quarz, berechnet aus der Grafik 3.2.11 Rot sind die Faktoren gekennzeichnet, bei denen es zu Überlappung von Reflexen kommt.

| Faktoren | PbO _{rot} bei 28,62° | PbO _{rot} bei 31,84° |
|--|-------------------------------|-------------------------------|
| $f_{\text{PbO}_{\text{rot}}, \theta_{\text{Quarz}}}$ | 2Theta | 2Theta |
| Quarz bei 26,64° 2Theta | 0,672 | 0,724 |
| Quarz bei 50,16° 2Theta | 4,733 | 5,096 |
| Quarz bei 59,97° 2Theta | 4,884 | 5,259 |
| Quarz bei 39,48° 2Theta | 6,105 | 6,574 |
| Quarz bei 36,55° 2Theta | 5,901 | 6,386 |

Normierung von Bleisulfat und Quarz



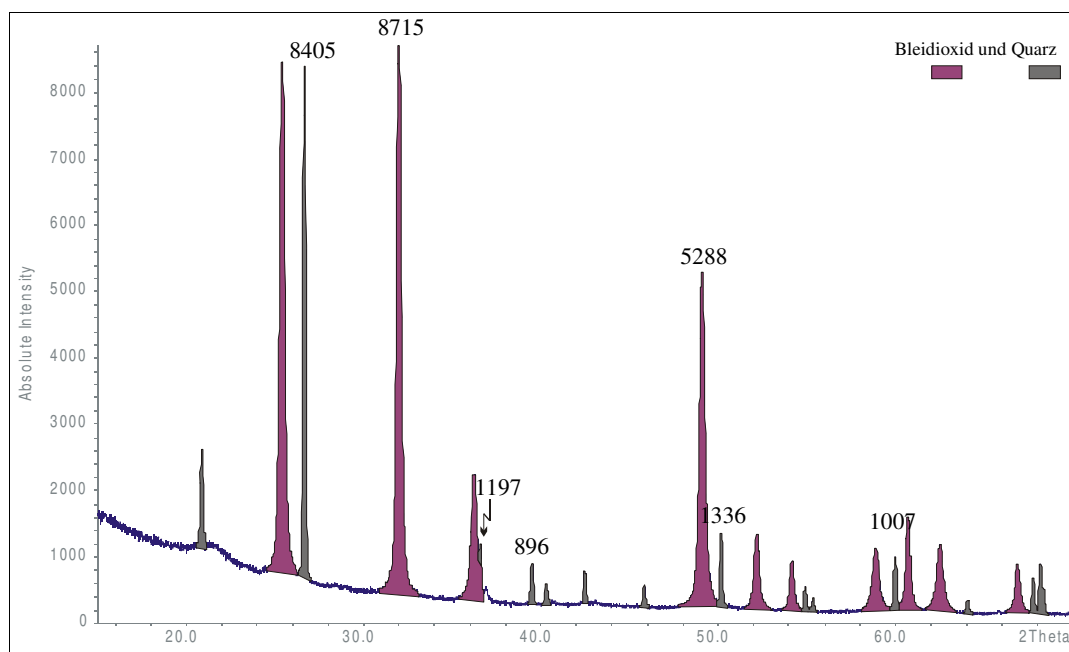
Grafik 2.2.12. Bleisulfat und Quarz werden zu gleichen Massenanteilen vermischt und gemessen. Da Bleisulfat eine große Anzahl an Reflexen liefert, kommt es zu mehreren Überlappungen mit Quarz-peaks, dargestellt mit einem gezackten Pfeil.

Werden Normierungssubstanzen mit wenigen intensiven Reflexen eingesetzt, dann muß bei Spezies mit niedriger Symmetrie, wie z. B. Bleisulfat, vorher geklärt werden, ob überhaupt ungestörte Bezugsspeaks vorliegen. Wie in Grafik 2.2.12 zu sehen, kommt es bei der Messung zu einer großen Anzahl an Störungen.

Tabelle 2.2.16. Aus der Grafik 2.2.12 werden die Normierungsfaktoren für Bleisulfat mit Quarz berechnet. Bei den rot dargestellten Werten kommt es bei der Messung zu Überschneidungen von zwei Reflexen.

| Faktoren | PbSO ₄ bei 29,68° | PbSO ₄ bei 43,78° |
|--|------------------------------|------------------------------|
| $f_{\text{PbSO}_4, \theta_{\text{Quarz}}}$ | 2Theta | 2Theta |
| Quarz bei 26,64° 2Theta | 0,489 | 0,4337 |
| Quarz bei 50,16° 2Theta | 3,772 | 3,342 |
| Quarz bei 59,97° 2Theta | 4,834 | 4,283 |
| Quarz bei 39,48° 2Theta | 3,483 | 3,086 |
| Quarz bei 36,55° 2Theta | 6,544 | 5,799 |

Normierung von Bleidioxid und Quarz



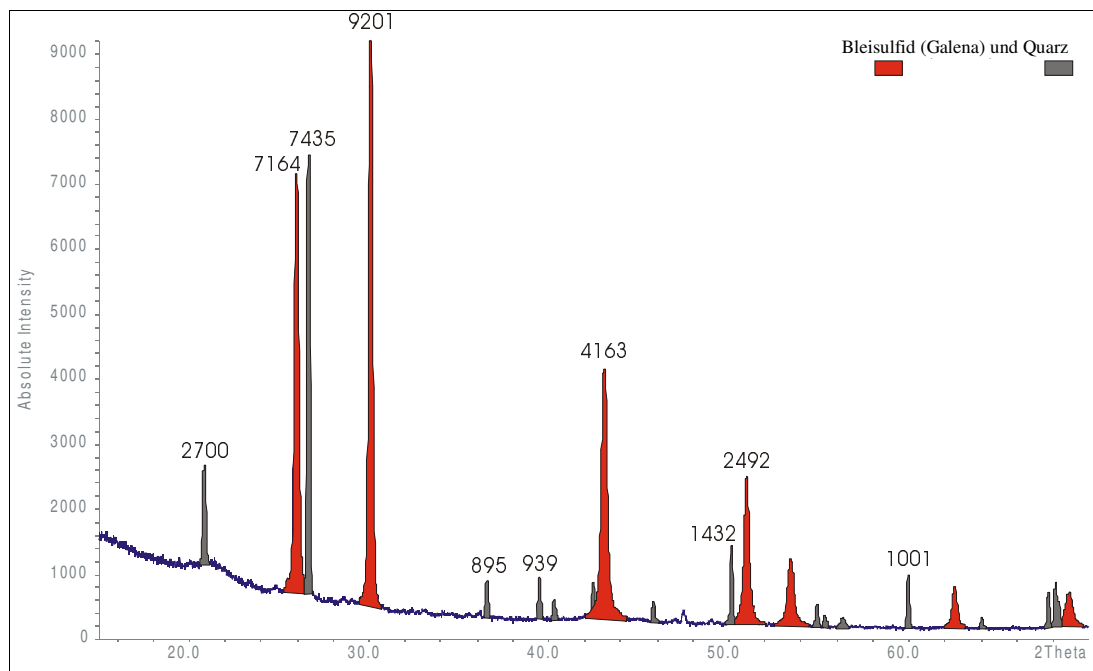
Grafik 2.2.13. Gemessen wurde eine 1:1 Mischung aus Bleidioxid und Quarz. Der gezackte Pfeil stellt eine Störung des Peaks durch einen intensiveren dar.

Da es bei der späteren Auswertung der Probe aus alten Autobatterien zu Störungen der beiden intensivsten Reflexe kommt, wird an dieser Stelle der intensivste und der drittstärkste Peak ausgewertet.

Tabelle 2.2.17. Der Quotient aus den entsprechenden Reflexen aus Grafik 2.2.13 für Bleisulfat – Quarz ist dargestellt. Rot sind die Faktoren dargestellt, bei denen in der Messung die für die Berechnung relevanten Reflexe gestört werden.

| Faktoren $f_{\theta_{\text{PbO}_2}, \theta_{\text{Quarz}}}$ | PbO_2 bei $32,00^\circ$ 2Theta | PbO_2 bei $49,0^\circ$ 2Theta |
|--|--|---|
| Quarz bei $26,64^\circ$ 2Theta | 1,037 | 0,629 |
| Quarz bei $50,16^\circ$ 2Theta | 6,523 | 3,958 |
| Quarz bei $59,97^\circ$ 2Theta | 8,654 | 5,251 |
| Quarz bei $39,48^\circ$ 2Theta | 9,727 | 5,902 |
| Quarz bei $36,55^\circ$ 2Theta | 7,281 | 4,418 |

Normierung von Bleisulfid und Quarz



Grafik 2.2.2. Normierung von Bleisulfid (Galena) mit Quarz. Eine Mischung im Verhältnis 1:1 beider Spezies wird mit dem Pulverdiffraktometer gemessen und die Intensitäten der einzelnen Peaks in Counts bestimmt (Werte an den Peaks). Durchgeführt wird die Messung von 15 bis 70° 2Theta bei $0,5^\circ$ 2Theta Schrittweite und 120 Sekunden Meßzeit pro Schritt.

Analog dem gelben Bleioxid wird auch beim Bleisulfid die Grafik 2.2.2 zur besseren Übersicht noch einmal abgebildet. Es kommt beim Quarz im Gegensatz zum Korund zu keinen Störungen, auch die relativ nahe beieinander liegenden Reflexe bei $25,9^\circ$ 2Theta lassen sich noch gut auswerten.

Tabelle 2.2.1. Angegeben sind die Faktoren $f_{\text{PbS}(p),\text{Quarz}(pn)}$ die aus den in Grafik 2.2.2 erhaltenen Intensitäten nach Gleichung 3.2.2 berechnet werden. Die Quarz-Reflexe nehmen in der Stärke von oben nach unten ab.

| Faktoren | PbS bei 30,00° | PbS bei 25,97° |
|-------------------------------------|----------------|----------------|
| $f_{\text{PbS},\theta\text{Quarz}}$ | 2Theta | 2Theta |
| Quarz bei 26,64° 2Theta | 1,238 | 0,964 |
| Quarz bei 50,16° 2Theta | 6,425 | 5,003 |
| Quarz bei 59,97° 2Theta | 9,192 | 7,157 |
| Quarz bei 39,48° 2Theta | 9,799 | 7,629 |
| Quarz bei 36,55° 2Theta | 10,280 | 8,004 |

Zusammenfassung der Normierung der Spezies mit Quarz

Hexagonales Quarz zeigt bei Untersuchungen mit der Röntgen-Pulver-Diffraktometrie die gleiche Bandbreite der Auswahlmöglichkeiten an Bezugsreflexen wie Korund. Genau wie bei diesem werden nur die ersten fünf ausgewertet. Berechnungen von gemessenen Probegemischen werden in den folgenden Kapiteln stets bezogen auf beide Referenzsubstanzen vorgenommen. In der folgenden Tabelle werden die intensivsten Reflexe der Spezies mit den fünf Bezugspeaks des Quarzes dargestellt.

Tabelle 2.2.18. Zusammenfassung der Normierungsfaktoren der intensivsten Reflexe der sechs Bleispezies und den fünf Quarzpeaks. Rot sind die Faktoren dargestellt, bei denen es zu Überschneidungen kommt.

| Faktoren | Quarz | Quarz | Quarz | Quarz | Quarz |
|-------------------------------------|--------------|--------|--------------|--------------|--------------|
| $f_{s(p),\text{Quarz}(pn)}$ | 26,64° | 50,16° | 59,97° | 39,48° | 36,55° |
| | 2Theta | 2Theta | 2Theta | 2Theta | 2Theta |
| Pb _{met.} : 31,27°2Theta | 0,943 | 6,434 | 9,478 | 10,102 | 9,071 |
| PbO _{gelb.} : 29,11°2Theta | 0,597 | 3,740 | 4,476 | 5,290 | 5,990 |
| PbO _{rot.} : 28,64°2Theta | 0,672 | 4,733 | 4,884 | 6,105 | 5,901 |
| PbSO _{4.} : 29,65°2Theta | 0,489 | 3,772 | 4,834 | 3,483 | 6,544 |
| PbO _{2.} : 31,94°2Theta | 1,037 | 6,523 | 8,654 | 9,727 | 7,281 |
| PbS: 30,16°2Theta | 1,238 | 6,425 | 9,192 | 9,799 | 10,280 |

Zur besseren Übersicht werden die Normierungsfaktoren der intensivsten Reflexe der sechs Bleispezies mit den drei intensivsten Reflexen von Korund bzw. Quarz in einer Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 2.2.19. Zusammenfassung der Normierungsfaktoren der intensivsten Reflexe der sechs Bleispezies mit den drei intensivsten Reflexen von Korund bzw. Quarz. Rot sind die Faktoren dargestellt, bei denen es zu Überschneidungen kommt.

| Faktoren | Korund | Korund | Korund | Quarz | Quarz | Quarz |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $f_{\theta_i, \theta_{\text{Korund}}}$ | 43,41° | 35,16° | 57,53° | 26,64° | 50,16° | 59,97° |
| | 2Theta | 2Theta | 2Theta | 2Theta | 2Theta | 2Theta |
| Pb _{met.} : 31,27°2Theta | 6,824 | 7,316 | 8,380 | 0,943 | 6,434 | 9,478 |
| PbO _{gelb.} : 29,11°2Theta | 3,862 | 4,438 | 4,524 | 0,597 | 3,740 | 4,476 |
| PbO _{rot.} : 28,64°2Theta | 4,676 | 5,066 | 5,900 | 0,672 | 4,733 | 4,884 |
| PbSO ₄ : 29,65°2Theta | 3,409 | 4,828 | 5,079 | 0,489 | 3,772 | 4,834 |
| PbO ₂ : 31,94°2Theta | 6,416 | 7,835 | 9,014 | 1,037 | 6,523 | 8,654 |
| PbS: 30,16°2Theta | 5,142 | 7,817 | 8,648 | 1,238 | 6,425 | 9,192 |

Bei beiden Normierungssubstanzen gibt es mindestens einen Reflex, der keinerlei Störung durch die sechs Bleispezies unterliegt. Das hat den Vorteil, daß ohne Vorkenntnis auf die Zusammensetzung der Probe einer dieser Reflexe als Bezugspeak festgelegt werden kann. Der Vorteil der Normierung mit zwei Substanzen liegt bei den vielen Alternativen an Bezugsreflexen, die zur Verfügung stehen. Sollte einmal der Fall auftreten, daß beim Quarz oder Korund alle Reflexe durch Überlagerung gestört sind, dann steht immer noch die zweite Substanz zur Verfügung.

2.2.5 Fehlerrechnung

Das Ziel einer quantitativen Analyse ist es, Informationen zu liefern über die mengenmäßige Zusammensetzung des untersuchten Materials. Um das erhaltene Analysenresultat vor einer Über- oder Unterbewertung zu schützen, muß der zugehörige Fehler angegeben werden. Zur Charakterisierung des aufgetretenen Fehlers wird ein Vertrauensintervall aufgestellt [7]. Der Analytiker kann seine Aussagen im allgemeinen nur auf eine sehr begrenzte Anzahl von Resultaten aufbauen. Zur Berechnung des Vertrauensintervalls greift er deshalb anstelle der Gauß-Verteilung, die nur für eine sehr große Zahl von Meßwerten gilt, auf die allgemeiner anwendbare t-Verteilung zurück.

$$x_{\text{ges}} = x_{\text{gef.}} \pm \Delta x \text{ (Streubereich)} \quad (\text{Gleichung 2.2.9})$$

$$\Delta x = s * t (P, f) \quad (\text{Gleichung 2.2.10})$$

Man gibt den Mittelwert dann in der Form an:

$$\bar{x} \pm \frac{t(P, f)s}{\sqrt{M}} = \bar{x} \pm \Delta \bar{x} \text{ (Vertrauensbereich)} \quad (\text{Gleichung 2.2.11})$$

f: Zahl der Freiheitsgrade

M : Zahl der Parallelbestimmungen

Dabei ist die zugrunde gelegte Wahrscheinlichkeit P ausdrücklich zu benennen. Die benötigten Werte t(P, f) können einer Tabelle entnommen werden.

Tabelle 2.2.19. Student'sche Faktoren zur Bestimmung des Vertrauensintervalls [7].

| f | P=0,5 | 0,75 | 0,9 | 0,95 | 0,98 | 0,99 |
|---------|-------|------|------|------|-------|------|
| 1 | 1 | 2,41 | 6,31 | 12,7 | 31,82 | 63,7 |
| 2 | 0,82 | 1,6 | 2,92 | 4,3 | 6,97 | 9,92 |
| 3 | 0,77 | 1,42 | 2,35 | 3,18 | 4,54 | 5,84 |
| 4 | 0,74 | 1,34 | 2,13 | 2,78 | 3,75 | 4,6 |
| 5 | 0,73 | 1,3 | 2,01 | 2,57 | 3,37 | 4,01 |
| 6 | 0,72 | 1,27 | 1,94 | 2,45 | 3,14 | 3,75 |
| 7 | 0,71 | 1,25 | 1,89 | 2,36 | 3 | 3,5 |
| 8 | 0,71 | 1,24 | 1,86 | 2,31 | 2,9 | 3,36 |
| 9 | 0,7 | 1,23 | 1,83 | 2,26 | 2,82 | 3,25 |
| 10 | 0,7 | 1,22 | 1,81 | 2,23 | 2,76 | 3,17 |
| unendl. | 0,67 | 1,15 | 1,64 | 1,96 | 2,33 | 2,58 |

Die Fehlerbereiche der Aufnahmen mittels Röntgen-Pulver-Diffraktometrie werden nach Gleichung 2.2.11 aus der Standardabweichung einer Dreifachbestimmung der betreffenden Probe mit $P = 95 \%$ iger Sicherheit ermittelt. Für die Berechnung des Vertrauensintervalls gilt dann für $P = 95 \%$ und $F = 2$:

$$\bar{x} \pm \frac{4,3 * s}{\sqrt{M}} = \bar{x} \pm \Delta \bar{x} \quad (\text{Gleichung 2.2.12})$$

2.2.6 Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze ist der kleinste Meßwert, der mit der Sicherheit P ein vom Blindwert unterscheidbares Signal darstellt [7]. Registrierende Analysenverfahren liefern einen Untergrund y_0 mit einem Rauschband der Breite R . Ein Analysensignal gilt nach Doerffel [7] dann als nachgewiesen, wenn es aus diesem Rauschband um den Betrag R herausragt. Mit der häufig benutzten Näherung $R \approx 5 \sigma$ wird das Kriterium für den Signalnachweis erhalten.

$$y_{\min} - y_0 = R = 5 \sigma \quad (\text{Gleichung 2.2.13})$$

Das entspricht einer Sicherheit von $P = 0,9998$ [7].

Mit dem Röntgen-Pulver-Diffraktometer werden Leerwertmessungen durchgeführt. Bei dieser Leerwertmessung und auch bei fast allen in Kapitel 2 und 3 dargestellten Messungen kann eine Schwankung des Untergrundes mit ± 60 counts/sek abgeschätzt werden. Nach der Gleichung 2.2.13 kann allgemein gesagt werden, daß ein Signal dann nachgewiesen ist, wenn es über 300 counts/sek liegt. Je nach der Güte der Probe und der Präparation liegt bei den Meßbedingungen mit $0,5^\circ$ 2Theta Schrittweite und 120 Sekunden Meßzeit pro Schritt die Nachweisgrenzen für die sechs Bleispezies im Bereich von 2 bis 5 %.

2.3 Überprüfung der Leistungsfähigkeit der quantitativen Bestimmung von Gemischen aus maximal fünf Bleispezies

Für die Problemstellung der Bleispeziesierung in Hüttenprodukten stehen noch keine zertifizierten Referenzmaterialien zur Verfügung und werden auch langfristig aufgrund der speziellen Fragestellung nicht zur Verfügung stehen. Um dennoch Aussagen über die Leistungsfähigkeit des Verfahrens machen zu können, werden Kontrollproben bekannter qualitativer und quantitativer Zusammensetzung hergestellt und analysiert. Die dazu benötigten Bleispezies sind aus dem Chemikalienfachhandel bezogen worden. Eingesetzt werden von der Firma Riedel-de Haën bezogenes elementares Blei (Art-Nr. 31133), Bleidioxid (Art-Nr. 11527), gelbes Bleioxid (Art-Nr. 31138) und Bleisulfat (Art-Nr. 11531) und von der Firma Fluka Bleisulfid (Art-Nr. 15366). Die gleichen Substanzen werden auch schon bei der Normierung verwendet.

2.3.1. Bestimmung der Zusammensetzung binärer modellierter Proben

Die Messungen von binären Gemischen der zu erwartenden Bleispezies liefern gute Möglichkeiten, um die Leistungsfähigkeit der Bestimmung des Massenanteils mit der Röntgen-Pulver-Diffraktometrie zu überprüfen.

Gemessen und ausgewertet werden die zehn Kombinationsmöglichkeiten der oben angegebenen Bleispezies. Das elementare Blei, als Granulat geliefert, wird in flüssigem Stickstoff gemahlen, unter Argon auf eine Korngröße unter 25 µm gesiebt und unter Schutzgas gelagert. Alle anderen Proben liegen als Pulver vor und können ohne große Probleme auf eine Partikelgröße unter 25 µm gesiebt werden. Auf einer Analysenwaage werden in einem Mörser ca. 50 mg jeder Spezies direkt eingewogen und homogen vermischt. Nach gleichmäßigem Verteilen von ca. 20 mg des Probengemisches auf einen Probenträger wird mit dem Pulverdiffraktometer in einem Winkelbereich von 15 bis 70° 2Theta, Schrittweite 0,5° 2Theta und Meßzeit pro Schritt von 120 Sekunden das Beugungsbild aufgenommen.

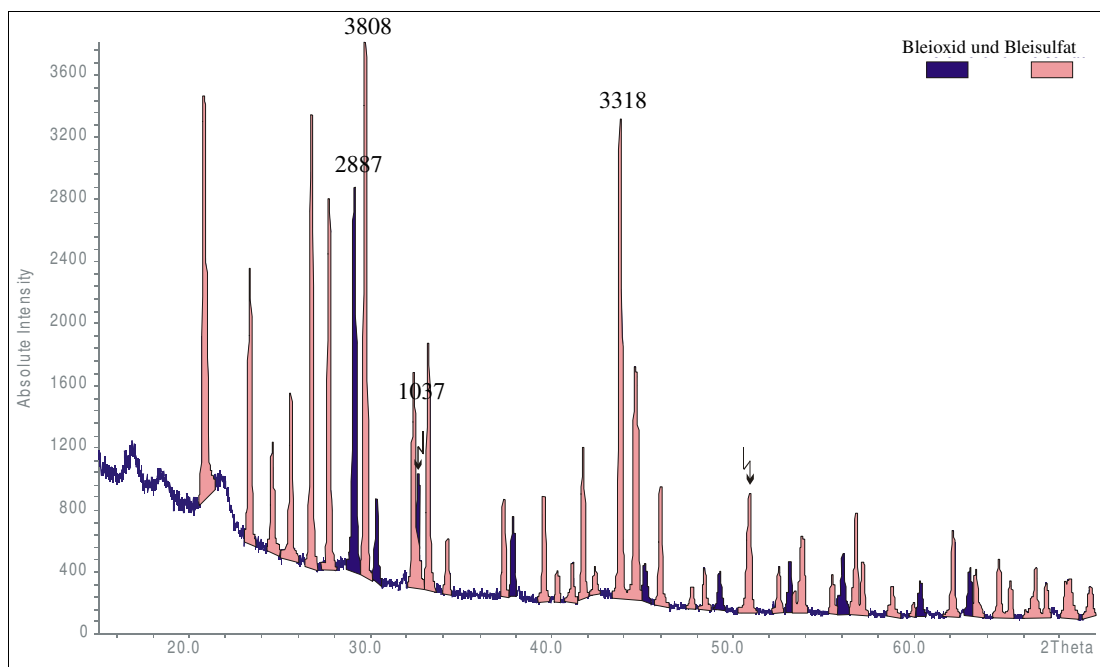
Die erhaltenen Intensitäten werden mit dem Normierungsfaktoren von Quarz (Tabelle 2.2.18) und Korund (Tabelle 2.2.13) nach Gleichung 2.2.4 korrigiert.

$$I_{\theta_i, \theta_N}^{\text{norm}} = \frac{I_{\theta_i}}{f_{\theta_i, \theta_N}} \quad (\text{Gleichung 2.2.4})$$

Aus der berechneten korrigierten Intensität $I_{\theta_i, \theta_N}^{\text{norm}}$ wird der Massenanteil der Spezies i bestimmt:

$$W_i = \frac{I_{\theta_i, \theta_N}^{\text{norm}}}{\sum_{j=1}^n I_{\theta_j, \theta_N}^{\text{norm}}} \quad (\text{Gleichung 2.2.5})$$

Stellvertretend für die neun anderen binären Proben wird die Gehaltsbestimmung von gelbem Bleioxid und Bleisulfat genauer behandelt. Die Durchführung ist analog der von Bleioxid und Bleisulfid in Abschnitt 2.2.1.



Grafik 2.3.1. Ein modelliertes Gemisch aus Bleioxid und Bleisulfat, mit der Zusammensetzung 43 Massen-% Bleioxid und Massen-57 % Bleisulfat, wird mit dem Pulver-Diffraktometer gemessen. An den einzelnen Reflexen sind die Intensitäten in Counts angegeben. Überschneidungen von Reflexen sind durch einen gezackten Pfeil gekennzeichnet.

Die intensivsten Reflexe von gelbem Bleioxid ($29,1^\circ$ 2Theta) und Bleisulfat ($29,7^\circ$ 2Theta) unterliegen keinen Störungen und können ausgewertet werden.

Tabelle 2.3.1. Berechnung des Massenanteils einer modellierten Probe aus 43 Massen-% Bleioxid (Massicot) und 57 Massen-% Bleisulfat (Anglesit). Es werden die Ergebnisse bezogen auf die drei intensivsten Quarz- und Korundreflexe angegeben. Störungen treten beim Bleisulfat mit den Bezugsreflexen von Quarz bei $26,6^\circ$ 2Theta und Korund bei $43,4^\circ$ 2Theta auf (\Rightarrow rot gekennzeichnet).

| gemessene Intensität $I_{29,1\text{PbO}}$; $I_{29,7\text{PbSO}_4}$ (counts) | $f_{29,1\text{PbO}\theta\text{N}}$; $f_{29,7\text{PbSO}_4\theta\text{N}}$ | korrigierte Intensität $I_{29,1\text{PbO}\theta\text{N}}^{\text{norm}}$; $I_{29,7\text{PbSO}_4\theta\text{N}}^{\text{norm}}$ (counts) | berechneter Massenanteil PbO;PbSO ₄ [Massen-%] | Abweichung vom Soll- wert [Relativ-%] |
|--|---|--|--|--|
| 2887;3808 | 0,597; 0,489 Quarz ^[26,64] | 4836; 7787 | 38;62 | 13 |
| 2887;3808 | 3,740;3,772 Quarz ^[50,16] | 772;1010 | 43;57 | 0 |
| 2887;3 808 | 4,476;4,834 Quarz ^[59,97] | 645;788 | 45;55 | 4 |
| 2887;3808 | 3,862; 3,409 Korund ^[43,41] | 748; 1117 | 40;60 | 7 |
| 2887;3808 | 4,438;4,828 Korund ^[35,16] | 651;789 | 45;55 | 4 |
| 2887;3808 | 4,524;5,079 Korund ^[57,53] | 638;750 | 46;54 | 6 |

Die eingesetzten Faktoren von Quarz bei $26,6^\circ$ 2Theta und Korund bei $43,4^\circ$ 2Theta unterliegen einer Störung des Quarz- bzw. Korundreflexes durch Bleisulfat. Die Abweichungen vom Sollwert liegen höher als bei den anderen Berechnungen. Die anderen Ergebnisse stimmen mit dem Sollwert gut bis sehr gut überein.

Übersicht der Ergebnisse der Bestimmung des Massenanteils von binären Proben.

Es soll eine Übersicht über alle zehn binären Probengemische gegeben werden. Ca. 50 mg jeder entsprechenden Spezies werden in einem Mörser, bei elementarem Blei unter Schutzgas, homogenisiert und auf einen Probenträger aufgebracht. Gemessen wird von 15 bis 70° 2Theta mit einer Schrittweite von 0,5° 2Theta und 120 Sekunden Meßzeit pro Schritt.

Tabelle 2.3.2. Aus den einzelnen Pulveraufnahmen der binären Gemische wird deren Massenverhältnis berechnet. Die höhergestellte Zahl beim Ergebnis gibt den Quarz- oder Korundreflex an, der als Bezug verwendet wird.

| Spezies | Sollwert [Mas- sen-%] | Reflex-Position [2Theta] | gemessene Intensität $I_{\theta_i}; I_{\theta_i}$ (counts) | Ergebnis [Massen-%] bezogen auf Quarz ^[2Theta] | Abweichung vom Sollwert [Relativ-%] | Ergebnis [Massen-%] bezogen auf Korund ^[2Theta] | Abweichung vom Soll- wert [Relativ-%] |
|-------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---|--|---|---|--|
| Pb;PbO | 44;56 | 31,2;29,0 | 1125;985 | 42;58 ^[26,64] | 5 | 40;60 ^[43,14] | 10 |
| Pb;PbO ₂ | 51;49 | 31,2;31,9 | 2557;2583 | 52;48 ^[26,64] | 2 | 48;52 ^[43,41] | 6 |
| Pb;PbSO ₄ | 51;49 | 31,2;29,7 | 4316;3140 | 45;55 ^[50,16] | 12 | 48;52 ^[35,16] | 6 |
| Pb;PbS | 45;55 | 31,2;30,0 | 3899;5650 | 47;53 ^[26,64] | 4 | 42;58 ^[35,16] | 7 |
| PbO;PbO ₂ | 50;50 | 29,0;31,9 | 3257;5988 | 49;51 ^[26,64] | 2 | 47;53 ^[43,41] | 6 |
| PbO;PbSO ₄ | 43;57 | 29,0;29,7 | 2887;3808 | 43;57 ^[50,16] | 0 | 45;55 ^[35,16] | 4 |
| PbO;PbS | 51;49 | 29,0;30,0 | 4696;8867 | 52;48 ^[26,64] | 2 | 48;52 ^[35,16] | 6 |
| PbO ₂ ;PbSO ₄ | 51;49 | 31,9;29,7 | 4110;2558 | 48;52 ^[50,16] | 6 | 50;50 ^[35,16] | 2 |
| PbO ₂ ;PbS | 55;45 | 31,9;30,0 | 1945;1814 | 56;44 ^[26,64] | 2 | 52;48 ^[35,16] | 6 |
| PbSO ₄ ;PbS | 52;48 | 30,0;29,7 | 3387;1911 | 51;49 ^[50,16] | 2 | 52;48 ^[35,16] | 0 |

Die Messung von binären modellierten Proben der Bleispezies liefert sehr gute Ergebnisse. Dabei ist es unerheblich, ob mit Korund oder Quarz normiert wird.

Um zu zeigen, daß die Quantifizierung von binären Gemischen nicht nur für die Zusammensetzung 50:50 gilt, sondern sich über den gesamten Meßbereich linear erstreckt, werden ebenfalls Proben anderer Massenzusammensetzung am Beispiel des Gemisches Bleioxid_{gelb} und Bleisulfid gemessen und deren Gehalt berechnet.

Tabelle 2.3.3. Überprüfung der Linearität der quantitativen Bestimmungen mittels Beugungsaufnahmen am Beispiel von Bleioxid_{gelb} und Bleisulfid.

| Spezies | Sollwert [%] | gemessene Intensität $I_{30,0\text{PbS}}$; $I_{29,0\text{PbO}}$ (counts) | $f_{30,0\text{PbS}\theta\text{Quarz}}^{\text{norm}}$ oder $f_{29,0\text{PbO}\theta\text{Quarz}}^{\text{norm}}$ | korrigierte Intensität $I_{30,0\text{PbS},\theta\text{Quarz}}$; $I_{29,0\text{PbO},\theta\text{Quarz}}$ (counts) | berechneter Massenanteil PbS;PbO [Massen-%] | Abweichung vom Sollwert [Relativ-%] |
|---------|--------------|--|--|--|---|--|
| PbS/PbO | 12;88 | 609;2690 | 1,238;0,597 Quarz ^(26,6°2Theta) | 492;4506 | 10;90 | 4 |
| PbS/PbO | 25;75 | 1534;2400 | 1,238;0,597 Quarz ^(26,6°2Theta) | 1239;4020 | 24;76 | 2 |
| PbS/PbO | 49;51 | 8866;4691 | 1,238;0,597 Quarz ^(26,6°2Theta) | 7162;7858 | 48;52 | 2 |
| PbS/PbO | 76;24 | 5530;957 | 1,238;0,597 Quarz ^(26,6°2Theta) | 4467;1603 | 74;26 | 4 |
| PbS/PbO | 91;9 | 6971;333 | 1,238;0,597 Quarz ^(26,6°2Theta) | 5631;557 | 91;9 | 0 |

Auch bei wechselnden Anteilen der einzelnen Komponenten werden gute Ergebnisse erhalten. Der lineare Bereich zieht sich über den gesamten Meßbereich

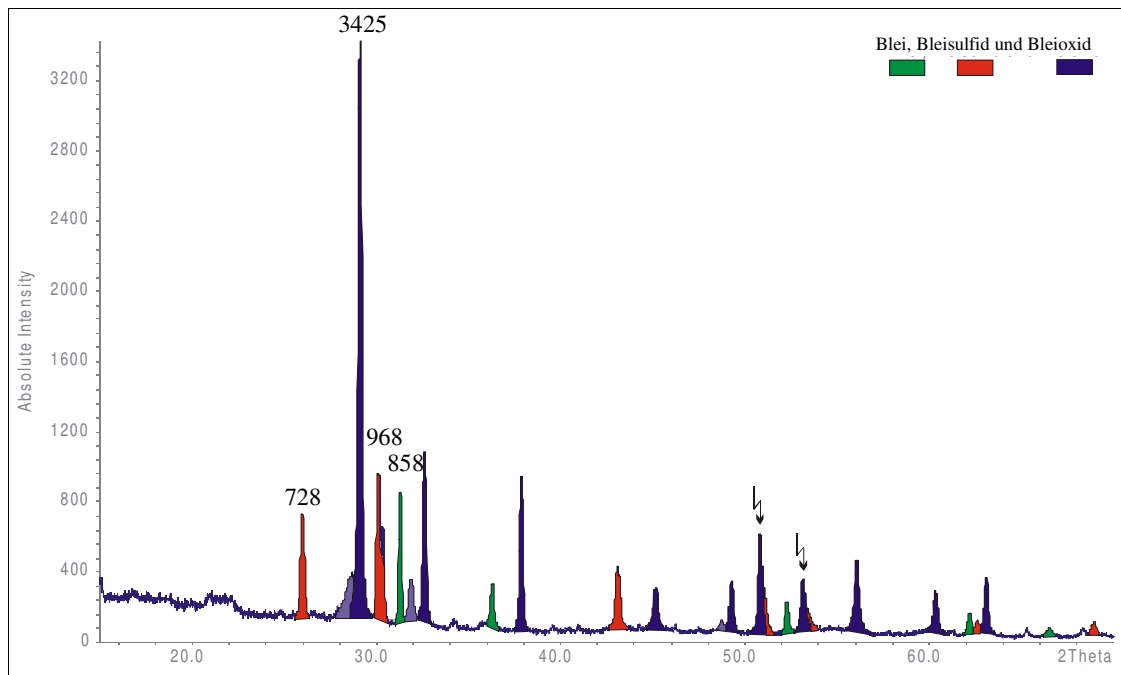
2.3.2 Quantifizierung von Mehrkomponentensystemen

Die in chemischen Laboratorien anfallenden Proben bestehen meist aus weitaus mehr Komponenten. Ob sich die guten Ergebnisse der quantitativen Messungen von binären Gemischen auch auf komplexere Proben übertragen läßt, wird in diesem Kapitel untersucht.

Blei, Bleioxid und Bleisulfid

Die erste modellierte Probe aus Bleioxid, Bleisulfid und elementarem Blei entspricht der Schlacke aus dem Hochofen, die als Zwischenprodukt nach dem oxidativen Schritt

abgestochen wird. Im Endprodukt des oxidativen Schrittes sollte idealerweise als einzige Bleispezies das Oxid vorliegen. Dementsprechend wird auch in der Probe das Oxid im Überschuß zu den anderen Spezies vorgelegt. Die drei Substanzen werden im Mörser unter Argon homogen vermischt, auf den Probeträger aufgetragen und von 15 bis 70° 2Theta mit einer Schrittweite von 0,5° 2Theta 120 Sekunden pro Schritt gemessen.



Grafik 2.3.2. Pulveraufnahme eines ternären Gemisches aus 11 Massen-% elementarem Blei, 11 Massen-% Bleisulfid und 78 Massen-% Bleioxid. An den einzelnen Reflexen sind die Intensitäten in Counts angegeben und die gezackten Pfeile deuten auf Peaküberlagerungen hin.

Die Berechnungen werden getrennt mit den Faktoren für Quarz und Korund durchgeführt.

Tabelle 2.3.4. Berechnung des Massenanteils des ternären Gemisches aus elementarem Blei, Bleisulfid und Bleioxid mit Quarz als Normierungssubstanz. Die Faktoren werden der Tabelle 2.2.18 entnommen. Die Standardabweichung wird durch eine Dreifachbestimmung ermittelt, der Vertrauensbereich nach Gleichung 2.2.12.

| Spezies $X^{[2\ \text{Theta}]}$ | gemessene Intensität I_{θ_i} (counts) | $f_{\theta_i,26,6\text{Quarz}}$ | korrigierte Intensitäten $I_{\theta_i,26,6\text{Quarz}}^{\text{norm}}$ [Counts] | Berechnete Zusammen- setzung [Massen-%] | Vertrauens- bereich mit $P =$ $0,95, f = 2$ [Massen-%] | Ist-Wert [Massen-%] |
|------------------------------------|---|---------------------------------|--|--|--|------------------------|
| Pb ^[31,2] | 858 | 0,943 | 910 | $12,5 \pm 0,5$ | 1,5 | 11 |
| PbO ^[29] | 3425 | 0,597 | 5737 | $77 \pm 1,5$ | 4,6 | 78 |
| PbS ^[29] | 968 | 1,238 | 782 | $10,5 \pm 0,4$ | 1,2 | 11 |

Tabelle 2.3.5. Die Pulveraufnahme aus Grafik 2.3.2 wird unter Zuhilfenahme der Normierungsfaktoren des Korundes aus der Tabelle 2.2.13 ausgewertet. Die Standardabweichung wird durch eine Dreifachbestimmung ermittelt, der Vertrauensbereich nach Gleichung 2.2.12.

| Spezies $X^{[2\ \text{Theta}]}$ | gemessene Intensität I_{θ_i} (counts) | $f_{\theta_i,35,2\text{Korund}}$ | korrigierte Intensitäten $I_{\theta_i,35,2\text{Korund}}^{\text{norm}}$ [Counts] | Berechnete Zusammen- setzung [Massen-%] | Vertrauens- bereich mit $P =$ $0,95, f = 2$ [Massen-%] | Ist-Wert [Massen-%] |
|------------------------------------|---|----------------------------------|---|--|--|------------------------|
| Pb ^[31,2] | 858 | 7,316 | 117 | $12 \pm 0,5$ | 1,5 | 11 |
| PbO ^[29] | 3425 | 4,438 | 772 | $76 \pm 1,7$ | 5,2 | 78 |
| PbS ^[29] | 968 | 7,817 | 124 | $12 \pm 0,6$ | 1,8 | 11 |

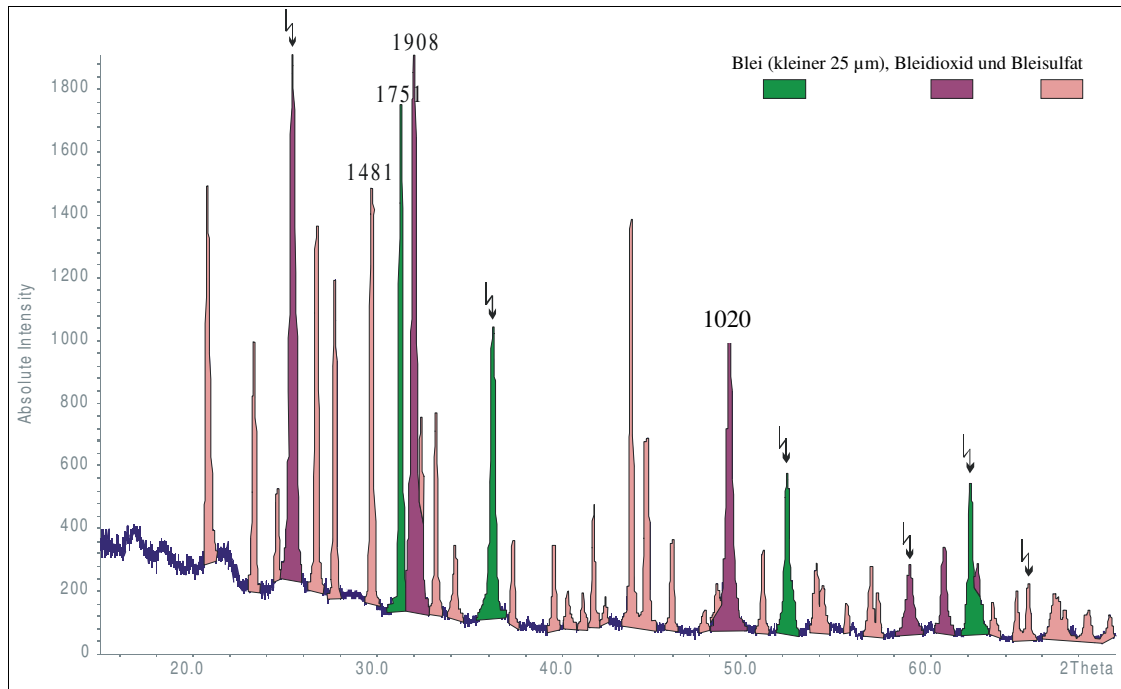
Die Auswertung der Messung eines ternären Gemisches liefert genau wie die Messungen binärer Proben sehr gute Ergebnisse. Auch der große Überschuß an Bleioxid bereitet keine Schwierigkeiten, da durch die Pulveraufnahme schlanke Peaks erhalten werden und sich neben diesen auch kleine Reflexe noch gut auswerten lassen. Mit einer Wahrscheinlichkeit von $P = 95\ %$ und $f = 2$ wird nach Gleichung 2.2.12 das Vertrauensintervall berechnet und in Spalte sechs aufgeführt. Als Endergebnis wird der Mittelwert der Ergebnisse von Korund und Quarz als Normierungssubstanz angegeben.

| | |
|------------------|-----------------------|
| Blei, elementar: | $12 \pm 1,5$ Massen-% |
| Bleioxid: | $77 \pm 5,0$ Massen-% |
| Bleisulfid: | $11 \pm 1,4$ Massen-% |

Das gefundene Ergebnis unterscheidet sich für $P = 95\ %$ und zwei Freiheitsgraden nicht signifikant vom Ist-Wert der Bleiverbindungen in der ternären Mischung

Blei, Bleidioxid und Bleisulfat

Als Rohstoff für die Bleiherstellung wird immer mehr Recyclingmaterial eingesetzt. Dieses Material besteht zum größten Teil aus alten Batterien mit der Zusammensetzung elementares Blei, Bleidioxid und Bleisulfat. Eine solche Probe wird simuliert und quantitativ mit dem Röntgen-Pulver-Diffraktometer untersucht.



Grafik 2.3.3. Eine simulierte alte Autobatterie mit 29 Massen-% elementarem Blei, 29 Massen-% Bleidioxid und 42 Massen-% Bleisulfat. Störungen durch Überschneidungen von Reflexen sind mit einem Pfeil gekennzeichnet.

Bei Messungen von Probengemischen mit vielen Reflexen wird die Auswahl des richtigen Reflexes schwieriger. In diesem Fall steht für das elementare Blei ($31,2^\circ$ 2Theta) und Bleidioxid ($49,0^\circ$ 2Theta) nur ein einziger Peak zur Verfügung, der nicht gestört ist.

Tabelle 2.3.6. Aus den Intensitäten der in Grafik 2.3.3 gezeigten Probe aus metallischem Blei, Bleidioxid und Bleisulfat wird mit dem Normierungsfaktor von Quarz bei $50,16^\circ$ 2Theta aus Tabelle 2.2.18 die prozentuale Zusammensetzung berechnet, da der Reflex bei $26,64^\circ$ 2Theta gestört ist. Die Standardabweichung wird durch eine Dreifachbestimmung ermittelt.

| Spezies $X^{[2\text{Theta}]}$ | gemessene Intensität I_{θ_i} (counts) | $f_{\theta_i,50,2\text{Quarz}}$ | korrigierte Intensitäten $I_{\theta_i,50,2\text{Quarz}}^{\text{norm}}$ [Counts] | Berechnete Zusammen- setzung [Massen-%] | Vertrauens- bereich mit $P =$ $0,95, f = 2$ [Massen-%] | Ist-Wert [Massen-%] |
|----------------------------------|---|---------------------------------|--|--|--|------------------------|
| $\text{Pb}^{[31,2]}$ | 1751 | 6,434 | 272 | $28 \pm 0,4$ | 1,2 | 29 |
| $\text{PbO}_2^{[31,9]}$ | 1020 | 3,342 | 305 | $31 \pm 0,9$ | 2,7 | 29 |
| $\text{PbSO}_4^{[29,7]}$ | 1481 | 3,772 | 393 | $40,5 \pm 1,9$ | 5,8 | 42 |

Tabelle 2.3.7. Die Berechnung des Massenanteils einer ternären Mischung von elementarem Blei, Bleidioxid und Bleisulfat wird mit den Meßwerten aus Grafik 2.3.3 und den Normierungsfaktoren des Korundes aus Tabelle 2.2.13 vorgenommen. Die Fehlerbereiche werden durch eine Dreifachbestimmung ermittelt, der Vertrauensbereich durch Gl. 2.2.12.

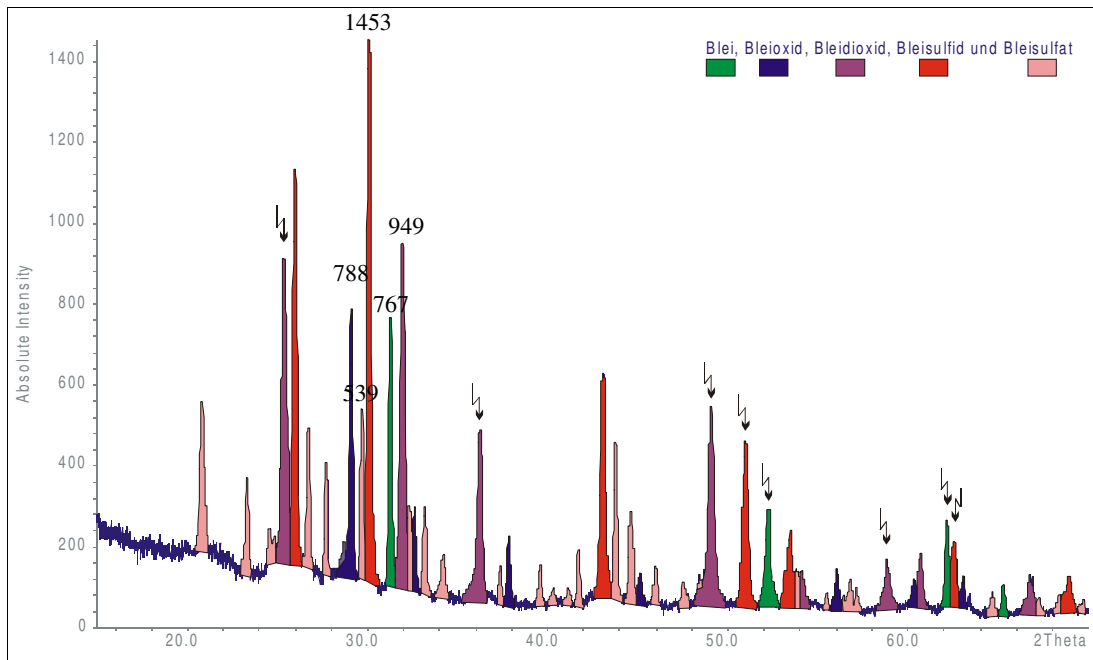
| Spezies $X^{[2\Theta]}$ | gemessene Intensität I_{θ_i} (counts) | $f_{\theta_i,35,2\text{Korund}}$ | korrigierte Intensitäten $I_{\theta_i,35,2\text{Korund}}^{\text{norm}}$ [Counts] | Berechnete Zusammen- setzung [Massen-%] | Vertrauens- bereich mit $P =$ 0,95 , $f = 2$ [Massen-%] | Ist-Wert [Massen-%] |
|-------------------------------------|---|----------------------------------|---|--|--|------------------------|
| Pb ^[31,2] | 1751 | 7,316 | 239 | 31,5 ± 0,9 | 2,7 | 29 |
| PbO ₂ ^[31,9] | 1020 | 4,828 | 211 | 28 ± 0,3 | 0,9 | 29 |
| PbSO ₄ ^[29,7] | 1481 | 4,828 | 307 | 41 ± 1,5 | 6,8 | 42 |

Es werden auch bei der Messung einer modellierten Probe, die dem Recyclingmaterial aus alten Autobatterien ähnelt, die quantitative Zusammensetzung mit sehr guten Ergebnissen ermittelt. Das Vertrauensintervall wird analog der vorherigen Probe berechnet. Auch hier sind keine signifikanten Abweichungen vom Ist-Wert zu erkennen. Der Mittelwert beider Normierungen wird als Ergebnis angegeben.

| | |
|------------------|-------------------|
| Blei, elementar: | 30 ± 2,0 Massen-% |
| Bleidioxid: | 30 ± 1,8 Massen-% |
| Bleisulfat: | 41 ± 6,3 Massen-% |

Blei, Bleioxid, Bleidioxid, Bleisulfid und Bleisulfat

Werden aus Industrieprozessen Proben gezogen, dann sind sie meist aus vielen unterschiedlichen Komponenten aufgebaut. Da auch bei solchen Proben mit der Röntgenpulver-Diffraktometrie gute Ergebnisse erzielt werden müssen, wird eine Messung aller fünf Spezies in einem Durchgang durchgeführt. Die einzelnen Substanzen werden in einem Achatmörser in einer provisorischen Argonbox unter Luftausschluß homogenisiert.



Grafik 2.3.4. Messung einer Probe aus 16,5 Massen-% Blei, 25 Massen-% gelbes Bleioxid, 18 Massen-% Bleidioxid, 15 Massen-% Bleisulfat und 25,5 Massen-% Bleisulfid mit dem Pulver-Diffraktometer. Es kommt zu einer Vielzahl an Reflexen und auch zu Überschneidungen, die mit einem Pfeil gekennzeichnet sind.

Die Berechnungen beziehen sich auf den Quarzreflex bei $50,16^\circ$ 2θ , da nur dieser eine Reflex bei allen fünf Bleispezies eingesetzt werden kann.

Tabelle 2.3.8. Eine modellierte Probe aus allen fünf Spezies wird mit dem Röntgen-Pulver-Diffraktometer gemessen, dargestellt in Grafik 2.3.4. Aus den Intensitäten und der Normierung mit Quarz (Tabelle 2.2.18) werden die Massenanteile berechnet. Die Fehlerbereiche werden durch eine Dreifachbestimmung ermittelt, der Vertrauensbereich durch Gl. 2.2.12.

| Spezies $X^{[2\theta]}$ | gemessene Intensität I_{θ_i} (counts) | $f_{\theta_i,50,2\text{Quarz}}$ | korrigierte Intensitäten $I_{\theta_i,50,2\text{Quarz}}^{\text{norm}}$ [Counts] | Berechnete Zusammen- setzung [Massen-%] | Vertrauens- bereich mit $P =$ $0,95, f = 2$ [Massen-%] | Ist-Wert [Massen-%] |
|----------------------------|---|---------------------------------|--|--|--|------------------------|
| $\text{Pb}^{[31,2]}$ | 767 | 6,434 | 119 | $14 \pm 0,8$ | 2,4 | 16,5 |
| $\text{PbO}^{[29]}$ | 788 | 3,740 | 211 | $25 \pm 0,6$ | 1,8 | 25 |
| $\text{PbO}_2^{[31,9]}$ | 949 | 6,523 | 146 | $17,5 \pm 0,4$ | 1,2 | 18 |
| $\text{PbSO}_4^{[29,7]}$ | 539 | 3,772 | 143 | $17 \pm 0,8$ | 2,4 | 15 |
| $\text{PbS}^{[29]}$ | 1453 | 6,425 | 226 | $26,5 \pm 0,8$ | 2,4 | 25,5 |

Tabelle 2.3.9. Die Probe aller Spezies wird im Gegensatz zu Tabelle 2.3.7 auf Korund (Tabelle 2.2.13) normiert.

| Spezies $X^{[2\ \text{Theta}]}$ | gemessene Intensität I_{θ_i} (counts) | $f_{\theta_i,35,2\text{Korund}}$ | korrigierte Intensitäten $I_{\theta_i,35,2\text{Korund}}^{\text{norm}}$ [Counts] | Berechnete Zusammen- setzung [Massen-%] | Vertrauens- bereich mit $P =$ $0,95, f = 2$ [Massen-%] | Ist-Wert [Massen-%] |
|-------------------------------------|---|----------------------------------|---|--|--|------------------------|
| Pb ^[31,2] | 767 | 7,316 | 105 | $15 \pm 0,7$ | 2,1 | 16,5 |
| PbO ^[29] | 788 | 4,438 | 178 | $25,5 \pm 0,9$ | 2,7 | 25 |
| PbO ₂ ^[31,9] | 949 | 7,835 | 121 | $17 \pm 1,1$ | 3,3 | 18 |
| PbSO ₄ ^[29,7] | 539 | 4,828 | 112 | $16 \pm 0,6$ | 1,8 | 15 |
| PbS ^[29] | 1453 | 7,817 | 186 | $26,5 \pm 0,8$ | 2,4 | 25,5 |

Durch die schmalen Reflexe der Röntgenbeugung lassen sich noch sehr dicht beieinander liegende Peaks gut auswerten. Die Messung der Probe aller fünf Bleispezies und die Berechnung des Massenanteils erzielt sehr gute Ergebnisse.

| | |
|------------------|-------------------------|
| Blei, elementar: | $15 \pm 2,2$ Massen-% |
| Bleioxid: | $25,5 \pm 2,2$ Massen-% |
| Bleidioxid: | $17,5 \pm 2,3$ Massen-% |
| Bleisulfat: | $16,5 \pm 2,1$ Massen-% |
| Bleisulfid: | $26,5 \pm 2,4$ Massen-% |

Genau wie bei den anderen beiden Gemischen wird auch bei einer Probe aus allen fünf Bleispezies ein quantitatives Ergebnis gefunden, das gut mit dem Ist-Wert übereinstimmt, und statistisch von diesem nicht zu unterscheiden ist.

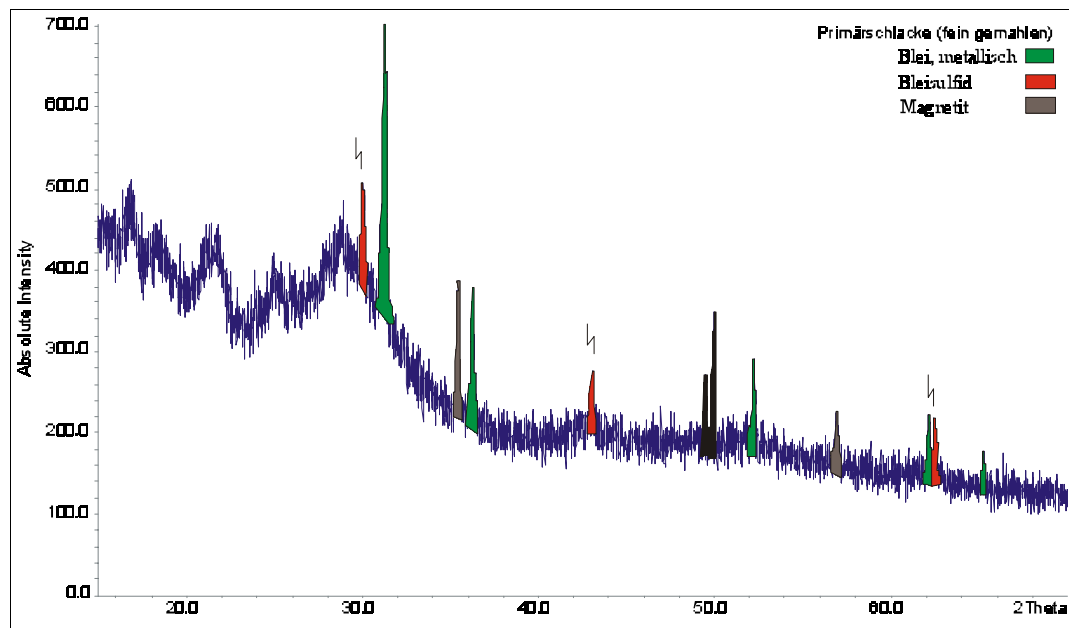
2.3.5 Zusammenfassung

Die Überprüfung der Leistungsfähigkeit des Verfahrens der Quantifizierung von fünf Bleispezies durch die Röntgen-Pulver-Diffraktometrie wurde durchgeführt. Die Messung von modellierten Proben bekannter Zusammensetzung ergab sehr gute Ergebnisse. Dabei spielt es keine Rolle, ob es sich um einfach zusammengesetzte Proben oder komplexere Gemische handelt. Durch Berechnung der Vertrauensbereiche wird festgestellt, daß sich die Ergebnisse nicht signifikant von den Sollwerten unterscheiden.

2.4 Bestimmung des Massenanteils von Bleispezies in Proben der Bleiproduktion

2.4.1 Primärschlacke

Ein Zwischenprodukt der Bleiherstellung, die sogenannte Primärschlacke, soll auf ihre Zusammensetzung untersucht werden. Die Schlacke wird direkt aus dem Hochofen nach dem oxidativen Schritt entnommen, abgekühlt, gemahlen und im Betriebslabor analysiert. Die Meßbedingungen sind die gleichen wie bei der Normierung und den vorherigen Bestimmungen. Es wird ein Bereich von 15 bis 70° 2Theta mit einer Schrittweite von 0,5° 2Theta und einer Meßzeit von 120 Sekunden pro Schritt untersucht.

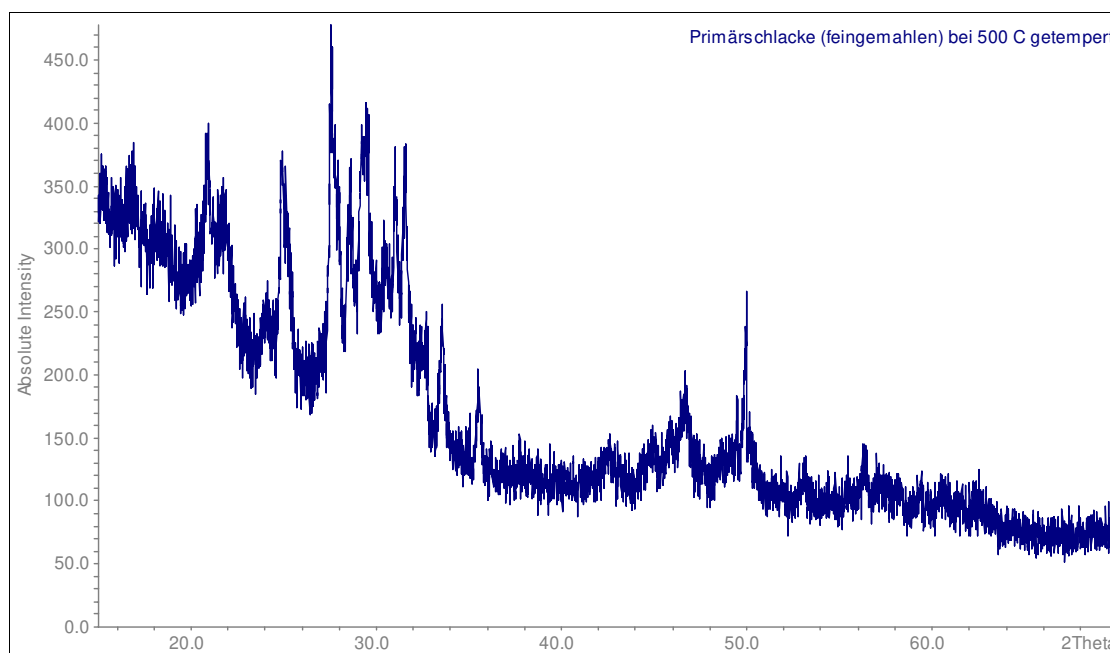


Grafik 2.4.1. Messung einer Rohschlacke (Primärschlacke) nach dem oxidativen Schritt in der Bleiherstellung.

Das Ergebnis der Messung der Probe aus dem Hochofen ist nicht auszuwerten. Nachdem das sulfidische Blei zum Bleioxid oxidiert worden ist, wurde mit einer Schaufel die Probe aus dem glühenden Strom entnommen und mit Wasser abgeschreckt. Die schnell abgekühlte Probe hat keine Zeit zu kristallisieren, und das Bleioxid liegt in einer amorphen Modifikation vor, angedeutet durch den Buckel zwischen 25 und 30° 2Theta. Da sich nur feinkristalline Pulver mit der Röntgen-Pulver-Diffraktometrie qualitativ sowie quantitativ bestimmen lassen, hat der Anwender in diesem Fall keine

Chance auf Quantifizierung. Qualitativ lassen sich bestenfalls elementares und sulfidisches Blei nachweisen, daneben liegt noch Magnetit Fe_3O_4 vor.

Um eine definierte Kristallstruktur des Bleioxides zu erhalten, wird die Probe über dem Umwandlungspunkt des gelben Bleioxides zum roten Bleioxid ($488\text{ }^\circ\text{C}$) bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ im Röhrenofen 72 Stunden erhitzt und langsam abgekühlt.

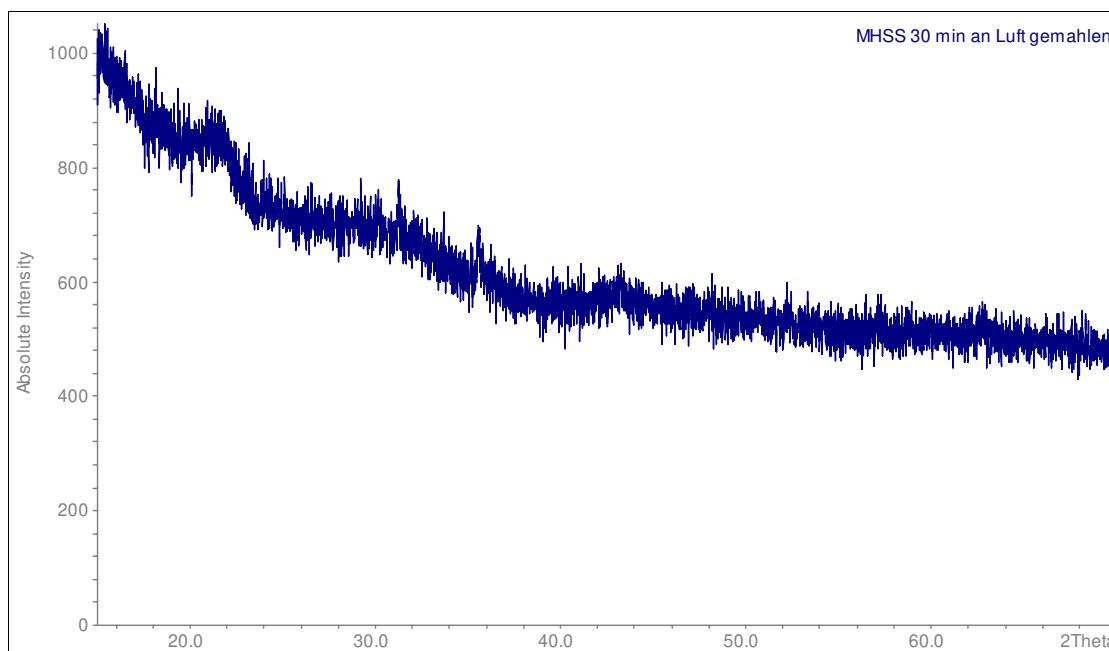


Grafik 2.4.2. Messung einer Rohschlacke (Primärschlacke) nach 72 stündigem Tempern im Röhrenofen.

Nach dem Tempern spaltet sich der amorphe Buckel bei 30° 2θ teilweise in mehrere Reflexe auf, aber ein für die quantitative Analyse zu gebrauchendes Beugungsbild entsteht nicht. Die Temperatur kann nicht beliebig gesteigert werden, da Bleisulfid bereits weit unter dem Schmelzpunkt von $1112\text{ }^\circ\text{C}$ sublimiert. Wäre außerdem noch Bleidioxid in der Probe anwesend, so würde sich diese Spezies bei $550\text{ }^\circ\text{C}$ in Bleioxid umwandeln. Bei dieser Probengattung muß sich die Röntgen-Pulver-Diffraktometrie auf rein qualitative Aussagen beschränken, wovon im 3. Kapitel, der naßchemischen Separation, Gebrauch gemacht wird.

2.4.2 Metallhüttenschlackensand

Die Metallhüttenschlackensand genannte Probe ist das Abfallprodukt nach dem reduzierenden Schritt. Idealerweise sollte hier kein Blei mehr in der Probe vorliegen. Die Messung mit dem Pulver-Diffraktometer wird von 15 bis 75° 2Theta, 0,5° 2Theta Schrittweite und 120 Sekunden Meßzeit pro Schritt durchgeführt.



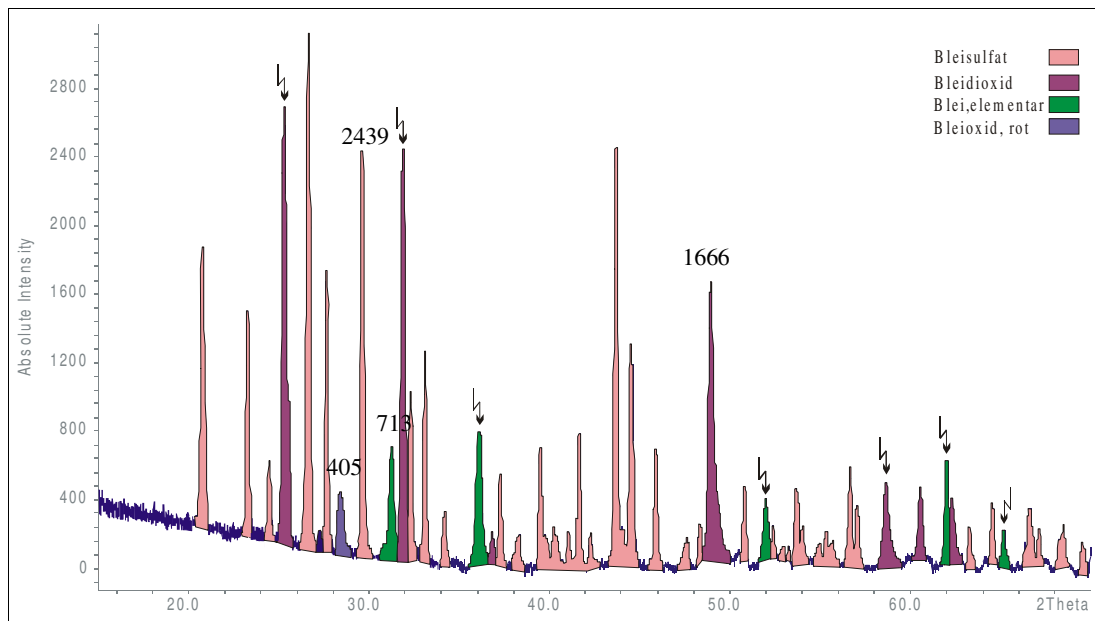
Grafik 2.4.3. Das Abfallprodukt aus der Bleiherstellung, der Metallhüttenschlackensand, wird mit dem Röntgen-Pulver-Diffraktometer gemessen.

Auch aus dem Endprodukt lassen sich mit der Pulverdiffraktometrie aufgrund einer amorphen Struktur keine Informationen gewinnen. Hier muß ebenfalls auf naßchemische Methoden zurückgegriffen werden.

2.4.3 Batteriepaste

Um altes Blei dem Wirtschaftskreislauf wieder zuzuführen, soll im neuen Hochofen der Firma Metaleurop in Nordenham auch Recyclingmaterial als Rohstoff eingesetzt werden. Das meiste Blei findet Verwendung im Akkumulatorenbau, somit fallen alte Batterien auch in größeren Mengen als Abfallprodukt an. Eine Probe aus geschredderten Autobatterien wird mit dem Röntgen-Pulver-Diffraktometer untersucht. Die Probe wird an der Luft unter 25 µm gemahlen und unter den gleichen Bedingungen wie bei den vorherigen Untersuchungen gemessen. Mahlen unter Argon führt zu er-

heblichen Problemen beim metallischen Blei. Eine umfangreiche Diskussion der Probenvorbereitung wird in Kapitel 3.4 durchgeführt.



Grafik 2.4.4. Eine Aufnahme der Batteriepaste. Die Pfeile markieren die Reflexe, die von anderen überlagert oder gestört werden, wobei die Farbe der dominierenden Spezies angegeben ist.

Die Probe aus Bestandteilen alter Autobatterien liegt in keiner amorphen, sondern in einer definierten Kristallstruktur vor, jeder Reflex des Beugungsbildes läßt sich einer Phase zuordnen. Die quantitative Bestimmung läßt sich durch die Röntgen-Pulver-Diffraktometrie durchführen. Es werden vier Bleispezies gefunden, Bleisulfat, Bleidioxid, elementares Blei und die rote Modifikation des Bleioxides. Die ersten drei Spezies sind nach dem Aufbau der Blei-Schwefelsäure-Batterie zu erwarten, das rote Bleioxid entsteht auf der Oberfläche des elementaren Bleis beim Mahlen der Probe an der Luft. Eine genauere Betrachtung dieses Problems wird in Kapitel 3.4 gegeben. Wie zu erwarten kommt es bei der Anwesenheit von Bleisulfat zu vielen Reflexen und somit zu einigen Störungen. Bei den intensivsten Peaks von Bleisulfat, rotem Bleioxid und elementarem Blei kommt zu keinen Überschneidungen, beim Bleidioxid liegt bei $31,9^\circ$ 2θ der zweitintensivste Peak des roten Bleioxides, so daß auf den ungestörten Bleidioxidpeak bei $49,0^\circ$ 2θ ausgewichen werden muß.

Tabelle 2.4.1. Messung einer Probe aus Material alter Autobatterien. Die Aufnahme, dargestellt in Grafik 2.4.4, wird mit dem Normierungsfaktoren mit Quarz aus der Tabelle 2.2.18 quantifiziert.

| Spezies $X^{[2\ \text{Theta}]}$ | gemessene Intensität I_{θ_i} (counts) | $f_{\theta_i,50,2\text{Quarz}}$ | korrigierte Intensitäten $I_{\theta_i,50,2\text{Quarz}}^{\text{norm}}$ [Counts] | Berechnete Zusammen- setzung [Massen-%] | Vertrauens- bereich mit $P =$ $0,95, f = 2$ [Massen-%] |
|--------------------------------------|---|---------------------------------|--|--|--|
| Pb ^[31,2] | 713 | 6,434 | 111 | $9 \pm 0,9$ | 2,7 |
| PbO _{rot} ^[28,6] | 405 | 4,733 | 86 | $7 \pm 0,9$ | 2,7 |
| PbO ₂ ^[31,9] | 1666 | 3,958 | 421 | $33 \pm 2,1$ | 6,3 |
| PbSO ₄ ^[29,7] | 2438 | 3,772 | 646 | $51 \pm 2,1$ | 6,3 |

Zusammengefaßt ergibt sich folgendes Endergebnis:

| | |
|------------------|-----------------------|
| Blei, elementar: | $9 \pm 2,7$ Massen-% |
| Bleioxid(rot): | $7 \pm 2,7$ Massen-% |
| Bleisulfat: | $34 \pm 6,3$ Massen-% |
| Bleidioxid: | $50 \pm 6,3$ Massen-% |

Für die Batteriepaste existieren keine Ist-Werte. Die erzielten Ergebnisse werden später, in Abschnitt 3.5.2 mit den Werten der naßchemischen selektiven Trennung verglichen.

2.5 Zusammenfassung

Die Röntgen-Pulver-Diffraktometrie bietet eine gute Möglichkeit, Spezies qualitativ und quantitativ zu bestimmen. Die qualitative Analyse durch Pulveraufnahmen hat sich bei den Chemikern und Mineralogen als dominierende Analytik für Festkörper etabliert. Die quantitative Bestimmung durch die Pulver-Diffraktometrie spielte in der Vergangenheit keine so große Rolle. Mit der zunehmenden Fragestellung der Speziierung von Altlasten, vornehmlich kontaminierte Böden, könnte sich das Verhältnis zugunsten der Röntgen-Pulver-Diffraktometrie ändern. Mit dem in diesem Kapitel gezeigten Mechanismus können Proben, die in einer definierten Struktur vorliegen, quantifiziert werden. Allerdings können zum heutigen Zeitpunkt nur Haupt- und Nebenbestandteile bestimmt werden. Sehr wichtig, besonders in der Umweltanalytik, ist die Bestimmung von hochtoxischen Spezies im Spurenbereich. Diese Detektion ist

durch das hohe Rauschen des Untergrundes noch nicht möglich, die Nachweisgrenzen für die untersuchten Bleispezies liegen im Bereich von 2 bis 5 %. Auch eine Verlängerung der Meßzeit liefert keinen großen Empfindlichkeitsgewinn, da der Untergrund in gleichem Maße mit ansteigt. Abhilfe können nur Röntgenröhren mit einem schmalen Rauschband schaffen, wo niedrigere Reflexe mit größerer statistischer Sicherheit bestimmt werden können. Durch die schmalen Reflexe in der Beugungsaufnahme könnten dann auch diese kleinen Peaks neben den großen Matrixpeaks detektiert werden. Der Vorteil der quantitativen Bestimmung ist der geringe Personalaufwand. Das Probenmaterial muß homogenisiert, auf dem Probenhalter präpariert und gemessen werden. Durch den Probenwechsler kann das Gerät rund um die Uhr arbeiten. Der Nachteil sind die relativ langen Analysenzeiten bis zu vier Stunden. Diese können aber verkürzt werden, wenn in einem Routineverfahren nur der Winkelbereich gemessen wird, in dem sich die entsprechenden Reflexe befinden, die ausgewertet werden. Wichtig bei der Messung ist nur die Einhaltung der Schrittweite und der Meßzeit pro Schritt, um Vergleiche ziehen zu können. Die umfangreich erscheinende Normierung muß nur einmal am Anfang durchgeführt werden. Die erhaltenen Normierungsfaktoren lassen sich auf alle weiteren Messungen anwenden.

Ob die gefundene Zusammensetzung der Batteriepaste wirklich der wahren Zusammensetzung entspricht, muß hier offengelassen werden. Wie am Anfang des Kapitels 2.3 bereits erwähnt, gibt es kein Referenzstandardmaterial für diese Problemstellung. Eine Absicherung der Ergebnisse der quantitativen Analyse der Batteriepaste wird in Abschnitt 3.5.2 mittels naßchemischer selektiver Trennung vorgenommen. Es kommt zu guten Übereinstimmungen der gefundenen Gehalte an Bleispezies der beiden unterschiedlichen Methoden.

Interessant wäre eine Teilnahme an einem Ringversuch, um die Leistungsfähigkeit der quantitativen Bestimmung mittels Röntgen-Pulver-Diffraktometrie gegenüber anderen Verfahren zu vergleichen.

3. Speziierung durch naßchemische Verfahren

Speziierungen gewinnen in der modernen Analytik immer mehr an Bedeutung. Heutzutage ist es erforderlich, nicht nur die Summenparameter der vorkommenden Elemente, sondern auch deren Bindungsform und Bindungspartner zu bestimmen. Interessant ist diese Fragestellung in bezug auf Mobilität und Verfügbarkeit einzelner Verbindungen und damit deren mögliche Gefährlichkeit für Mensch, Tier und Umwelt. Die Speziierung von flüssigen und gasförmigen Proben durch z. B. HPLC, GC oder CE ist heute in den Laboratorien weit verbreitet und weitestgehend automatisiert. Bei den meisten Methoden durchlaufen die Proben eine Trennstrecke und die einzelnen Spezies werden am Ende mit einem Detektor (z. B. einem Massenspektrometer) erfaßt. Bei der Speziierung von festen Stoffen dürfen die Informationen des Festkörpers durch die Analytik nicht verloren gehen, so daß hier bevorzugt zerstörungsfreie Meßmethoden eingesetzt werden müssen, wie z. B. die Röntgen-Pulver-Diffraktometrie, die in der Mineralogie und Festkörperchemie häufig zum Einsatz kommt. Aber die Röntgenmethoden stoßen an ihre Grenzen, wenn die Probe nicht definiert kristallin vorliegt.

Ein weiterer Weg zur Speziierung von festen Proben ist das Trennen einzelner Spezies aus einer festen Probe durch Lösen mit einem nur für diese Spezies charakteristischen Lösungsmittel. Der gelöste Anteil an Blei wird mittels ICP-AES bestimmt. Das Ergebnis setzt sich aus der qualitativen Information, gegeben durch die Wahl des Lösungsmittels, und der quantitativen Analyse der Atomemissionsspektrometrie zusammen. Folgend soll ein Verfahren entwickelt werden, mit dem der Anwender diverse Bleispezies voneinander trennen kann. Dabei soll erreicht werden, daß möglichst nur eine Spezies von einem Lösungsmittel in einer angemessenen Zeit aus der Probe separiert wird. Außerdem sollen Variationsmöglichkeiten gegeben werden, um die unterschiedlichsten Zusammensetzungen an Bleispezies erfolgreich voneinander zu trennen. Durchführen läßt sich diese Methodik in jedem Routinelabor, in dem Atomspektrometrie betrieben wird. Der Kauf von weiteren teuren Analysegeräten entfällt.

Die Mineralogie hat schon vor einiger Zeit selektive Elutionsschemata entwickelt. Diese Verfahren existieren in großer Zahl, unterscheiden sich aber in der Anzahl der Elutionsschritte. Ein Beispiel für ein allgemeines Schema für Böden liefern Zeien und Brümmer [36]. Die Probe wird in sieben Elementfraktionen aufgetrennt. In der ersten werden mit Ammoniumnitrat die austauschbaren Elemente separiert. Im zweiten

Schritt wird mit Natriumacetat die an Carbonate gebundene Elementfraktion gewonnen. Als drittes werden mit Hydroxylammoniumchlorid die an Mangan-Oxide gebundenen Elemente herausgelöst und im nächsten Schritt greift EDTA-Lösung die an organische Substanzen gebundenen Elemente an. In den Elementfraktionen fünf und sechs finden sich die an schlecht und gut kristalline Eisenoxide gebundenen Elemente wieder, erste gelöst durch Ammoniumoxalatlösung, zweite durch Ammoniumoxalat und Ascorbinsäure. Zuletzt wird der Rest mit Salpetersäure gelöst. Die anderen Verfahren sind nicht so umfangreich, teilen sich aber fast immer in austauschbare, an Carbonat gebundene, an Fe-, Mn-Oxide gebundene, organisch gebundene und restliche Elementfraktionen auf [5], [17]. Diese Schemata lassen sich nicht einfach auf die Problematik dieser Dissertation übertragen, sondern sollen nur Anregungen geben, da sie eine möglichst große Bandbreite aller in den Böden vorkommenden Spezies abdecken, diese aber nicht einzeln separieren, sondern zu Elementfraktionen zusammenfassen. Für den speziellen Fall der Trennung der Bleispezies in Bleischlacken muß ein eigenes Schema entwickelt werden.

3.1. Methodenentwicklung

Die zu trennenden Bleispezies sind vorgegeben durch die in den Proben von Metal-europ zu erwartenden Bleiverbindungen. Es sollen grundsätzlich zwei Arten von Proben untersucht werden. Einmal die Primärschlacke, ein Zwischenprodukt der Bleiherstellung, das nach dem Röstprozeß mit Bleioxid als Hauptkomponente und Bleisulfid und metallischem Blei als Nebenbestandteilen im Hochofen vorliegt. Aus zwei Gründen soll die Speziierung dieser Probe vorgenommen werden. Erstens soll der optimale Zeitpunkt gefunden werden, wenn alles Bleisulfid zum Oxid umgewandelt worden ist, um in den reduktiven Modus überzugehen. Zweitens soll durch verfahrenstechnische Eingriffe in den oxidativen Schritt verhindert werden, daß sich metallisches Blei durch Reaktion mit dem freiwerdenden Schwefeldioxid bildet. Die Ergebnisse der naßchemischen selektiven Trennung dienen der Optimierung des nächsten Ansatzes im Hochofen, der mit dem gleichen Rohmaterial gefahren wird. Zweitens soll noch Material aus alten Autobatterien, zusammengesetzt aus Bleidioxid, Bleisulfat und metallischem Blei speziiert werden. Die Entwicklung eines Trennsystems soll Schritt für Schritt durchgeführt werden. Zuerst müssen Lösungsmittel gefunden werden, mit denen die Spezies quantitativ gelöst werden oder gegenüber denen sie keine Reaktion

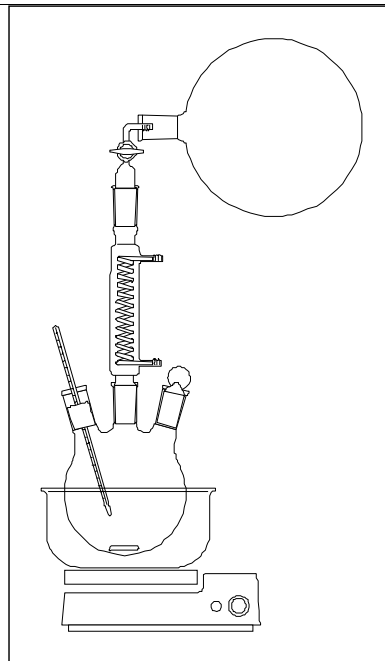
zeigen. Danach werden mit Modellsubstanzen Proben simuliert und einzelne Spezies durch selektive Lösungsmittel herausgelöst. Dabei wird die Komplexität der Proben immer weiter gesteigert. Zuerst werden nur einfache binäre Gemische, später Proben mit mehr als zwei Komponenten eingesetzt, getrennt und detektiert. Die Zusammensetzung der höheren Gemische orientiert sich an den zu erwartenden Proben, die bei der Bleiherstellung anfallen.

3.1.1. Allgemeiner Ablauf einer selektiven Trennung

Reaktionsapparatur

Die Probe wird in den meisten Fällen in einen 150 mL Becherglas mit Uhrglas als Abdeckung eingewogen, mit dem entsprechenden Lösungsmittel versetzt und die vorgegebene Zeit bei angegebener Temperatur auf einem Magnetrührer gerührt. In besonderen Fällen, die in Abschnitt 3.1.2 näher erläutert werden, muß unter Schutzgas gearbeitet werden. Die dafür erforderliche Apparatur ist in Bild 3.1.1 abgebildet.

Bild 3.1.1. Darstellung der Schutzgasapparatur. In einem abgeschlossenen System aus Rundkolben, Kühler und Argonballon wird die Reaktion durchgeführt. Der unter Spannung stehende Ballon sorgt für einen Überdruck in der Lösung, so daß keine Luft von außen eindringen kann. Geheizt wird mit einem Ölbad.



Als Schutzgas wird Argon eingesetzt, das schwerer ist als Luft und sich wie ein Teppich über die Flüssigkeitsoberfläche legt. Auch bei Leckagen ist ein Ausschluß des Luftsauerstoffes gewährleistet, da durch den Ballon ein Überdruck in der Apparatur erzeugt wird.

Filtration

Nach dem Abkühlen der Probe werden flüssige und feste Phase durch Filtration voneinander getrennt. Um eine schnelle und bessere Separation der beiden Phasen zu erreichen, wird mit Unterdruck filtriert. Das Filtrat, das im Idealfall den Anteil an gelöstem Blei enthält, der nur einer Bleispezies zuzuordnen ist, läuft beim Filtrationsprozeß direkt in einen 100 mL Meßkolben und kann der Analyse mittels ICP-AES zugeführt werden. Der auf dem Filter verbleibende Reststoff wird zurück in das Reaktionsgefäß überführt.

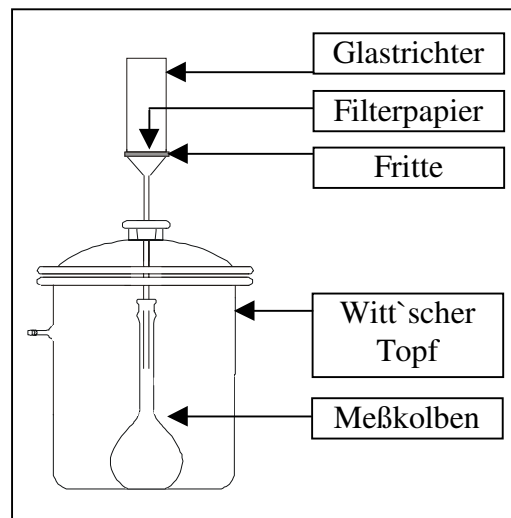


Bild 3.1.2. Filtrationsapparatur

Als Filter werden normale Weißband Papierfilter eingesetzt. Bei dieser Art der Filter kommt es zu Einschlüssen von Substanz im Filtergewebe. Um keinen Verlust an Probe zu erleiden, wird die Filtrationsfläche klein gehalten und das komplette Filterpapier in das Reaktionsgefäß gegeben. Es schließt sich der nächste Schritt mit einem weiteren selektiven Lösungsmittel an.

Detektion

In den erhaltenen flüssigen Fraktionen, die den Anteil an gelöstem Blei enthalten, wird mit einem simultanen ICP-AES-Gerät der Firma Spectro der Gehalt an Blei bestimmt.

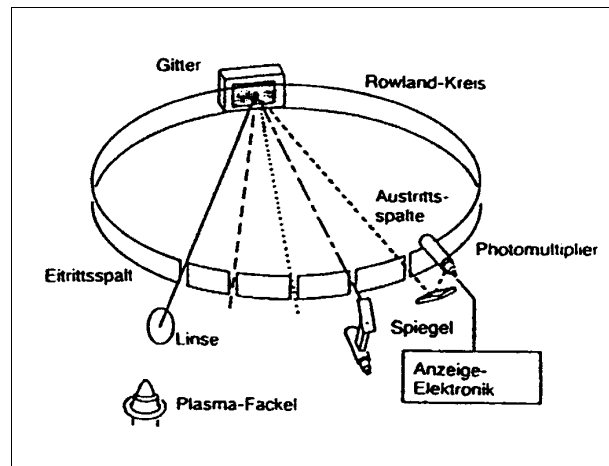


Bild 3.1.3. Prinzipieller Aufbau des optischen Teils des simultanen Spektrometers Spectroflame der Firma Spectro [33]

Bei der Atom-Emissions-Spektroskopie wird ein Probenaaerosol in einem induktiv gekoppelten Plasma verdampft und atomisiert, teilweise ionisiert. Die entstandenen Atome werden angeregt und senden beim Zurückfallen auf tieferliegende Niveaus ihr charakteristisches Linienspektrum aus. Die Lichtintensität wird mit einem Photomultiplier auf den jeweils nachweisstärksten Emissionslinien gemessen, wenn diese keiner spektralen Störung unterliegen. Die Ursachen für diese Störungen können unterschiedlichster Natur sein, z. B. kann ein weiteres in der Probe vorliegendes Element auf der gleichen Linie emittieren. Treten keine Störungen auf, dann ist die Intensität des Lichtes auf der ausgewählten Spektrallinie proportional zur Anzahl der angeregten Atome des zu bestimmenden Elementes und somit auch bei bekanntem Probenvolumen der Konzentration in der Analysenprobe. Der lineare Zusammenhang zwischen Intensität und Elementkonzentration liegt bei der ICP-AES bei 3 bis 5 Zehnerpotenzen, was im Hinblick auf die aktuelle Problemstellung mit Haupt- und Nebenbestandteilanalytik von großem Vorteil ist.

Unterschieden wird zwischen der simultanen und sequentiellen ICP-AES. Das Bild 3.1.3 gibt den Aufbau eines simultanen Spektrometers wieder, mit dem im Rahmen dieser Dissertation gearbeitet wurde. Das vom Plasma emittierte Licht fällt durch einen Eintrittsspalt auf ein holographisches Gitter. Durch die konkave Bauweise dieses Gitters kann gleichzeitig eine spektrale Zerlegung des polychromatischen Lichtes und eine Fokussierung erreicht werden. Die Fokussierung erfolgt auf einen Rowlandkreis, auf dem maximal 48 Austrittsspalte und für den jeweiligen Spektralbereich geeignete Photomultiplier angebracht sind. Ein sequentielles Spektrometer hat ein, mit einem exakt zu steuernden Schrittmotor, drehbares holographisches Gitter, das das mono-

chromatische Licht auf einen Austrittspalt mit Photomultiplier richten kann. Durch die Stellung des Gitters lassen sich Rückschlüsse auf die Wellenlänge ziehen. Der Vorteil des sequentiellen Spektrometers ist die Flexibilität, es können praktisch alle Wellenlängen eingestellt werden. Der Vorteil des simultanen ist die schnelle Bestimmung von vielen Elementen gleichzeitig, je nach Anordnung auf dem Rowlandkreis bis zu 48. Im Kapitel 3.6.2. wird eine detaillierte Beschreibung der Durchführung der Messungen mittels ICP-AES gegeben.

Im Idealfall müßten alle elementaren Bestandteile der Spezies detektiert werden können. Leider lassen sich Elemente, wie z. B. der Sauerstoff, Fluorid, Kohlenstoff nicht bzw. noch nicht durch selektive Trennung und Detektion mittels ICP-AES bestimmen. Bei diesen Elementen müßte auf andere Verfahren ausgewichen werden, die zum Teil sehr aufwendig sind [8], [19]. Die selektiven Lösungsmittel lösen im Idealfall jeweils nur eine Bleispezies aus der Probe heraus. Liegen aber neben den Bleispezies noch Spezies anderer Elemente mit dem gleichen Gegenion in der Probe vor, die ebenfalls von dem Lösungsmittel gelöst werden, dann kann über eine Gehaltsbestimmung dieses Gegenions keine Information über den Anteil der Bleispezies in der Probe gezogen werden. Informationen über die Menge einer Bleispezies in der Probe können somit am besten und einfachsten durch die Messung des Gehaltes an gelöstem Blei mit der ICP-AES gewonnen werden, qualitative Aussagen werden über die Selektivität des Lösungsmittels getroffen. In der Methodenentwicklung und auch bei Messung der Proben der Firma Metaleurop wird die Abtrennung zusätzlich durch Pulveraufnahmen mit der Röntgen-Diffraktometrie überprüft.

3.1.2. Modellierete Proben

Einzelne Spezies

Die Auswahl der Spezies, für die die selektive Trennung erarbeitet werden soll, wird, wie schon erwähnt, anhand der Komponenten der anfallenden Proben der Firma Metaleurop in Nordenham getroffen. Es handelt sich um metallisches Blei, Blei(II)-oxid, Bleisulfid, Bleisulfat und Blei(IV)-oxid.

Verhalten von Blei gegenüber diversen Lösungsmitteln

Die erste Bleispezies, die untersucht werden soll ist das elementare Blei. Um eine erfolgreiche Speziierung durchzuführen, muß zuerst das Löseverhalten von metallischem Blei in diversen Lösungsmitteln untersucht werden. Das Ziel ist es, Lösungsmittel zu finden, die das Blei vollständig und schnell lösen oder gegenüber denen Blei keine Reaktion zeigt.

In einem 150 mL Becherglas werden ca. 200 mg Blei (gekörnt, Riedel-de Haën Art.-Nr. 11502) eingewogen und mit der entsprechenden, in der Tabelle angegebenen, Menge an Lösungsmittel versetzt. Der Becher wird oben mit einem Deckel abgedeckt und eine Stunde auf einer Heizplatte unter Rühren erhitzt. Nach dem Abkühlen wird über die in (3.1.2) beschriebenen Apparatur abfiltriert. Das Filtrat wird mittels ICP-AES untersucht.

Tabelle 3.1.1. Verhalten von elementarem Blei gegenüber diversen Lösungsmitteln. Angegeben wird der Anteil an Blei, der nach einer Stunde rühren in der Siedehitze in Lösung gegangen ist. Die Werte werden mittels ICP-AES ermittelt.

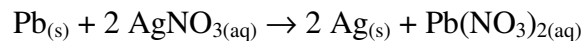
| Lösungsmittel | Menge an Lösungsmittel [mL] | Anteil Blei [%], der durch das Lösungsmittel gelöst wurde |
|--|----------------------------------|---|
| Wasser | 30 | nn ^I |
| 30 %ige NaOH (im Teflonbecher) | 10 | nn ^I |
| gesättigte Ammoniumcitratlösung (alkalisch) | 20 | 1 ^{II} |
| 0,4 M Salicylsäure (Suspension) | 10 | 3 ^{II} |
| Ammonium-2-carboxy-N,N-cyclotetramethylen-dithiocarbamidat | 0,5 g/ 10 mL H ₂ O | 3 ^{II} |
| gesättigte Sulfanilsäure | 20 | 3 ^{II} |
| 10 %ige Borsäurelösung (mit Ammoniak auf pH 10) | 10 | 3 ^{II} |
| gesättigte Ammoniumacetatlösung | 10 | 3 ^{II} |
| 0,5 M EDTA-Lösung (alkalisch mit Ammoniak) | 10 | 3 ^{II} |
| konz. Flußsäure (im Teflonbecher) | 10 | 3 ^{II} |
| 2 M HCl | 10 | 3 ^{III} |
| konzentrierte HCl | 10 | 4 ^{III} |
| 10 %ige Hydroxylammoniumchloridlösung (pH 2) | 15 | 4 |
| 0,5 M Citronensäurelösung | 20 | 4 |
| 0,25 M CyHDTA (alkalisch mit Ammoniak) | 20 | 6 |
| Eisessig | 10 | 8 |
| konz. Perchlorsäure | 10 | 99 |
| gesättigte Ammoniumacetatlösung mit Wasserstoffperoxid | 10/0,5 | 98 |
| gesättigte Ammoniumcitratlösung (alk.) mit H ₂ O ₂ | 20/0,5 | 98 |
| konz. Salpetersäure | 6 | 99 |
| 10 %ige Silbernitratlösung | 10 | 99 |
| 10 %ige Kupfernitratlösung | 10 | 98 |

^I) nn = nicht nachgewiesen

^{II}) Es handelt sich um gelöstes oberflächliches Bleioxid

^{III}) Es fällt Blei(II)-chlorid aus. Der Bleigehalt ist viel größer als hier gemessen.

Gegenüber der eingesetzten Menge an elementarem Blei werden die entsprechenden Lösungsmittel im großen Überschuß eingesetzt. Die Auswahl der meisten Reagenzien wird anhand vorheriger Literaturrecherche getroffen [4], [9], [22], [24], [35]. Der obere Teil der Tabelle zeigt die Lösungsmittel, mit denen elementares Blei unter den angegebenen Bedingungen nicht oder nur in geringem Maß reagiert. Die Bildung von Plumbiten bei Verwendung von Natronlauge als Lösungsmittel tritt in stark konzentrierten Lösungen nur in sehr geringem Maß auf [12]. Bei organischen Säuren läßt sich der Anteil an gelöstem Blei noch weiter senken, was im nächsten Abschnitt näher untersucht wird. Der untere Teil der Tabelle zeigt Lösungsmittel, die zu einer vollständigen Auflösung des Bleis führen. Die Abweichungen der Ergebnisse von 100 % unterliegen dem Fehler der Bestimmung, es läßt sich visuell kein Rückstand auf dem Filter beobachten. Meist sind es starke Oxidationsmittel, wie z. B. Perchlorsäure, Wasserstoffperoxid oder Salpetersäure, die das metallische Blei zum Pb^{2+} oxidieren. In den beiden letzten Fällen mit Silbernitrat und Kupfernitrat wird Blei durch Zementation nach der Reaktionsgleichung



in Lösung gebracht. Die Reaktion läuft schnell und quantitativ ab. Zum Vergleich der Redoxpotentiale der einzelnen Redoxpaare werden diese über die Nernst'sche Gleichung für das vorliegende System berechnet [3]:

$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (\text{Gl 3.1.1})$$

Zur Berechnung sind das Normalpotential E_0 , die Anzahl der ausgetauschten Elektronen n , die Temperatur T , die allgemeine Gaskonstante R und die Faradaykonstante F notwendig. Bei $[\text{Ox}]$ bzw. $[\text{Red}]$ müssen die Aktivitäten der oxidierten bzw. reduzierten Formen des korrespondierenden Redoxpaares eingesetzt werden. Die Aktivität, die „wirksame“ Konzentration, ist in den meisten Fällen aufgrund von Wechselwirkungen niedriger als die Konzentration der Lösung. Zur Vereinfachung werden in den folgenden Rechnungen die Konzentrationen eingesetzt und der darin enthaltene Fehler vernachlässigt.

Werden die Konstanten, bei einer angenommenen Temperatur von 298 K, zusammengefaßt und ein Umrechnungsfaktor für den natürlichen zum dekadischen Logarithmus eingeführt, dann vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (\text{Gl. 3.1.2})$$

Für das System Pb/Pb²⁺ ergibt sich folgendes Redox-Potential:

200 mg Blei werden in 10 mL Lösungsmittel gelöst. Das ergibt eine Konzentration von 96,6 mmol/L. Das Normalpotential (Pb²⁺_(aq) + 2e⁻ → Pb_(s)) liegt bei - 0,13 V [15]. Die Aktivität einer reinen festen Phase ist festgesetzt mit 1. Durch die Berechnung nach Nernst wird ein Potential von - 0,15 V erhalten. Dieser Wert gilt nur in einer reinen wäßrigen Lösung, nachdem alles Blei in Lösung gegangen ist.

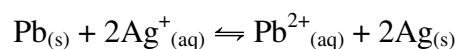
Berechnung des Potentials für das System Ag/Ag⁺:

Die Konzentration an Ag⁺ beträgt in der 10 %igen Lösung 588 mmol/L. Das Normalpotential Ag⁺_(aq) + e⁻ → Ag_(s) [15] liegt bei + 0,7991 V. Nach Nernst beträgt unter diesen Bedingungen das Potential Ag/Ag⁺ der Lösung + 0,79 V.

Als Triebkraft des Elektronenüberganges wird die elektromotorische Kraft E_{MK} bezeichnet. Sie ist die Differenz zwischen den beiden Potentialen der an einer Redoxreaktion beteiligten korrespondierenden Redoxpaare. Die Reaktion kommt dann zum Stillstand, wenn sich beiden Potentiale angenähert haben. Im Gleichgewichtszustand gilt E₁ = E₂. Werden im Gleichgewichtszustand des Redoxvorganges die Einzelpotentiale durch die rechte Seite der Nernst'schen Gleichung ersetzt, dann wird, nach einfacher Umformulierung, Gleichung 3.1.3 aufgestellt.

$$\frac{n}{0,059} * \Delta E_0 = - \log \frac{[Pb^{2+}]_{Gg} [Ag]_{Gg}^2}{[Pb]_{Gg} [Ag^+]_{Gg}^2} = - \log K = pK \quad (\text{Gl 3.1.3})$$

Mit Gleichung 3.1.3 kann die Gleichgewichtskonstante K der Redox-Gesamtreaktion berechnet werden. Für die Reaktion



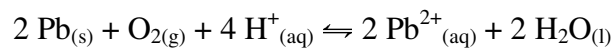
ergibt sich eine Gleichgewichtskonstante K von 3,1 * 10³¹, was einer quantitativen Reduktion von metallischem Blei mit Ag⁺ entspricht. Allgemein wird gesagt, daß eine

Redoxreaktion, deren Redoxteilsysteme eine negative Normalpotentialdifferenz von 0,4 V und mehr aufweisen, praktisch quantitativ abläuft, da dann der pK-Wert gleich $-0,4 \text{ V}/0,059 \text{ V} = -7$ und kleiner ist [15].

Für die 10 %ige Kupfernitratlösung ergibt sich folgendes Potential für das Redox-Paar Cu/Cu^{2+} (Normalpotential $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}_{(\text{s})}$: + 0,34 V [32], Konzentration 531 mmol/L): + 0,33 V. Es ergibt sich eine Potentialdifferenz von 0,48 V. Auch Cu^{2+} oxidiert Blei vollständig.

Kupfer- und Silbernitrat können als oxidativ wirkendes Lösungsmittel für metallisches Blei eingesetzt werden.

Mit Essigsäure wird unter den oben angegebenen Bedingungen bis zu 8 % des metallischen Bleis gelöst. Nach Holleman/Wiberg [15] benötigt Blei in essigsauerm Medium Sauerstoff, um nach der Gleichung

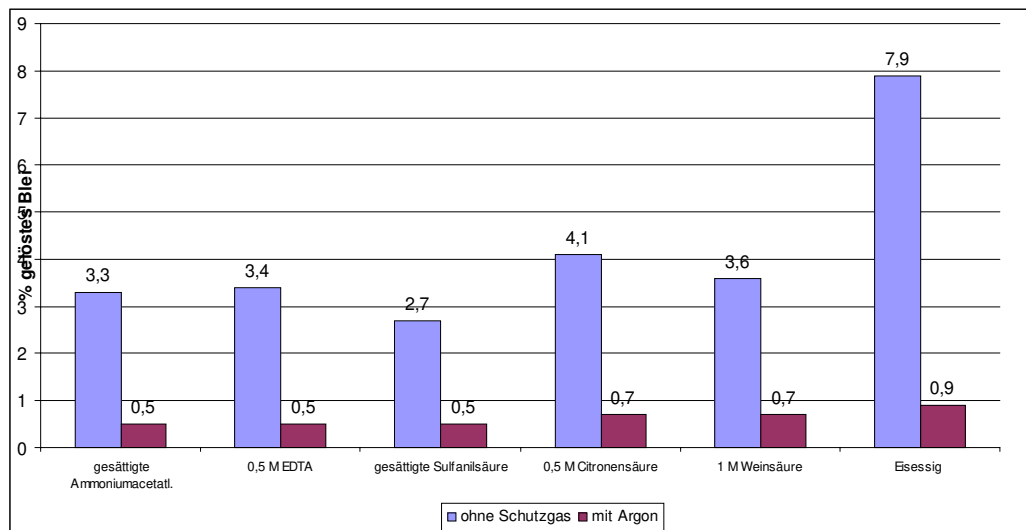


in Lösung gehen zu können. Durch Arbeiten unter Schutzgas sollte sich der Anteil an gelöstem metallischen Blei verringern lassen, da die Sauerstoffkonzentration und somit das O_2 -Potential in der Lösung sehr stark herabgesetzt wird. Neben der Essigsäure wird auch bei allen anderen organischen Säuren, bei denen ein ähnliches Verhalten zu erwarten ist, das Lösungsverhalten gegenüber metallischem Blei unter Sauerstoffabschluß untersucht.

Als Apparatur wird ein 250 mL Zweihals-Rundkolben mit Rückflußkühler verwendet. Auf dem Kühler wird ein Luftballon über einen Hahn mit Schliff befestigt. Der zweite Hals am Kolben dient dem Einfüllen, sowie der Entnahme der Probe. Geheizt wird mit einem Ölbad (siehe Abbildung 3.1.1).

Ca. 200 mg der Probe werden in den Kolben eingetragen und das Lösungsmittel, vorher entgast im Ultraschallbad, hinzugegeben. Durch Öffnen des Hahns strömt das im Luftballon unter Überdruck befindliche Argon in die Apparatur. Die Luft entweicht durch den noch offenen Hals. Der Vorgang wird solange durchgeführt, bis der Ballon fast vollständig entleert ist und dann durch Verschließen des Kolbenhalses gestoppt. Da Argon schwerer als Luft ist, sollte sich auch bei geringen Restmengen von Luft ein ausreichendes Polster von Schutzgas über der Flüssigkeit gebildet haben. Die Apparatur wird eine Stunde auf ca. 110 °C unter Rühren erwärmt. Nach dem Abkühlen wird

über die in Bild 3.1.2 dargestellte Filtrationsapparatur die flüssige Phase von der festen Phase separiert. Das Filtrat wird mittels ICP-AES untersucht.



Grafik 3.1.1. Die blauen Balken geben den Gehalt des in Lösung gegangenen elementaren Bleis [Massen-%] mit dem unterschiedlichen Lösungsmitteln ohne Schutzgas, die roten den Anteil mit Schutzgas wieder.

Aus der Grafik 3.1.1 kann entnommen werden, daß der Anteil von gelöstem elementarem Blei bei allen organischen Säuren unter 1 % gesenkt werden kann, wenn unter Schutzgasatmosphäre gearbeitet wird. Nach Rabald gehört Blei zu einer Gruppe von Metallen (Cu, Ni, Zn), bei denen der Angriff durch organische Säuren in Gegenwart von Sauerstoff erhöht wird [28].

Zusammenfassung

Es werden verschiedene Lösungsmittel gefunden, die elementares Blei vollständig lösen oder mit denen Blei unter diesen Bedingungen nicht oder nur gering reagiert. Es wird gezeigt, daß bei einigen Lösungsmitteln nicht das Reagenz für die Oxidation des Bleis verantwortlich ist, sondern der bei der Reaktion anwesende Sauerstoff. Beim Arbeiten mit Argon als Schutzgas konnte der unter diesen Bedingungen gelöste Anteil von Blei unter ein Prozent gebracht werden.

Verhalten von Bleioxid gegenüber diversen Lösemitteln

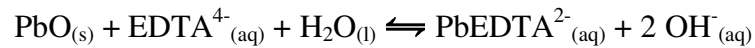
Im vorherigen Abschnitt wurden Lösungsmittel gefunden, die elementares Blei entweder vollständig lösen oder nicht oder nur gering angreifen. Um elementares Blei von Bleioxid zu trennen, muß mindestens ein Lösungsmittel gefunden werden, welches metallisches Blei löst und Bleioxid nicht oder umgekehrt. Die für metallisches Blei untersuchten Lösungsmittel werden auf ihr Verhalten gegenüber Bleioxid überprüft.

Dazu werden ca. 200 mg Blei(II)-oxid der Firma Riedel-de Haën (Pulver, Art.-Nr. 31138) in einem Becherglas mit Uhrglas als Deckel vorgelegt und 1 Stunde unter Rühren gekocht. Da sich das Lösungsverhalten von metallischem Blei bei diversen Lösungsmitteln unter Sauerstoffausschluß verbessern läßt, werden diese fortan bei den verschiedenen Bleispezies immer unter Schutzgas (Apparatur 3.1.1) eingesetzt. Nach dem Filtrieren wird das in Lösung gegangene Blei(II)-oxid mittels ICP-AES untersucht.

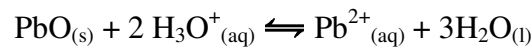
Tabelle 3.1.2. Löseverhalten von Blei(II)-oxid gegenüber diversen Lösungsmitteln. Angegeben ist der Prozentsatz an Blei(II)-oxid, der in Lösung gegangen ist.

| Lösungsmittel | Menge an Lösungsmittel (mL) | Anteil Blei(II)-oxid [%], der durch das Lösungsmittel gelöst wurde |
|--|-----------------------------|--|
| 30 %ige Natronlauge (im Teflonbecher) | 10 | 100 |
| gesättigte Ammoniumacetatlösung unter Argon | 10 | 103 |
| gesättigte Sulfanilsäure unter Argon | 30 | 98 |
| 0,5 M EDTA unter Argon (alkalisch mit NH ₃) | 10 | 98 |
| 10 %ige Citronensäure unter Argon | 30 | 98 |
| konz. Salpetersäure | 6 | 99 |
| Eisessig | 10 | 99 |
| konz. Perchlorsäure | 10 | 99 |
| 10 %ige Hydroxylammoniumchloridlösung (pH 2) | 15 | 96 |
| Ammonium-2-carboxy-N,N-cyclotetramethylen-dithiocarbamidat | 0,5g/10 mL H ₂ O | 92 |
| 10 %ige Silbernitratlösung | 10 | 73 |
| 10 %ige Kupfernitratlösung | 10 | 22 |

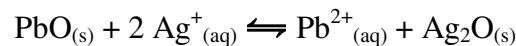
Blei(II)-oxid ist in den meisten eingesetzten Lösungsmitteln gut löslich. Die Reaktionen laufen schnell und quantitativ ab. Bei der Reaktion mit Natronlauge muß bei höherer Konzentration gearbeitet werden, um das Ausfallen von Bleihydroxid durch Bildung von Hydroxoplumbaten zu verhindern. Beim Einsatz von alkalischer EDTA-Lösung wird der stabile Blei-EDTA-Komplex (Komplexbildungskonstante $PbEDTA^{2-}$ $K_1 = 9 \cdot 10^{18} \text{ mol}^{-1}/\text{L}^{-1}$) [27] gebildet.



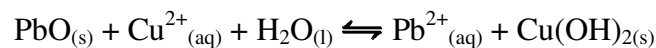
Ähnliche Reaktionen sind für das Auflösen des Bleioxides bei Citronensäure, Sulfanilsäure und Ammoniumacetatlösung verantwortlich. Die Auflösung von Blei(II)-oxid läuft im sauren Medium über folgende Reaktion ab:



Durch den großen Überschuß an Hydroniumionen beim Einsatz von Säuren als Lösungsmittel wird Bleioxid sehr schnell gelöst. Bei Zugabe von Silbernitratlösung (pH 6-7) oder Kupfernitratlösung (pH 5-6) zu Bleioxid fallen nach kurzer Zeit gut zu erkennende graubraune Niederschläge aus, die pH-Werte beider Lösungen steigen auf 8-9. Silbernitrat reagiert mit Blei(II)-oxid unter Bildung von Silberoxid:



Kupfernitratlösung reagiert zu:



Die Reaktion läuft unter den vorgegebenen Bedingungen nicht quantitativ ab.

Ammonium-2-carboxy-N,N-cyclotetramethylen-dithiocarbamidat, ein wasserlöslicher Komplexbildner [24] mit einer weichen Koordinationstelle, reagiert mit dem nach Pearson weichen Pb^{2+} und löst somit das Oxid auf. Hydroxylammoniumchlorid, in der Mineralogie gerne als Reduktionsmittel für leicht reduzierbare höherwertige Eisen- und Manganverbindungen eingesetzt, reduziert das Pb^{2+} unter diesen Bedingungen nicht zum elementarem Blei. In einer 10 %igen Hydroxylammoniumchloridlösung sind 1,43 mol/L Chlorid-Ionen enthalten, die eingewogene Menge von ca. 200 mg Blei(II)-oxid in 15 mL Lösungsmittel entspricht 0,059 mol/L. Es liegt ein Überschuß an Chlorid gegenüber dem Blei von ca. 25 zu 1 vor, das Blei(II)-oxid löst sich unter Bildung von Bleichlorokomplexen.

Zusammenfassung

Blei(II)-oxid löst sich in fast allen Lösungsmitteln, die untersucht worden sind. Ausnahmen bilden Silber- und Kupfernitrat. Das Ziel, die Trennung von elementarem Blei und Blei(II)-oxid, kann anhand der Ergebnisse nur durch ein Lösen des Oxides erreicht werden. Dazu können folgende Lösungsmittel eingesetzt werden: Natronlauge, Ammoniumacetat-, Sulfanilsäure-, Citronensäure-, Hydroxylammoniumchlorid-, EDTA-Lösung (pH 9), und Ammonium-2-carboxy-N,N-cyclotetramethylen-dithiocarbamidat. Die Trennung von Blei und Blei(II)-oxid bei Verwendung von Ammoniumacetat, EDTA und Sulfanilsäure als Lösungsmittel wird durch Arbeiten unter Schutzgas noch verbessert. Da alle oxidierend wirkenden Lösungsmittel auch elementares Blei lösen, kommen sie für die Trennung nicht in Frage. Neben dem eingesetzten gelben Bleioxid gibt es noch eine rote Modifikation, die sich in ihrem strukturellen Aufbau, aber nicht in ihrem chemischen Verhalten von der gelben unterscheidet.

Verhalten von Bleisulfid gegenüber diversen Lösungsmitteln

Untersucht werden alle bereits für Blei und Blei(II)-oxid angewandten Lösungsmittel. In einem Becherglas werden ca. 200 mg des Bleisulfides (Pulver, Fluka, Art-Nr. 15366) eingewogen, mit der entsprechenden Menge an Lösungsmittel versetzt und eine Stunde in der Siedehitze gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Filtrat abgetrennt und mittels ICP-AES analysiert.

Tabelle 3.1.3. Untersuchung der unterschiedlichsten Lösungsmittel im Verhalten gegen Bleisulfid. Angegeben wird der in Lösung gegangene Teil des Bleisulfides. Gemessen wird mittels ICP-AES.

| Lösungsmittel | Menge an Lösungsmittel (mL) | Anteil Bleisulfid [%], der durch das Lösungsmittel gelöst wurde |
|--|-----------------------------|---|
| konz. Salpetersäure | 6 | 101 |
| gesättigte Ammoniumcitratlösung (alk.) mit H ₂ O ₂ | 20/0,5 | 101 |
| gesättigte Ammoniumacetatlösung mit Wasserstoffperoxid | 10/0,5 | 99 |
| konz. Perchlorsäure | 10 | 97 |
| 10 %ige Silbernitratlösung | 10 | 59 |
| 10 %ige Kupfernitratlösung | 10 | 54 |
| 1,5 M EDTA (alkalisch mit Ammoniak) | 40 | 35 |
| 10 %ige Hydroxylammoniumchloridlösung (pH 2) | 15 | 15 |
| 1 M NatriumEDTA | 20 | 15 |
| konz. Flußsäure | 10 | 14 |
| Ammonium-2-carboxy-N,N-cyclotetramethylen-dithiocarbamidat | 0,5g | 12 |
| 0,5 M EDTA unter Argon (alkalisch mit NH ₃) | 10 | 12 |
| 10 %ige Borsäurelösung (mit Ammoniak auf pH 10) | 30 | 11 |
| Eisessig | 10 | 11 |
| gesättigte Ammoniumcitratlösung/alkalisch | 20 | 8 |
| gesättigte Ammoniumacetatlösung unter Argon | 10 | 3 |
| 10 %ige Citronensäure unter Argon | 30 | 3 |
| gesättigte Sulfanilsäure unter Argon | 30 | 3 |
| 30 %ige Natronlauge | 10 | 2 |
| Wasser | 20 | nn ¹ |

¹) nn: nicht nachgewiesen

Leider zeigt das Bleisulfid im Löseverhalten ähnliche Tendenzen wie das elementare Blei. Bei oxidierend wirkenden Lösungsmitteln wird der sulfidische Schwefel oxidiert und das Bleisulfid geht in Lösung. Im Gegensatz zu Blei(II)-oxid wird mit den Lösungsmitteln, die starke Komplexe mit Pb²⁺ bilden, kein vollständiger Umsatz erreicht, da beim Bleisulfid, als schwerlösliche Verbindung (Löslichkeitsprodukt: $3,4 \cdot 10^{-28} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ [32], der Austausch der Komplexliganden und des Sulfidschwefels nur sehr langsam oder gar nicht stattfindet. Auch Komplexbildner mit hohen Komplexbildungskonstanten, wie z. B. Ethylendiamintetraessigsäure (Komplexbildungskonstante PbEDTA $K_1 = 9 \cdot 10^{18} \text{ mol}^{-1}/\text{L}^{-1}$) [27] lösen unter diesen Bedingungen nur bis zu 35 % des Bleisulfides (siehe auch weiter unten). Nach McIntosh [22] wird Bleisulfid von Silbernitrat nicht angegriffen, metallisches Blei aber vollständig gelöst. Leider gibt er keine exakte Beschreibung seiner Versuchsdurchführung, so daß im nächsten Abschnitt weitere Untersuchungen mit Variation der Versuchsbedingungen durchgeführt werden, um metallisches Blei quantitativ aus einem Gemisch von Blei und Bleisulfid zu lösen. Außerdem werden folgend noch andere Möglichkeiten der Trennung von elementarem Blei und Bleisulfid behandelt. Bleisulfid zeigt mit 10 %iger Hydroxy-

Ammoniumchloridlösung keine quantitative Reaktion. Nach R.M. Garrels [11] löst sich PbS in einer 2 molaren Chloridlösung sehr langsam unter Bildung von Chlorokomplexen. Die Trennung von Blei(II)-oxid und Bleisulfid kann gut durchgeführt werden. Es kommen die gleichen Lösungsmittel Citronensäure, Ammoniumacetat, Natronlauge und Sulfanilsäure zum Einsatz, die auch bei der Trennung Blei – Blei(II)-oxid eingesetzt worden sind. Eine Ausnahme bildet das EDTA, das schon größere Mengen Bleisulfid löst und somit nicht verwendet werden darf.

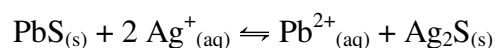
Trennung Blei – Bleisulfid durch AgNO₃

Klassisch [22] wird elementares Blei aus einem Gemisch von Bleisulfid und Blei, nach vorheriger Abtrennung der oxidischen Anteile, mit einer 10 %igen Lösung von Silbernitrat herausgelöst. Wie schon erwähnt geben die Autoren keine detaillierte Beschreibung ihrer Versuchsdurchführung. Zur Überprüfung wird Bleisulfid (ca. 200 mg) eine Stunde mit 10 mL 10 %iger Silbernitratlösung unter Rühren gekocht, abfiltriert und mittels ICP-AES analysiert. Es werden drei Parallelproben untersucht, um die Standardabweichung zu bestimmen

Tabelle 3.1.4. PbS wird 1 h mit 10 mL 10% AgNO₃ unter Rühren gekocht. Angegeben ist der gelöste Anteil an Bleisulfid. Der Fehlerbereich wird durch drei parallele Bestimmungen ermittelt.

| | Konz. Silber- nitrat [%] | Reaktions- zeit [h] | Reaktions- temperatur [°C] | Lösungs- mittel [mL] | Anteil Bleisulfid [%], der durch das Lösungs- mittel gelöst wurde |
|-----|--------------------------------|---------------------------|----------------------------------|----------------------------|---|
| PbS | 10% | 1 | kochen | 10 | 58 ± 1 |

Das Bleisulfid geht zu 58 % in Lösung. Dieses Ergebnis ist unbefriedigend und spiegelt die Ergebnisse von McIntosh nicht wieder. Das Gleichgewicht der Reaktion



wird durch die relativen Löslichkeiten der beiden Sulfide bestimmt.

Zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten werden die Löslichkeitsprodukte in das Massenwirkungsgesetz eingesetzt:

$$K = \frac{[\text{Pb}^{2+}] * [\text{Ag}_2\text{S}]}{[\text{PbS}] * [\text{Ag}^+]^2} \quad (\text{Gleichung 3.1.5})$$

$$L_{\text{PbS}} = [\text{Pb}^{2+}] * [\text{S}^{2-}] \quad (\text{Gleichung 3.1.6})$$

$$L_{\text{Ag}_2\text{S}} = [\text{Ag}^+]^2 * [\text{S}^{2-}] \quad (\text{Gleichung 3.1.7})$$

Nach dem Umstellen der Gleichungen 3.1.6 und 3.1.7 und Einsetzen in Gleichung 3.1.5 wird als Ergebnis erhalten:

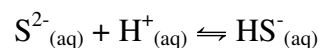
$$K = \frac{L_{\text{PbS}} * [\text{Ag}_2\text{S}]}{[\text{PbS}] * L_{\text{Ag}_2\text{S}}} \quad (\text{Gleichung 3.1.8})$$

Die Aktivitäten der reinen Phasen Bleisulfid und Silbersulfid werden gleich eins gesetzt und für die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten bleibt übrig:

$$K = \frac{L_{\text{PbS}}}{L_{\text{Ag}_2\text{S}}} \quad (\text{Gleichung 3.1.9})$$

Das Löslichkeitsprodukt für Bleisulfid beträgt $3,4 * 10^{-28} [\text{mol}^2/\text{L}^2]$ [32] und für Silbersulfid Löslichkeitsprodukt $1,6 * 10^{-49} [\text{mol}^3/\text{L}^3]$ [32]. Durch Einsetzen der Werte in die Gleichung 3.1.9 wird für K der Wert $2,1 * 10^{21} \text{ mol}^{-1}/\text{L}^{-1}$ berechnet. Allein nach der Gleichgewichtskonstante sollte Bleisulfid vollständig durch Ag^+ gelöst werden. Da es sich aber um einen heterogenen Lösungsvorgang handelt, ist die Auflösung kinetisch gehemmt.

Wird das Potential des sulfidischen Schwefels nach Nernst berechnet, dann wird mit einem Normalpotential ($\text{S}^{2-} + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{S}$) von $-0,51 \text{ V}$ [32] und einer Konzentration von $1,8 * 10^{-14} \text{ mol/L}$ frei verfügbarer Sulfidionen in der Lösung (Löslichkeitsprodukt von Bleisulfid ($3,4 * 10^{-28} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ [32])) als Ergebnis $-0,1 \text{ V}$ erhalten. Nach den Redoxpotentialen ist eine Oxidation des sulfidischen Schwefels (S^{2-}/S : $-0,1 \text{ V}$) durch Silberionen (Ag/Ag^+ : $0,79 \text{ V}$) durchaus möglich, es wird aber bei der Reaktionsführung keine Bildung von kolloidem Schwefel beobachtet. Unter den vorliegenden Bedingungen ist für die Redoxreaktion $\text{S}^{2-} + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{S}$ kein oder nur sehr wenig S^{2-} verfügbar. Die ablaufenden Konkurrenzreaktionen fangen den sulfidischen Schwefel ab. Einmal die oben bereits erwähnte Bildung von sehr schwerlöslichem Silbersulfid und zum anderen kann es bei der schwachen Säure Schwefelwasserstoff auch zur Protonierung des Sulfidschwefels zu Hydrogensulfid kommen:



Nach Piontelli [13] ist der gelöste Teil an Bleisulfid abhängig von der Reaktionstemperatur und Konzentration der Silbernitratlösung. Um genauere Aufklärungsarbeit zu

leisten, wird Bleisulfid in seinem Verhalten gegenüber Silbernitrat untersucht. Die Konzentration der Silbersalzlösung und die Temperatur werden variiert.

Tabelle 3.1.5. Bleisulfid wird mit 10 und 1 %iger Silbernitratlösung versetzt und eine Stunde bei unterschiedlichen Temperaturen erwärmt. Gemessen wird das in Lösung gegangene Bleisulfid mittels ICP-AES. Die Fehlerbereiche werden durch drei Wiederholmessungen bestimmt.

| | Konz. Silber- nitrat [%] | Reaktions- zeit [h] | Reaktions- temperatur [°C] | Lösungs- mittel [mL] | Anteil Bleisulfid [%], der durch das Lösungs- mittel gelöst wurde |
|-----|--------------------------------|---------------------------|----------------------------------|----------------------------|---|
| PbS | 10% | 1 | kochen | 10 | 58 ± 1 |
| PbS | 10% | 1 | 60 | 10 | 24 ± 2 |
| PbS | 10% | 1 | RT | 10 | 7 ± 2 |
| PbS | 1% | 1 | kochen | 10 | 30 ± 2 |
| PbS | 1% | 1 | 60 | 10 | 14 ± 1 |
| PbS | 1% | 1 | RT | 10 | 4 ± 2 |

Die Ergebnisse von Piontelli können bestätigt werden. Bei abnehmender Temperatur und Konzentration nimmt auch der Gehalt an gelöstem Bleisulfid ab. Bei einer 10 %igen Silbernitratlösung fällt der Anteil von über 50 % auf 7 %. Bei der 1 %igen Lösung werden in der Siedehitze noch 30 % Bleisulfid gelöst, in der Kälte nur noch etwa 4 %. Ob bei einer weiteren Absenkung der Reaktionstemperatur noch weniger Bleisulfid vom Silbernitrat gelöst wird muß untersucht werden. Da sich das elementare Blei unter den gleichen Bedingungen quantitativ lösen muß, wird parallel eine Bleiprobe untersucht.

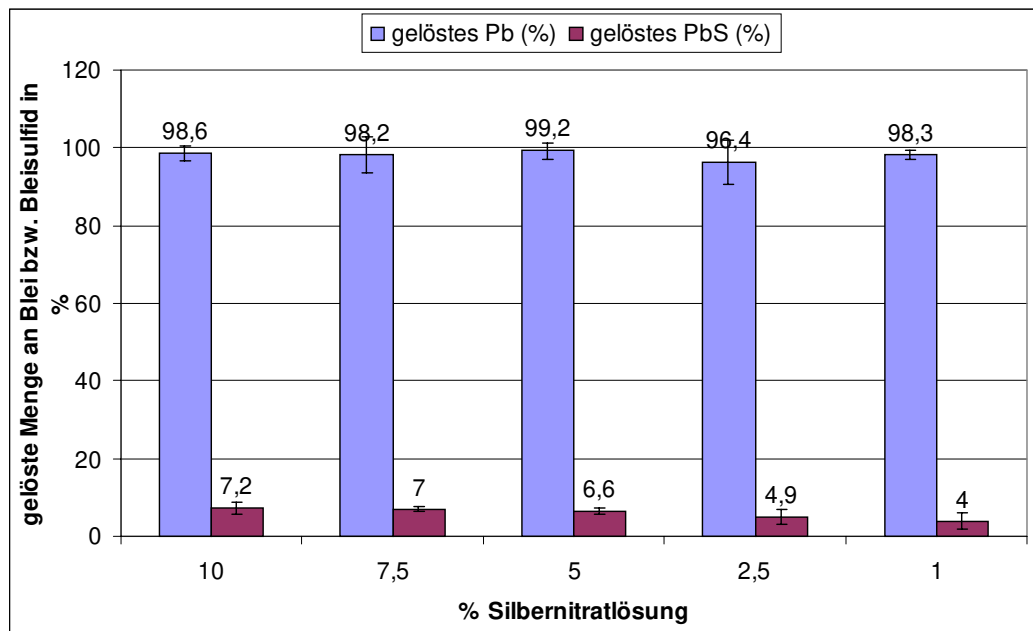
Tabelle 3.1.6. Es werden jeweils eine Probe von Bleisulfid und elementarem Blei unter Kühlung im Eisbad mit 10 mL 10 %iger Silbernitratlösung versetzt und eine Stunde gerührt. Das Filtrat wird abgetrennt und mittels ICP-AES analysiert.

| | Konz. Silber- nitrat [%] | Reaktions- zeit [h] | Reaktions- temperatur [°C] | Lösungs- mittel [mL] | Anteil Bleispezies [%], die durch das Lösungs- mittel gelöst wurde |
|-----|--------------------------------|---------------------------|----------------------------------|----------------------------|--|
| Pb | 10% | 1 | 0 | 10 | 99 ± 1 |
| PbS | 10% | 1 | 0 | 10 | 5 ± 2 |

Der Gehalt an Bleisulfid, der von Silbernitrat gelöst wird sinkt signifikant nicht weiter ab. Die Reaktion läuft auch bei Temperaturen um 0 °C für elementares Blei quantitativ ab. Eine Trennung von Bleisulfid und elementarem Blei bei niedrigen Temperaturen liefert keinen Vorteil gegenüber der bei Raumtemperatur.

Wie erwähnt spielt die Konzentration eine wichtige Rolle bei der quantitativen Trennung von Bleisulfid und metallischem Blei. Ca. 200 mg der einzelnen Spezies werden in einem Becherglas eine Stunde unter Raumtemperatur mit Silbernitratlösungen un-

terschiedlicher Konzentration versetzt. Für jede Konzentration werden getrennte Proben von Bleisulfid und elementarem Blei untersucht.



Grafik 3.1.2. Getrennte Blei- und Bleisulfidproben werden mit Silbernitratlösungen unterschiedlicher Konzentration eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Angegeben ist die jeweilige Menge an Spezies, die in Lösung gegangen ist.

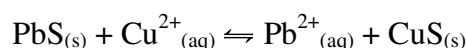
Auch bei sehr kleiner Konzentration der Silbernitratlösung wird das metallische Blei bei Raumtemperatur vollständig gelöst. Der Anteil an gelöstem Bleisulfid nimmt nach Verringerung der Silbernitratkonzentration von $7 \pm 1,5$ % auf 4 ± 2 % ab. Durch die Überschneidung der Fehlerbereiche kann hier nicht von einem signifikanten Unterschied gesprochen werden. Eine Verbesserung der Trennung von Bleisulfid und elementarem Blei wird, wenn überhaupt, durch die Senkung der Silbernitratkonzentration nur minimal erreicht. Der Lösungsprozeß von metallischem Blei soll auch in komplexeren Proben vollständig ablaufen. Um eine genügende Konzentration an Silberionen in der Reaktionslösung zu gewährleisten, wird weiterhin mit einer 10 %igen Silbernitratlösung gearbeitet.

Praktisch sollen zwei Sorten von Proben analysiert werden. Erstens eine Probe, die aus dem Hochofen abgestochen, abgekühlt und im Labor analysiert wird und zweitens ein Gemisch aus geschredderten Autobatterien. Bei den Autobatterien liegt das elementare Blei in kleineren und größeren Stücken vor. Versuche, diese vollständig mit 10 %iger Silbernitratlösung in 15 Minuten oder mit 1 %iger Lösung in einer Stunde zu lösen, erzielten kein befriedigendes Ergebnis. Der Rest Blei konnte mit bloßem Auge auf dem Filter erkannt werden. Auch bei den hochgeglühten Schlacken muß dem System

ausreichend Zeit gegeben werden, um vollständig reagieren zu können. Daher ist eine Verkürzung der Reaktionszeit nicht sinnvoll. Aus diesen Gründen wird bei allen folgenden Untersuchungen die Trennung von elementarem Blei und Bleisulfid mit 10 %iger Silbernitratlösung bei Raumtemperatur und einer Stunde Reaktionszeit durchgeführt.

Trennung elementares Blei – Bleisulfid durch Kupfernitrat

Für die Auflösung von metallischem Blei wurde als billigere Variante zum Silbernitrat das Kupfernitrat erfolgreich eingesetzt. Da Bleisulfid und Silbernitratlösung unter Bildung von schwerlöslichem Silbersulfid reagieren und Kupfernitrat auch ein sehr schwerlösliches Sulfid bildet, ist es ebenfalls notwendig, sein Verhalten gegenüber Bleisulfid aufzuklären.

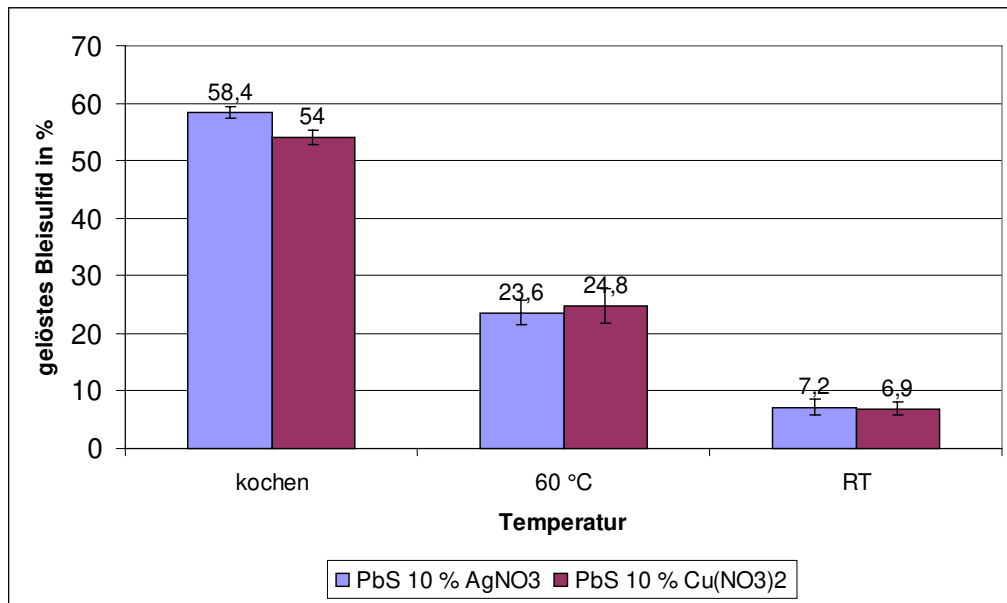


Die Gleichgewichtskonstante wird nach Gleichung 3.1.9 mit den Löslichkeitsprodukten von Bleisulfid (Löslichkeitsprodukt $3,4 \cdot 10^{-28} [\text{mol}^2/\text{L}^2]$ [32]) und Kupfersulfid (Löslichkeitsprodukt $2,0 \cdot 10^{-47} [\text{mol}^2/\text{L}^2]$ [32]) berechnet. Es ergibt sich ein Wert von $1,7 \cdot 10^{19}$. Auch hier liegt das Gleichgewicht auf der Seite der Produkte. Die Versuchsreihe wird analog zu der des Silbernitrates geführt. Zuerst wird das Verhalten von Bleisulfid gegenüber Kupfernitrat bei unterschiedlichen Temperaturen und Lösungsmittelkonzentrationen untersucht. Dazu werden zu ca. 200 mg Bleisulfid 10 mL einer 1 %igen oder 10 %igen Kupfernitratlösung gegeben und eine Stunde bei unterschiedlichen Temperaturen gerührt.

Tabelle 3.1.7. Bleisulfidproben werden mit 10 %iger und 1 %iger Kupfernitratlösung eine Stunde bei unterschiedlicher Temperatur gerührt. Gemessen wurde das gelöste Bleisulfid im Filtrat mittels ICP-AES. Durch drei Wiederholbestimmungen werden die Fehlergrenzen bestimmt.

| | Konz. Kupfer- nitrat [%] | Reaktions- zeit [h] | Reaktions- temperatur [°C] | Lösungs- mittel [mL] | Anteil Bleisulfid [%], der durch das Lösungs- mittel gelöst wurde |
|-----|--------------------------------|---------------------------|----------------------------------|----------------------------|---|
| PbS | 10% | 1 | kochen | 10 | 54 ± 2 |
| PbS | 10% | 1 | 60 | 10 | 33 ± 2 |
| PbS | 10% | 1 | RT | 10 | 7 ± 1 |
| PbS | 1% | 1 | kochen | 10 | 35 ± 2 |
| PbS | 1% | 1 | 60 | 10 | 11 ± 1 |
| PbS | 1% | 1 | RT | 10 | 6 ± 1 |

Durch Senkung der Reaktionstemperatur wird auch beim Kupfernitrat als Lösungsmittel der Anteil an gelöstem Bleisulfid verringert. In der Siedehitze werden von der 10 %igen Lösung noch 54 % gelöst, in der Kälte nur noch 7 %. Die 1 %ige Lösung zeigt ähnliches Verhalten und bei Raumtemperatur besteht kein signifikanter Unterschied zwischen den beiden unterschiedlich konzentrierten Kupfersalzlösungen.



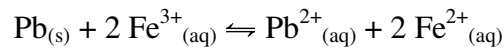
Grafik 3.1.4. Vergleichend sind die gelösten Mengen an Bleisulfid mit den beiden Lösungsmitteln bei unterschiedlichen Temperaturen dargestellt. Der linke Balken gibt die Menge an Bleisulfid wieder, die von Silbernitrat gelöst worden ist, der rechte die Menge, die von Kupfernitrat in Lösung gebracht wurde.

Kupfernitrat zeigt das gleiche Lösungsverhalten gegenüber Bleisulfid wie Silbernitrat. Es zeigt sich beim Vergleich der beiden Lösungsmittel, daß die geringe Löslichkeit des entstehenden Silber- bzw. Kupfersulfides für die Auflösung des Bleisulfides verantwortlich ist. Würde eine Oxidation des sulfidischen Schwefels durch Silber oder Kupfer vorliegen, dann müßte aufgrund des edleren Charakters durch das Silber mehr Bleisulfid in Lösung gehen.

Die Trennung von elementarem Blei und Bleisulfid kann bei Raumtemperatur mit Kupfernitrat als Lösungsmittel gut durchgeführt werden. Es kann als billigere Alternative zum Silbernitrat eingesetzt werden, da im Verfahren doch recht große Mengen an Silber- bzw. Kupfersalzen verbraucht werden.

Versuche mit weiteren Lösungsmitteln

10 %ige Eisen(III)-nitratlösung zeigt das gleiche Verhalten wie Silber- oder Kupfernitratlösung. 200 mg metallisches Blei werden auch bei Raumtemperatur von 10 mL 10 %iger Eisen(III)-nitratlösung schnell aufgelöst.

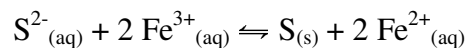


Bei einer vollständigen Oxidation des Bleis liegen die Bleikonzentration bei 96,6 mmol/L. Dadurch sind 193 mmol/L Fe^{2+} -Ionen gebildet worden und es liegen noch 220 mmol/L Fe^{3+} -Ionen in der Lösung vor.

$$E = 0,770 + \frac{0,059}{1} \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (\text{Gl. 3.1.10})$$

Durch die Berechnung ergibt sich ein Potential von 0,77 V.

Die Reaktion müßte besser ablaufen als mit Silber- oder Kupfernitrat. Bleisulfid wird bei Raumtemperatur und einer Stunde Reaktionszeit zu etwa 11 % gelöst. Bedingt durch die geringe Löslichkeit von Bleisulfid (Löslichkeitsprodukt $3,2 \cdot 10^{-28} \text{ mol}^2/\text{L}_2$) sind Sulfidionen in geringem Maß in der Lösung verfügbar. Im Gegensatz zu Silber- oder Kupfersalzlösungen wird mit Fe^{3+} kein schwerlösliches Sulfid gebildet. Eine Redoxreaktion zwischen Eisen und Schwefel kann ablaufen, kolloidaler Schwefel bildet sich und die Lösung wird trübe.



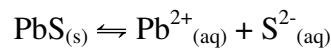
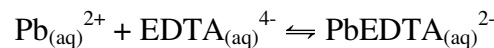
Durch die Reduktion von Fe^{3+} zu Fe^{2+} kommt zur Bildung von Eisen(II)-sulfid, welches mit einem Löslichkeitsprodukt von $3,7 \cdot 10^{-19} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ löslicher ist als die Silber- oder Kupfersulfide.

Da Silber- und Kupfernitrat bei Raumtemperatur weniger Bleisulfid lösen als Eisen(III)-nitrat, wird auf eine weitere Verwendung verzichtet.

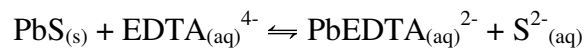
Eine Trennung von elementarem Blei und Bleisulfid ist dann erfolgreich, wenn ein nichtoxidativer Austausch des Schwefels des Bleisulfides durch einen Liganden stattfinden kann und das elementare Blei nicht angegriffen wird. Nur sehr starke Kom-

plexbildner kommen in Frage, um das Blei aus dem schwerlöslichen Bleisulfid (Löslichkeitsprodukt $3,4 \cdot 10^{-28} \text{ [mol}^2/\text{L}^2]$ [32]) herauszulösen. Ein sehr starker Komplexbildner, der in fast allen Laboratorien vorhanden ist, ist Ethylendiamintetraessigsäure (Komplexbildungskonstante PbEDTA $K_1 = 9 \cdot 10^{18} \text{ mol}^{-1}/\text{L}^{-1}$) [27].

Ca. 200 mg Bleisulfid werden eine Stunde in der Siedehitze mit 10 mL 0,5 M EDTA-Lösung (Ammoniak, pH 9) gerührt, abfiltriert und mittels ICP-AES analysiert. Es werden 11 % Bleisulfid gefunden, die in Lösung gegangen sind. Ein weiterer Versuch mit deutlich erhöhter Menge an Komplexbildner und geringerer Einwaage wird durchgeführt. Ca. 100 mg Bleisulfid werden eine Stunde mit 40 mL 1,5 M ammoniakalkalischer EDTA-Lösung erhitzt. Nach dieser Stunde sind 34,5 % Bleisulfid in Lösung gebracht worden. Die Reaktion konnte zwar durch den riesigen Überschuß an Komplexbildner weiter zugunsten des Blei-EDTA-Komplexes verschoben werden, aber eine quantitative Auflösung wurde nicht erreicht. Eine weitere Erhöhung der Konzentration des Lösungsmittels ist nicht sinnvoll, da bereits jetzt 17,5 g (60 mmol) Ethylendiamintetraessigsäure eingesetzt worden sind, um 100 mg (0,4 mmol) Bleisulfid zu lösen.



Daraus resultiert:



Die Komplexbildungskonstante und das Löslichkeitsprodukt berechnen sich nach:

$$K_{\text{Stab}} = \frac{[\text{PbEDTA}^{2-}]}{[\text{Pb}^{2+}] * [\text{EDTA}^{4-}]} \quad (\text{Gleichung 3.1.11})$$

$$L_{\text{PbS}} = [\text{Pb}^{2+}] * [\text{S}^{2-}] \quad (\text{Gleichung 3.1.12})$$

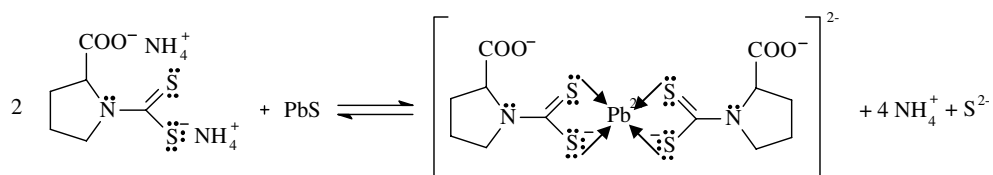
Werden die beiden Gleichungen zusammengefaßt, dann ergibt sich:

$$K_{\text{gesamt}} = K_{\text{Stab}} * L_{\text{PbS}} = \frac{[\text{PbEDTA}^{2-}] * [\text{S}^{2-}]}{[\text{EDTA}^{4-}]} \quad (\text{Gleichung 3.1.13})$$

Für die Gleichgewichtskonstante der gesamten Reaktion ergibt sich nach dem Einsetzen der Stabilitätskonstanten K_{Stab} mit $9 \cdot 10^{18} \text{ mol}^{-1}/\text{L}^{-1}$ und dem Löslichkeitsprodukt von Bleisulfid mit $3,4 \cdot 10^{-28} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ ein Wert von $K_{\text{gesamt}} = 3,06 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$. Das

Ergebnis gibt die experimentell ermittelten Befunde wieder. Nur bei Betrachtung der berechneten Gleichgewichtskonstante liegt das Gleichgewicht auch bei dem starken Komplexbildner EDTA auf der Seite des Bleisulfides. Neben dem EDTA gibt es nicht mehr viele Komplexbildner, die stabilere Komplexe mit Blei bilden. N,N'-bis(2-hydroxybenzyl)-ethylendiamin-N,N'-diacetat [S] mit einer Komplexbildungskonstanten von $2,5 \cdot 10^{29} \text{ mol}^{-1}/\text{L}^{-1}$ bildet den stärksten bekannten Pb-Komplex. Bei Berechnung ergibt sich nach Gleichung 3.1.13 ein Wert von $K_{\text{gesamt}} = 84 \text{ mol/L}$ für die Gleichgewichtsreaktion. N,N'-bis(2-hydroxybenzyl)-ethylendiamin-N,N'-diacetat hat den großen Nachteil, daß es im Chemikalienhandel nur schwer erhältlich und sehr teuer ist. Ein Einsatz in der Routine mit größeren Umsatzmengen kommt dadurch nicht in Frage.

Da Pb^{2+} nach Pearson ein weiches Kation (s^2d^{10}) ist, könnten Komplexbildner mit ebenfalls weichem Gegenion einen quantitativen Austausch der Liganden bewirken. Als Komplexbildner mit weichem Gegenion wird Ammonium-2-carboxy-N,N-cyclotetramethyldithiocarbamidat eingesetzt [H]. Die Reaktion würde über folgende Reaktion ablaufen:



Dieser spezielle Komplexbildner wird verwendet, weil durch seine Wasserlöslichkeit die Reaktion im wäßrigen Medium durchgeführt werden kann. Ca. 50 mg Bleisulfid werden mit 10 mL einer 5 %igen Lösung des Komplexbildners eine Stunde erhitzt, abfiltriert und analysiert. In dem Filtrat werden 11,9 % an gelöstem Bleisulfid gefunden. Auch eine Erhöhung auf 10 %ige und 15 %ige Lösung bringt keine Steigerung. Quantitative Trennungen können mit diesen Komplexbildnern nur gegenüber harten Ionen, wie z. B. Sauerstoff erreicht werden. Mit Ammonium-2-carboxy-N,N-cyclotetramethyldithiocarbamidat löst sich 91,9 % Blei(II)-oxid und 88,7 % Blei(IV)-oxid. Auch bei dem harten Sulfatanion wird zu ca. 70 % ein Austausch vorgenommen. Hier zeigt sich die größere Affinität vom weichen Pb^{2+} zum weichen Gegenion. Bei dem sehr stabilen Bleisulfid mit einem weichen Sulfidanion kommt es nur zu geringen Wechselwirkungen.

Zusammenfassung

Als Lösungsmittel für Bleisulfid kommen in den meisten Fällen oxidierend wirkende Reagenzien, wie z. B. Salpetersäure, Perchlorsäure oder Wasserstoffperoxid in Frage, die den sulfidischen Schwefel oxidieren. Diese Lösungsmittel haben den Nachteil, daß elementares Blei ebenfalls gelöst wird. Komplexierend wirkende Lösungsmittel, wie z. B. Ammoniumacetat, Citronensäure, Natronlauge oder Sulfanilsäure greifen das relativ stabile Bleisulfid nicht an. Mit ihnen kann die Separation Bleisulfid-Blei(II)-oxid erfolgen. Mildere Oxidationsmitteln wie z. B. Silbernitrat oder Kupfernitrat, oxidieren das elementare Blei. Die Reaktion des Bleisulfides mit den beiden Lösungsmitteln aufgrund der Bildung der schwerlöslichen Silber- bzw- Kupfersulfide kann durch Arbeiten bei Raumtemperatur soweit verringert werden, daß eine Trennung der beiden Bleispezies möglich ist.

Versuche, den sulfidischen Schwefel aus dem Bleisulfid durch Liganden eines starken Komplexbildners zu ersetzen, können aufgrund der großen Stabilität des Bleisulfides quantitativ nicht durchgeführt werden.

Verhalten von Bleisulfat gegenüber diversen Lösemitteln

Die Abtrennung der Spezies Bleisulfat ist deshalb von Interesse, da zum Betrieb des Ofens auch Material aus alten Autobatterien eingesetzt wird. Diese Probe besteht aus Blei, Bleidioxid und Bleisulfat. In einem Becherglas werden ca.200 mg Bleisulfat (Pulver, Riedel-de Haën Art-Nr.11531) vorgelegt und eine Stunde mit den unterschiedlichsten Lösungsmitteln unter Rühren zum Sieden erhitzt. Bei Solventien, die nur unter Argon optimale Trennleistung gegenüber metallischem Blei liefern, wird im Rundkolben unter Schutzgas gearbeitet.

Tabelle 3.1.8. Untersuchung des Verhaltens von Bleisulfat gegenüber diversen Lösungsmitteln. Angegeben ist die Menge an Bleisulfat, die mit dem jeweiligen Solvent gelöst wurde.

| Lösungsmittel | Menge an Lösungsmittel [mL] | Anteil Bleisulfat [%], der durch das Lösungsmittel gelöst wurde |
|--|-----------------------------|---|
| gesättigte Ammoniumacetat-Lösung unter Argon | 10 | 97 |
| 0,5 M EDTA-Lösung (alkalisch mit NH ₃) unter Argon | 10 | 99 ^I |
| 30 %ige Natronlauge (im Teflonbecher) | 10 | 98 |
| gesättigte Ammoniumcitratlösung | 30 | 97 |
| konz. Salpetersäure | 12 | 93 ^{II} |
| konzentrierte Perchlorsäure | 10 | 92 ^{III} |
| Ammonium-2-carboxy-N,N-cyclomethylen-dithiocarbamidat | 0,5g | 68 |
| 10 %ige Hydroxylammoniumchlorid-Lösung (pH 2) | 15 | 14 |
| Eisessig | 10 | 10 |
| 10 %ige Citronensäure-Lösung unter Argon | 30 | 7 |
| 10 %ige Kupfernitrat-Lösung | 10 | 6 ^{IV} |
| 10 %ige Silbernitrat-Lösung | 10 | 4 ^{IV} |
| gesättigte Sulfanilsäure-Lösung unter Argon | 30 | 2 |

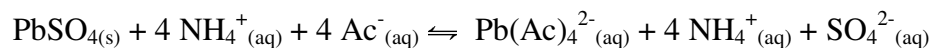
^I) in der Kälte sehr schnell

^{II}) weißer Rückstand zu sehen

^{III}) feiner weißer Niederschlag

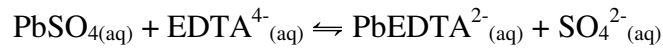
^{IV}) in der Siedehitze

Eine gesättigte Lösung von Ammoniumacetat löst Bleisulfat in der Hitze schnell, bei Raumtemperatur langsamer. Der große Überschuß an Acetationen bewirkt das vollständige Auflösen des Bleisulfates unter Bildung negativ geladener Bleiacetatokomplexe [2].



Wird dagegen mit Essigsäure versucht, Bleisulfat zu lösen, dann geht maximal 10 % des Bleisulfates in Lösung. Essigsäure, als schwache Säure, liegt wenig dissoziiert vor. Die Anzahl der freien Acetationen reicht nicht aus, um Bleisulfat zu lösen. Citronensäure löst Bleisulfat unter den oben angegebenen Bedingungen nicht oder nur in sehr geringen Mengen auf. Im sauren Medium (pH ca. 2) liegt die Citronensäure (pK_s-Wert 2,79 [32]), analog der Essigsäure (pK_s-Wert 4,75 [32]), ebenfalls wenig dissoziiert vor; es findet keine Reaktion mit Bleisulfat statt. Eine ammoniakalkalische Citratlösung reagiert mit Bleisulfat zu den entsprechenden Bleicitratokomplexen. Bei anderen Lösungsmitteln, wie Weinsäure oder Oxalsäure muß ebenfalls im ammoniakalkalischen Medium gearbeitet werden, um Bleisulfat zu lösen [26], [29]. Eine gesättigte Lösung von Sulfanilsäure (4-Amino-Benzolsulfonsäure), ebenfalls eine schwache organische Säure (pK_s-Wert 3,34 [16]) zeigt unter den angegebenen Bedingungen mit

Bleisulfat keine Reaktion. Mit einer ammoniakalkalischen Lösung von Ethylendiamintetraacetate wird Bleisulfat schon bei Raumtemperatur schnell gelöst:



Analog zum Bleisulfid kann auch hier die effektive Komplexbildungskonstante berechnet werden:

$$K_{\text{Stab}} = \frac{[\text{PbEDTA}^{2-}]}{[\text{Pb}^{2+}] * [\text{EDTA}^{4-}]} \quad (\text{Gleichung 3.1.11})$$

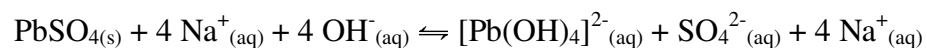
$$L_{\text{PbSO}_4} = [\text{Pb}^{2+}] * [\text{SO}_4^{2-}] \quad (\text{Gleichung 3.1.14})$$

Werden die beiden Gleichungen zusammengefaßt, dann ergibt sich:

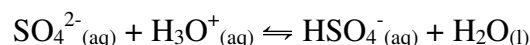
$$K_{\text{gesamt}} = K_{\text{Stab}} * L_{\text{PbSO}_4} = \frac{[\text{PbEDTA}^{2-}] * [\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{EDTA}^{4-}]} \quad (\text{Gleichung 3.1.15})$$

Bei der Voraussetzung einer Stöchiometrie von 1:1 werden die relevanten Größen $L_{\text{PbSO}_4} = 1,5 * 10^{-8} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ [32] und $K_{\text{Stab}} = 9 * 10^{18} \text{ mol}^{-1}/\text{L}^{-1}$ [27] in die Gleichung 3.1.15 eingesetzt. Für die effektive Gleichgewichtskonstante ergibt sich ein Wert von $K_{\text{gesamt}} = 1,35 * 10^{11} \text{ mol/L}$. Im Gegensatz zu Bleisulfid ($K_{\text{gesamt}} = 3,06 * 10^{-9} \text{ mol/L}$) liegt das Gleichgewicht der Reaktion auf der Seite der Bildung des Blei-EDTA-Komplexes, es kommt zu einer schnellen Auflösung des Bleisulfates.

Natronlauge löst Bleisulfat ebenfalls gut auf, es bilden sich Hydroxoplumbate.



Der Lösungsvorgang bei den beiden Säuren Perchlorsäure und Salpetersäure beruht nicht auf oxidativen Prozessen, sondern auf der Protonierung des Sulfatanions.



Die Umsetzung läuft unter den gegebenen Bedingungen nicht zu 100 % ab, es verbleibt ein Rückstand im Reaktionsgefäß.

Hydroxylammoniumchlorid zeigt bei Bleisulfat ein ähnliches Verhalten wie beim Bleisulfid. Durch den Überschuß an Chloridionen wird partiell Chloroplumbat gebildet.

Die milden Oxidationsmittel wie Silber- und Kupferniträt lösen Bleisulfat auch in der Hitze nicht auf.

Zusammenfassung

Gute Lösungsmittel für Bleisulfat sind Ammoniumacetat, Natronlauge und EDTA-Lösung. Sie bilden stabile Komplexe, die in Wasser leicht löslich sind. Nicht oder nur wenig löslich ist Bleisulfat dagegen in Citronensäure, Sulfanilsäure, Silber- und Kupferniträt. Oxidierende Säuren, wie Perchlorsäure und Salpetersäure lösen Bleisulfat unter den gegebenen Bedingungen nicht vollständig auf. Sie sind daher als Lösungsmittel nicht geeignet, um Bleisulfat von anderen Bleispezies abzutrennen. Die gefundenen geeigneten Lösungsmittel, die Bleisulfat entweder vollständig lösen oder keine Reaktion hervorrufen, geben dem Anwender, zumindest bei der Trennung Bleisulfat-metallisches Blei, die Möglichkeit, die Reihenfolge der zu lösenden Spezies zu bestimmen. Mit Silber- oder Kupferniträt kann zuerst das elementare Blei gelöst werden, dagegen wird mit Ammoniumacetat, Natronlauge oder EDTA-Lösung zuerst das Bleisulfat in Lösung gebracht. Blei(II)-oxid wird von Bleisulfat durch Citronensäure oder Sulfanilsäure durch Auflösen des Oxides getrennt. Bleisulfid, als schwerstlösliche Verbindung, wird immer erst nach dem Lösen von Bleisulfat mit Ammoniumacetatlösung oder Natronlauge durch Salpetersäure in Lösung gebracht, da es kein Lösungsmittel gibt, welches zuerst Bleisulfid löst und mit Bleisulfat nicht reagiert.

Verhalten von Bleidioxid gegenüber diversen Lösemitteln

Bleidioxid ist in Autobatterien neben Bleisulfat und elementarem Blei Hauptbestandteil. Daher wird diese Spezies ebenfalls in seinem Verhalten gegen diverse Lösungsmittel untersucht. Die Versuchsführung ist analog der vorherigen. Wenn nicht anders angegeben wird ca. 200 mg Bleidioxid (Pulver, Riedel-de Haën Art-Nr.11527) eine Stunde in einem Becherglas mit Uhrglas als Deckel unter Rühren erhitzt, abgekühlt, abfiltriert und das Filtrat mittels ICP-AES analysiert.

Tabelle 3.1.9. Bleidioxid wird mit verschiedenen Lösungsmitteln behandelt. Gemessen wurde der Anteil an Bleidioxid, der nach einer Stunde rühren in der Hitze in Lösung gegangen ist.

| Lösungsmittel | Menge an Lösungsmittel [mL] | Anteil Bleidioxid [%], der durch das Lösungsmittel gelöst wurde |
|--|-----------------------------|---|
| 0,5 M EDTA-Lösung unter Argon (alkalisch mit NH ₃) | 10 | 100 |
| 10 %ige Citronensäure-Lösung unter Argon | 30 | 100 |
| gesättigte Sulfanilsäure-Lösung unter Argon | 30 | 96 ^I |
| 10 %ige Hydroxylammoniumchlorid-Lösung (pH 2) | 15 | 95 ^{II} |
| Ammonium-2-carboxy-N,N-cyclomethylen-dithiocarbamidat | 0,5g/10 mL | 89 |
| 30 %ige Natronlauge (im Teflonbecher) | 10 | 72 ^{III} |
| konzentrierte Perchlorsäure | 10 | 70 ^{IV} |
| konz. Salpetersäure | 12 | 59 ^{IV} |
| Eisessig | 10 | 22 ^{IV} |
| gesättigte Ammoniumacetat-Lösung unter Argon | 10 | 20 |
| 10 %ige Silbernitrat-Lösung | 10 | nn ^V |
| 10 %ige Kupfernitrat-Lösung | 10 | nn ^V |

^I) rote trübe Lösung

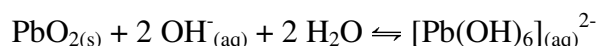
^{II}) heiß abfiltrieren, sonst fällt Blei(II)-chlorid aus

^{III}) rotbrauner Rückstand

^{IV}) roter Rückstand

^V) in der Siedehitze

Bleidioxid reagiert genau wie Bleisulfat sehr schnell mit EDTA-Lösung. Ob das Pb⁴⁺ zum Pb²⁺ reduziert wird oder sich ein sehr stabiler Blei-EDTA-Komplex gebildet hat wird in Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt. Die resultierende Lösung hat keine oxidierenden Eigenschaften mehr, da bei Zugabe von Iodid keine Bildung von Iod zu beobachten ist. Das gleiche Verhalten wird auch bei Citronensäure und Sulfanilsäure beobachtet. Da Bleidioxid selber ein starkes Oxidationsmittel ist, findet ein oxidativer Angriff durch Salpetersäure oder Perchlorsäure nicht statt. Durch die sehr geringe Löslichkeit von Bleidioxid liegen nur wenige freie Sauerstoffionen in der Lösung vor, die von den Protonen der Säure abgefangen werden können, die Reaktion läuft sehr langsam ab [15]. Kupfer- oder Silbernitrat reagieren unter den vorliegenden Bedingungen nicht mit Bleidioxid. Mit Natronlauge werden mit Bleidioxid Hexahydroxoplumbate gebildet.



Wie bei den vorherigen Untersuchungen schon erwähnt, ist das Potential eines Redoxpaares abhängig vom pH-Wert. Das Potential von $\text{PbO}_2 + 4 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 6 \text{H}_2\text{O}$ liegt im sauren Bereich bei + 1,66 V [15]. Beim Übergang in den alkalischen Bereich (pH 14) fällt das Potential ab. Für die Reaktion $\text{PbO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 4 \text{OH}^-$ wird ein Wert von + 0,28 V angegeben [15]. Diese Werte entsprechen nicht den in der

Lösung vorliegenden Potentialen, sie sollen nur die Tendenz wiedergeben. Das Pb^{4+} wird durch die Absenkung des Potentials stabilisiert und bildet mit den Hydroxidionen Hexahydroxoplumbate $[\text{Pb}(\text{OH})_6]^{2-}$ [15] anstatt zum Pb^{2+} reduziert zu werden. Diese Reaktion läuft unter den vorliegenden Bedingungen nicht quantitativ ab, es ist noch ein brauner Rest von Bleidioxid zu sehen. Ammoniumacetat kommt als Lösungsmittel für Bleidioxid nicht in Frage. Die Reaktion ist mit 20 % gelöstem Bleidioxid unvollständig. Bleidioxid wird vom milden Reduktionsmittel Hydroxylammoniumchlorid schnell aufgelöst. Zur Trennung der Blei(II)- und Blei(IV)-oxide wird nach J. Clark, S.F. Kern [4] Sulfanilsäure eingesetzt, wobei Bleidioxid mit dem Solvens nicht reagiert. Beim Kochen von Bleidioxid mit Sulfanilsäure, anschließendem Abfiltrieren und Analysieren mittels ICP-AES wird das gesamte eingesetzte Bleidioxid gelöst im Filtrat wiedergefunden. Die Lösung ist dunkelrot und trübe, ein Niederschlag liegt aber nicht vor, da durch Filtration und Zentrifugation kein Rückstand separiert werden kann. Sulfanilsäure löst entgegen den Beobachtungen von Clark und Kern auch Bleidioxid. Versuche bei Raumtemperatur oder bei längerem Kochen führten zu den gleichen Ergebnissen.

Zusammenfassung

Soll Bleidioxid von elementarem Blei getrennt werden, dann kann, genau wie beim Bleisulfat, entweder das elementare Blei zuerst mit Silber- oder Kupfernitrat abgetrennt werden, oder Bleidioxid wird mit Citronensäure, EDTA-Lösung, Hydroxylammoniumchlorid oder Sulfanilsäure vor dem Blei gelöst. Bei der Trennung von Bleisulfat und Bleidioxid und auch bei Bleisulfid und Bleidioxid muß zuerst das Bleidioxid gelöst werden. Bei beiden Spezies geschieht dies mit Citronensäure oder Sulfanilsäure. Die Trennung der beiden Bleioxide kann mit den untersuchten Lösungsmitteln nicht durchgeführt werden, ist aber nicht existenziell für die Speziierung der anfallenden Proben. Ein möglicher Ansatz ist die Umwandlung des Bleioxides mit Amidoschwefelsäure oder Schwefelsäure zum Bleisulfat und deren mögliche Abtrennung mit den bekannten Lösungsmitteln. Ein weiterer Ansatz ist die Ausnutzung des Oxidationsmittels Bleidioxid, um beispielsweise Chlorid zu oxidieren, und den Gehalt des entstehenden Chlors zu bestimmen.

3.1.3. Zusammenfassung

Das Ziel, für jede der eingesetzten Spezies Lösungsmittel zu finden, mit denen eine schnelle und vollständige Reaktion stattfindet oder gegenüber denen kein Umsatz erfolgt, konnte bis auf die Trennung von Blei(II)- und Blei(IV)-oxid erreicht werden. Es lassen sich mit den gefundenen Ergebnissen Vorhersagen machen, ob Gemische von zwei oder mehr Bleispezies durch selektives Lösen getrennt werden können. Bei der Trennung von einigen Bleiverbindungen kann die Lösereihenfolge der Spezies durch die Wahl des Lösungsmittels variiert werden. Liegen oxidische Spezies vor, so werden sie fast immer als erstes gelöst. Liegt Bleisulfid in der Probe vor, dann werden alle anderen Spezies vorher gelöst und das Bleisulfid mit einer oxidierenden Säure zuletzt in Lösung gebracht.

In der nachfolgenden Tabelle soll ein einfacher Überblick der in diesem Kapitel durchgeführten Untersuchungen gegeben werden.

Tabelle 3.1.13. Verhalten von Bleispezies gegenüber diversen Lösungsmitteln. Den einzelnen Bleiverbindungen werden die Lösungsmittel gegenübergestellt. Die blaugrünen Felder signalisieren vollständige Auflösung, die hellgrauen stehen für keine Reaktion mit dem Lösungsmittel. Bei den ockerfarbenen Feldern ist keine Trennung möglich.

| | PbO | PbO ₂ | PbSO ₄ | Pb | PbS |
|-----------------------------------|------------|------------------|-------------------|------------|------------|
| Wasser | 0 - 5 % | 0 - 5 % | 0 - 5 % | 0 - 5 % | 0 - 5 % |
| Hydroxylammoniumchlorid | 95 - 100 % | 95 - 100 % | 5 - 95 % | 0 - 5 % | 5 - 95 % |
| Citronensäure | 95 - 100 % | 95 - 100 % | 0 - 10 % | 0 - 5 % | 0 - 7 % |
| Sulfanilsäure unter Argon | 95 - 100 % | 95 - 100 % | 0 - 5 % | 0 - 5 % | 0 - 7 % |
| Ammoniumacetat unter Argon | 95 - 100 % | 5 - 95 % | 95 - 100 % | 0 - 5 % | 0 - 7 % |
| Natronlauge | 95 - 100 % | 5 - 95 % | 95 - 100 % | 0 - 5 % | 0 - 7 % |
| EDTA unter Argon | 95 - 100 % | 95 - 100 % | 95 - 100 % | 0 - 5 % | 5 - 95 % |
| Silbernitrat bei Raumtemp. | 5 - 95 % | 0 - 5 % | 0 - 7 % | 95 - 100 % | 0 - 7 % |
| Kupferniträt bei Raumtemp. | 5 - 95 % | 0 - 5 % | 0 - 7 % | 95 - 100 % | 0 - 7 % |
| Salpetersäure | 95 - 100 % | 5 - 95 % | 5 - 95 % | 95 - 100 % | 95 - 100 % |

Die Bleispezies geht vollständig in Lösung
 Unter diesen Bedingungen ist keine Trennung möglich
 Die Bleispezies reagiert unter diesen Bedingungen nicht mit dem Solvens

| |
|------------|
| 95 - 100 % |
| 5 - 95 % |
| 0 - 5 % |

Die Speziierung ist dann insoweit möglich, als in einer Zelle sowohl blaue wie helle Fenster auftreten.

3.2 Untersuchung binärer Gemische

3.2.1. Allgemeiner Vorgang

Im Kapitel 3.1 werden die einzelne Bleispezies in ihrem Verhalten gegenüber den unterschiedlichsten Lösungsmitteln untersucht. Es werden Solventien aufgezeigt, in denen sich die eine Bleispezies nicht, die andere vollständig löst. Ob sich in einer Probe nebeneinander vorliegende Spezies durch die Lösungsmittel wirklich quantitativ trennen lassen, wird in diesem Abschnitt näher betrachtet. Zuerst sollen einfache modellierte Proben, bestehend aus zwei Bleispezies, durch selektive Separation voneinander getrennt werden. Aus dem binären Gemisch soll mit dem entsprechenden Lösungsmittel eine Komponente gelöst und durch Filtration von der anderen Spezies abgetrennt werden. Die auf dem Filter verbleibende zweite Spezies wird in einem weiteren Schritt mit einem für sie spezifischen Lösungsmittel ebenfalls vollständig in Lösung gebracht. Die beiden Filtrate werden mittels ICP-AES auf ihren Gehalt an gelöstem Blei analysiert.

Untersucht werden alle zehn Kombinationsmöglichkeiten der fünf Bleispezies, die in den von der Firma Metaleurop gelieferten Proben zu erwarten sind: Bleisulfid, Bleisulfat, elementares Blei, Blei(II)-oxid und Blei(IV)-oxid.

Allgemein werden in einem Becherglas mit Uhrglas als Deckel, oder wenn angegeben in der in Kap 3.1.1 aufgezeigten Schutzgasapparatur, je 100 mg der beiden Spezies eingewogen, mit dem Lösungsmittel versetzt und unter Rühren eine Stunde erwärmt. Nach dem Abkühlen wird über die in Abb. 3.1.2 dargestellte Filtrationsapparatur die Lösung vom verbleibenden Feststoff getrennt. Um eventuell im Filter festhängende Substanz im nächsten Lösungsschritt nicht zu verlieren, wird der komplette Filter mit in das Reaktionsgefäß überführt. Nach Zugabe des zweiten Lösungsmittels, in den meisten Fällen Salpetersäure, wird maximal eine weitere Stunde unter Rühren in der Siedehitze erwärmt, bis der verbliebene Feststoff gelöst ist. Bei Verwendung der Schutzgasapparatur kann nach dem Filtrieren der zweite Lösungsschritt im Becherglas durchgeführt werden, da die Trennung schon vollzogen worden ist und nur noch der Rest gelöst werden soll. In den Filtraten wird der Anteil an gelöstem Blei mittels ICP-AES analysiert.

3.2.2. Ergebnisse der Trennung der binären Gemische

Blei und Bleioxid

Tabelle 3.2.1. Trennung von Blei und Bleioxid mit selektiven Lösungsmitteln. Der Lösungsprozeß wird in der Tabelle von links nach rechts wiedergegeben. Zuerst ist das Lösungsmittel und die eingesetzte Menge angegeben, mit dem der erste Schritt durchgeführt wird. Dann kommt die Angabe der zu erwartenden Bleispezies und zuletzt die Menge an gelöster Spezies, die im Filtrat wiedergefunden wird. Die Reihenfolge wiederholt sich für die zweite Bleispezies.

| erstes Lösungsmittel | Menge Lösungs- mittel [mL] | Menge gelöstes Pb im 1. Schritt [%], berechnet als PbO | zweites Lösungs- mittel | Menge Lösungs- mittel [mL] | Menge gelöstes Pb im 2. Schritt [%] |
|--|-------------------------------------|--|-------------------------------|-------------------------------------|---|
| 0,5 M EDTA- Lösung (Ar) | 10 | PbO 101 | HNO ₃ | 6 | Pb 101 |
| gesättigte Sulfanil- säurelösung (Ar) | 30 | PbO 98 | HNO ₃ | 6 | Pb 98 |
| gesättigte Ammonium- acetatlösung (Ar) | 10 | PbO 102 | HNO ₃ | 6 | Pb 100 |
| 10 %ige Citronen- säurelösung (Ar) | 30 | PbO 102 | HNO ₃ | 6 | Pb 97 |
| 30 %ige Natronlauge | 10 | PbO 98 | HNO ₃ | 6 | Pb 102 |
| 10 %ige NH ₂ OH * HCl | 15 | PbO 96 | HNO ₃ | 6 | Pb 96 |

(Ar): Der erste Löseschritt wird unter Schutzgas durchgeführt.

Die Trennung von Blei(II)-oxid und elementarem Blei kann durch die in Kapitel 3.1 gefundenen Lösungsmittel mit sehr guten Ergebnissen durchgeführt werden. Hydroxylammoniumchlorid als Lösungsmittel hat den großen Nachteil, daß beim Verdünnen Bleichlorid ausfallen kann. Durch nachträgliche Zugabe eines Chelatbildners, z. B. EDTA, kann dies verhindert werden. Der einfachere Weg wäre ein sofortiger Einsatz von EDTA-Lösung zur Trennung der beiden Bleispezies.

Blei und Bleisulfid

Tabelle 3.2.2. In der ersten und zweiten Spalte ist das Lösungsmittel und die eingesetzte Menge aufgeführt, mit der die Spezies in der dritten Spalte, hier elementares Blei gelöst wird. Das Ergebnis wird in Spalte vier dargestellt. Die Spalten fünf bis acht geben in der gleichen Reihenfolge die Auflösung des Bleisulfides wieder.

| erstes Lösungsmittel bei Raumtemperatur | Menge Lösungs- mittel [mL] | Menge gelöstes Pb im 1. Schritt [%] | zweites Lösungs- mittel | Menge Lösungs- mittel [mL] | Menge gelöstes Pb im 2. Schritt [%], berechnet als PbS |
|---|-------------------------------------|---|-------------------------------|-------------------------------------|--|
| 10 %ige Silbernitrat- lösung (RT) | 10 | Pb 102 | HNO ₃ | 6 | PbS 96 |
| 10 %ige Kupfernitrat- lösung (RT) | 10 | Pb 103 | HNO ₃ | 6 | PbS 97 |

(RT): Die Reaktion findet bei Raumtemperatur statt.

Silber- oder Kupfernitratlösung lösen das metallische Blei, das Bleisulfid bleibt als Feststoff zurück. Durch Arbeiten bei Raumtemperatur kann die Trennung dieser beiden Spezies mit guten Ergebnissen erreicht werden, siehe Kapitel 3.1.

Blei und Bleidioxid

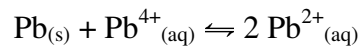
Tabelle 3.2.3. Der Lösungsprozeß wird in der Tabelle von links nach rechts dargestellt. Ganz links ist das erste Lösungsmittel und die eingesetzte Menge angegeben, dann die gelöste Spezies mit dem in Lösung gegangenen Gehalt. Daran schließt sich in gleicher Reihenfolge der zweite Lösungsschritt an.

| erstes Lösungsmittel | Menge Lösungs- mittel [mL] | Menge gelöstes Pb im 1. Schritt [%], berechnet als PbO ₂ bzw. Pb | zweites Lösungs- mittel | Menge Lösungs- mittel [mL] | Menge gelöstes Pb im 2. Schritt [%], berechnet als Pb bzw. PbO ₂ |
|--|-------------------------------------|---|-------------------------------|-------------------------------------|---|
| 0,5 M EDTA- Lösung (Ar) | 10 | PbO ₂ 100 | HNO ₃ | 6 | Pb 97 |
| 10 %ige Citronen- säurelösung (Ar) | 30 | PbO ₂ 99 | HNO ₃ | 6 | Pb 97 |
| gesättigte Sulfanil- säurelösung (Ar) | 30 | PbO ₂ 97 | HNO ₃ | 6 | Pb 100 |
| 10 %ige NH ₂ OH * HCl | 15 | PbO ₂ 98 | HNO ₃ | 6 | Pb 98 |
| 10 %ige Silbernitrat- lösung (RT) | 10 | Pb 101 | NH ₄ Ac | 10 | PbO ₂ 100 |
| 10 %ige Kupfernitrat- lösung (RT) | 10 | Pb 130 | NH ₄ Ac | 10 | PbO ₂ 63 |

(Ar): Der erste Löseschritt wird unter Schutzgas durchgeführt.

(RT): Die Reaktion findet bei Raumtemperatur statt.

Die in Kapitel 3.1 gefundenen Lösungsmittel lassen eine Variation der Reihenfolge der Trennung von elementarem Blei und Bleidioxid zu. Bei den oberen vier Lösungsmitteln wird zuerst das Blei(IV)-oxid und dann das metallische Blei gelöst. Sollten dabei stark oxidierend wirkende freie Blei(IV)-Ionen (Normalpotential von + 1,66 V ($\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Pb}^{4+} + 2\text{e}^-$ [15]) entstehen, dann würde elementares Blei (Normalpotential $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$: - 0,123 V [15]) angegriffen werden.



Da aber das elementare Blei zu fast 100 % in der zweiten Fraktion wiedergefunden wird, ist dies ein weiterer Hinweis, daß bei allen vier Lösungsprozessen kein oxidierend wirkendes Blei(IV) vorliegt, welches sofort Blei angreifen würde. Bei den unteren zwei Solventien wird zuerst das elementare Blei gelöst. Ammoniumacetat- oder alkalische EDTA-Lösung reagieren schneller mit Bleidioxid als Salpetersäure (siehe Abschnitt 3.1.2.) und werden daher zur vollständigen Auflösung des verbliebenen Restes eingesetzt.

Bei Kupfernitratlösung kommt es zu einer Abweichung der in Abschnitt 3.1.2 gefundenen Ergebnissen. Bei der Anwesenheit von elementarem Blei und Bleidioxid in einer Kupfernitratlösung geht unter den vorgegebenen Bedingungen Bleidioxid partiell in Lösung. Ist nur Bleidioxid in der Lösung vorhanden, dann kommt es zu keiner Reaktion (vgl. Tabelle 3.1.9). Bei Wiederholung der Versuchsreihe werden die gleichen Ergebnisse erzielt. Bleidioxid als starkes Oxidationsmittel greift in Kupfernitratlösung bei Raumtemperatur bereits elementares Blei an und es kommt zur Synproportionierung. Ein Unterschied der beiden Lösungsmittel ist das niedrigere Potential von Kupfer (+ 0,33 V, Kap. 3.1.2) gegenüber dem Silber (+ 0,785 V, Kap 3.1.2). Bleidioxid, mit einem Potential von ca. 1,0 V bei pH 7 kann mit dem Kupfer in Konkurrenz treten, es kommt zum partiellen Lösen des metallischen Bleis. Diese Erkenntnisse zeigen, daß die Ergebnisse aus Abschnitt 3.1 nicht ohne weitere Untersuchungen auf komplexere Proben angewendet werden können.

Blei und Bleisulfat

Tabelle 3.2.4. Links in der Tabelle ist das Solvent dargestellt, mit dem im ersten Schritt die Bleispezies gelöst wird. Daran schließt sich das Ergebnis der mit diesem Lösungsmittel in Lösung gegangenen Bleispezies an. In der rechten Hälfte der Tabelle ist der zweite Lösungsschritt aufgezeigt.

| erstes Lösungsmittel | Menge Lösungs- mittel [mL] | Menge gelöstes Pb im 1. Schritt [%], berechnet als PbSO₄ bzw. Pb | zweites Lösungs- mittel | Menge Lösungs- mittel [mL] | Menge gelöstes Pb im 2. Schritt [%], berechnet als Pb bzw. PbSO₄ |
|--|---|--|--|---|--|
| gesättigte Ammonium- acetatlösung (Ar) | 10 | PbSO ₄ 99 | HNO ₃ | 6 | Pb 97 |
| 30 %ige Natronlauge | 10 | PbSO ₄ 98 | HNO ₃ | 6 | Pb 103 |
| 0,5 M EDTA- Lösung (Ar) | 10 | PbSO ₄ 96 | HNO ₃ | 6 | Pb 97 |
| Silbernitrat (RT) | 10 | Pb 97 | EDTA | 10 | PbSO ₄ 104 |
| Kupfernitrat (RT) | 10 | Pb 102 | EDTA | 10 | PbSO ₄ 97 |

(Ar): Der erste Löseschritt wird unter Schutzgas durchgeführt.

(RT): Die Reaktion findet bei Raumtemperatur statt.

Die Ergebnisse zeigen keine Abweichung von den Untersuchungen in Abschnitt 3.1.2. Mit den dort vorgeschlagenen Lösungsmitteln läßt sich das Gemisch aus elementarem Blei und Bleisulfat sehr gut trennen. Auch kann die Reihenfolge der Trennung frei gewählt werden. Aufgrund der schnelleren Reaktion im Vergleich zu Salpetersäure wird EDTA als Lösungsmittel im zweiten Schritt zur Auflösung des Bleisulfates eingesetzt.

Bleioxid und Bleisulfat

Tabelle 3.2.5. Im erstem Lösungsschritt, in der Tabelle links dargestellt, wird Bleioxid mit unterschiedlichen Reagenzien aus dem binären Gemisch herausgelöst. Die in Lösung gegangene Menge ist in Spalte vier wiedergegeben. Der verbliebene Rest, das Bleisulfat, wird mit EDTA gelöst, das Ergebnis ist in Spalte 8 aufgeführt.

| erstes Lösungsmittel | Menge Lösungsmittel [mL] | Menge gelöstes Pb im 1. Schritt [%], berechnet als PbO | zweites Lösungsmittel | Menge Lösungsmittel [mL] | Menge gelöstes Pb im 2. Schritt [%], berechnet als PbSO ₄ |
|-------------------------------------|--------------------------|--|-----------------------|--------------------------|--|
| gesättigte Sulfanilsäurelösung (Ar) | 30 | PbO 102 | 10 | EDTA | PbSO ₄ 97 |
| 10 %ige Zitronensäurelösung (Ar) | 30 | PbO 96 | 10 | EDTA | PbSO ₄ 98 |

(Ar): Der erste Löseschritt wird unter Schutzgas durchgeführt.

Die Trennung von Bleioxid und Bleisulfat kann auch ohne Schwierigkeiten durchgeführt werden. Alle in Kapitel 3.2.1 aufgezeigten Möglichkeiten liefern sehr gute Ergebnisse. Leider kann die Reihenfolge nicht variiert werden. Bleioxid wird immer als erste Spezies gelöst.

Bleioxid und Bleisulfid

Tabelle 3.2.6. Trennung des binären Gemisches aus Bleisulfid und Bleioxid. Die Reihenfolge der Separation ist von links nach rechts dargestellt. Zuerst wird das oxidische Blei mit den diversen Lösungsmitteln aus dem Gemisch herausgelöst, dann wird nach dem Abfiltrieren das verbliebene sulfidische Blei mit Salpetersäure gelöst. Angegeben sind die Mengen an Spezies, die nach dem jeweiligen Schritt in Lösung gegangen sind.

| erstes Lösungsmittel | Menge Lösungsmittel [mL] | Menge gelöstes Pb im 1. Schritt [%], berechnet als PbO | zweites Lösungsmittel | Menge Lösungsmittel [mL] | Menge gelöstes Pb im 2. Schritt [%], berechnet als PbS |
|--------------------------------------|--------------------------|--|-----------------------|--------------------------|--|
| 10 %ige Zitronensäurelösung (Ar) | 30 | PbO 98 | HNO ₃ | 6 | PbS 100 |
| gesättigte Sulfanilsäurelösung (Ar) | 30 | PbO 99 | HNO ₃ | 6 | PbS 98 |
| gesättigte Ammoniumacetatlösung (Ar) | 10 | PbO 98 | HNO ₃ | 6 | PbS 97 |
| 30 %ige Natronlauge | 10 | PbO 94 | HNO ₃ | 6 | PbS 95 |

(Ar): Der erste Lösungsschritt wird unter Schutzgas durchgeführt.

Bleioxid läßt sich wieder nur als erste Spezies abtrennen, das schwerlösliche Bleisulfid wird dann im zweiten Schritt gelöst. Die Lösungsmittel entsprechen den Erwartungen aus Kapitel 3.1.

Bleioxid und Bleisulfid

Tabelle 3.2.7. Der Lösungsprozeß wird in der Tabelle von links nach rechts dargestellt. In der ersten Spalte ist das Reagenz angegeben, mit dem zuerst das Bleioxid gelöst wird. Die in Lösung gegangene Menge wird in Spalte 4 wiedergegeben. Der anschließende Lösungsschritt mit Salpetersäure löst das verbliebene Bleisulfid, die Ergebnisse stehen in der achten Spalte.

| erstes Lösungsmittel | Menge Lösungs- mittel [mL] | Menge gelöstes Pb im 1. Schritt [%], berechnet als PbO ₂ | zweites Lösungs- mittel | Menge Lösungs- mittel [mL] | Menge gelöstes Pb im 2. Schritt [%], berechnet als PbS |
|--|-------------------------------------|---|-------------------------------|-------------------------------------|--|
| 10 %ige Citronen- säurelösung (Ar) | 30 | PbO ₂ 99 | HNO ₃ | 6 | PbS 98 |
| gesättigte Sulfanil- säurelösung (Ar) | 30 | PbO ₂ 98 | HNO ₃ | 6 | PbS 100 |

(Ar): Der erste Löseschritt wird unter Schutzgas durchgeführt.

Die Auflösung von Bleioxid liefert bei beiden Lösungsmitteln sehr gute Ergebnisse. Bleioxid ist in saurem Medium ein starkes Oxidationsmittel, aber durch die Komplexierung mit Citronensäure oder Sulfanilsäure wird das Potential sehr stark herabgesetzt. Eine Oxidation des Sulfidschwefels findet nicht statt.

Bleidioxid und Bleisulfat

Tabelle 3.2.8. Die Trennung des binären Gemisches aus Bleidioxid und Bleisulfat wird untersucht. Zuerst soll Bleidioxid mit den links angegebenen Lösungsmitteln in Lösung gebracht werden, dann wird nach dem Abfiltrieren der Rest, das verbliebene Bleisulfat, mit EDTA gelöst. Die Ergebnisse sind in den Spalten 4 und 8 aufgeführt.

| erstes Lösungsmittel | Menge Lösungsmittel [mL] | | Menge gelöstes Pb im 1. Schritt [%], berechnet als PbO ₂ | zweites Lösungsmittel | Menge Lösungsmittel [mL] | | Menge gelöstes Pb im 2. Schritt [%], berechnet als PbSO ₄ |
|-------------------------------------|--------------------------|------------------|---|-----------------------|--------------------------|-------------------|--|
| 10 %ige Citronensäurelösung (Ar) | 30 | PbO ₂ | 97 | EDTA | 10 | PbSO ₄ | 95 |
| gesättigte Sulfanilsäurelösung (Ar) | 30 | PbO ₂ | 94 | EDTA | 10 | PbSO ₄ | 104 |

(Ar): Der erste Löseschritt wird unter Schutzgas durchgeführt.

Bei der Trennung von Bleidioxid und Bleisulfat wird immer zuerst das Bleidioxid gelöst. Die optimale Lösung wird mit Citronensäure oder Sulfanilsäure erreicht.

Bleisulfid und Bleisulfat

Tabelle 3.2.9. Der linke Teil der Tabelle gibt die Lösungsmittel wieder, mit denen Bleisulfat im ersten Schritt gelöst werden soll. Im Rest soll Bleisulfid verbleiben, welches nach dem Abtrennen mit Salpetersäure ebenfalls gelöst wird. In Spalte 4 und 8 sind die jeweils im Filtrat gefundenen Mengen an Spezies in % aufgeführt.

| erstes Lösungsmittel | Menge Lösungsmittel [mL] | | Menge gelöstes Pb im 1. Schritt [%], berechnet als PbSO ₄ | zweites Lösungsmittel | Menge Lösungsmittel [mL] | | Menge gelöstes Pb im 2. Schritt [%], berechnet als PbS |
|--------------------------------------|--------------------------|-------------------|--|-----------------------|--------------------------|-----|--|
| gesättigte Ammoniumacetatlösung (Ar) | 10 | PbSO ₄ | 99 | HNO ₃ | 6 | PbS | 101 |
| 30 %ige Natronlauge | 10 | PbSO ₄ | 97 | HNO ₃ | 6 | PbS | 96 |

(Ar): Der erste Löseschritt wird unter Schutzgas durchgeführt.

Die Übertragung der in Abschnitt 3.1 gefundenen Ergebnisse läßt sich bei diesen beiden Spezies ohne Schwierigkeiten durchführen. Bleisulfat reagiert quantitativ mit den beiden Lösungsmitteln, Bleisulfid löst sich unter diesen Bedingungen nicht oder nur in sehr geringem Maß.

3.2.3. Zusammenfassung

Nachdem im Abschnitt 3.1.1 das Verhalten der einzelnen Bleispezies mit einer Vielzahl von Lösungsmitteln aufgeklärt worden ist, wird in diesem Kapitel geklärt, ob sich die Trennung einfacher binärer Gemische durch selektives Lösen der beiden Spezies in zwei Schritten auch wirklich durchführen läßt. Es werden alle Kombinationsmöglichkeiten der fünf interessierenden Bleispezies untersucht. Eine genaue Überprüfung der Leistungsfähigkeit der einzelnen Lösungsmittel bei binären Gemischen ist durchaus sinnvoll, da es, wie gezeigt, durchaus zu Störungen kommen kann. In einem Fall, nämlich wenn metallisches Blei und Bleidioxid in Kupfernitratlösung nebeneinander vorliegen, zeigt sich ein anderes Ergebnis, als nach Kapitel 3.1 zu erwarten wäre.

In der folgenden Tabelle wird eine einfache Übersicht über die vorherigen Ergebnisse erstellt. Es wird keine Arbeitsanweisung gegeben, aber mit einem Blick soll der Anwender erkennen, wie er binäre Gemische trennen kann und welche Spezies gelöst wird.

Tabelle 3.2.10. Es soll eine einfache Übersicht gegeben werden, um schnell Lösungsmittel für anfallende Kombinationen von Bleispezies zu finden. Im Feld, das im Schnittpunkt der beiden betreffenden Spezies liegt sind die in Frage kommenden Lösungsmittel aufgeführt. Die Hintergrundfarbe zeigt an, welche Spezies gelöst wird und welche nicht, nachzulesen in Spalte 1 oder Zeile 1.

| Bleispezies | Blei | Blei(II)-oxid | Blei(IV)-oxid | Bleisulfid | Bleisulfat |
|----------------------|---|---|--|---|---------------------------------------|
| | löst sich | löst sich | löst sich | löst sich | löst sich |
| | löst sich nicht | löst sich nicht | löst sich nicht | löst sich nicht | löst sich nicht |
| Blei | | Ammoniumacetat Citronensäure EDTA Sulfanilsäure Natronlauge NH ₂ OH * HCl | Citronensäure EDTA Sulfanilsäure NH ₂ OH * HCl | | Ammoniumacetat EDTA Natronlauge |
| löst sich nicht | | | Silbernitrat | Silbernitrat Kupfernitrat | Silbernitrat Kupfernitrat |
| löst sich | | | noch unbekannt | Ammoniumacetat Citronensäure Sulfanilsäure Natronlauge | Citronensäure Sulfanilsäure |
| Blei(II)-oxid | Ammoniumacetat Citronensäure EDTA Sulfanilsäure Natronlauge NH ₂ OH * HCl | | | | |
| löst sich nicht | | | | | |
| löst sich | | | | | |
| Blei(IV)-oxid | Silbernitrat Citronensäure EDTA Sulfanilsäure NH ₂ OH * HCl | noch unbekannt | | | |
| löst sich nicht | | | | Citronensäure Sulfanilsäure | Citronensäure Sulfanilsäure |
| löst sich | | | | | |
| Bleisulfid | | Ammoniumacetat Citronensäure Sulfanilsäure Natronlauge | Citronensäure Sulfanilsäure | | Ammoniumacetat Natronlauge |
| löst sich nicht | Silbernitrat | | | | |
| löst sich | Kupfernitrat | | | | |
| Bleisulfat | Silbernitrat Kupfernitrat | Citronensäure Sulfanilsäure | Citronensäure Sulfanilsäure | | |
| löst sich nicht | Ammoniumacetat EDTA | | | Ammoniumacetat Natronlauge | |
| löst sich | Natronlauge | | | | |

3.3 Dotierte höhere Gemische

Im Kapitel 3.2 konnten binäre modellierte Proben der Bleispezies mit selektiven Lösungsmitteln voneinander getrennt werden. Bei einem Gemisch kam es dabei zu anderen Ergebnissen als die Untersuchungen in Abschnitt 3.1 zeigten, da Wechselwirkungen der Bleispezies untereinander nicht immer ausgeschlossen werden können. Folgend sollen Proben simuliert werden, die aus mehr als zwei Komponenten bestehen, um eventuell weitere Störungen erkennen und beseitigen zu können. Im späteren Einsatz des Verfahrens der selektiven Trennung im Routinelabor der Firma Metaleurop in Nordenham sind zwei Probentypen zu erwarten. Einmal die sogenannte Primärschlacke, eine Probe, die nach dem oxidativen Schritt aus dem Hochofen entnommen wird, bestehend aus Bleioxid, metallischem Blei und Bleisulfid. Zum anderen wird zerkleinertes Material aus alten Autobatterien als Rohstoff der Bleiproduktion eingesetzt. Hier liegen Bleisulfat, Bleidioxid und metallisches Blei als Hauptkomponenten vor. Die Schwerpunkte der Untersuchungen liegen bei diesen zwei Konstellationen. Daneben werden noch weitere ternäre Gemische der Bleispezies der selektiven Trennung unterworfen und analysiert.

3.3.1. Allgemeine Vorgehensweise

100 mg der einzelnen Spezies werden in die im Bild 3.1 gezeigten Apparatur eingetragen, mit dem entsprechenden Lösungsmittel versetzt, unter Schutzgas gesetzt und eine Stunde unter Rühren zum Sieden erhitzt. Ist kein elementares Blei in der Probe zu erwarten, dann kann auch in einem normalen Becherglas ohne Argon gearbeitet werden. Nach dem Abkühlen wird mit der in Abbildung 3.2 aufgezeigten Filtrationsapparatur die feste von der flüssigen Phase separiert. Die flüssige Phase wird mittels ICP-AES analysiert, der feste Rückstand gelangt mit dem Filter zurück in den Rundkolben. Wenn mit dem folgenden Schritt das elementare Blei gelöst werden soll, dann ist es nicht mehr notwendig, unter Schutzgas zu arbeiten, die Reaktionsführung wird in einem Becherglas fortgesetzt. Zur Filtration werden normale Weißbandfilter eingesetzt. Durch den Einsatz dieser Cellulosefilter kommt es zur Anhaftung von festem Probenrückstand im Filter, bedingt durch die Filterstruktur. Durch Überführung des Filters samt Probenmaterial in das Reaktionsgefäß kann der feste Rückstand quantitativ dem nächsten Lösungsschritt zugeführt werden. Folgend wird mit einem weiteren selekti-

ven Lösungsmittel die zweite Spezies aus dem Probengemisch in der Siedehitze herausgelöst. Ist diese zweite Spezies metallisches Blei, dann wird bei Raumtemperatur eine Stunde gerührt. Filtriert wird analog dem ersten Schritt. Das Filtrat kommt zur Analyse mittels ICP-AES, der feste Rückstand wird durch einen weiteren Lösungsschritt weiter separiert. Die Trennung sollte solange fortgesetzt werden, bis die Probe vollständig in Lösung vorliegt.

3.3.2. Ergebnisse der Trennung von Gemischen mit drei oder mehr Bleispezies

Blei, Bleioxid und Bleisulfid

Fast alle Proben, die mit diesem Verfahren in der Routine untersucht werden sollen, haben die Zusammensetzung Bleioxid, Bleisulfid und metallisches Blei. Bei dieser Kombination ist die Reihenfolge der Trennung der Spezies durch die selektiven Lösungsmittel vorgegeben und kann nicht verändert werden. Zuerst wird das Bleioxid gelöst. Hierzu stehen zur Verfügung: Ammoniumacetat-, Sulfanilsäure-, Citronensäurelösung und Natronlauge. Im zweiten Schritt wird bei Raumtemperatur im Becherglas mit Silber- oder Kupfernitrat das elementare Blei vom sulfidischen Rest getrennt, welches im dritten Schritt in der Hitze mit Salpetersäure aufgelöst wird. Die erhaltenen drei Fraktionen werden mittels ICP-AES auf ihren Gehalt an Blei untersucht, der auf die Spezies umgerechnet und in der unteren Tabelle angegeben wird.

Tabelle 3.3.1. Die selektive Trennung des ternären Gemisches aus Bleioxid, elementarem Blei und Bleisulfid wird in der Tabelle von links nach rechts wiedergegeben. Ganz links steht das Lösungsmittel, mit dem im ersten Schritt die in der folgenden Spalte stehende Bleispezies gelöst wird. Der Anteil, der in Lösung gegangen ist, wird in der dritten Spalte wiedergegeben. Die Spalten 4 bis 6 und 7 bis 9 zeigen den zweiten bzw. dritten Lösungsschritt auf. Die Fehlerbereiche werden durch drei Parallelbestimmungen ermittelt.

| 1. Lösungsmittel | Menge gelöstes Pb im 1. Schritt [%], berechnet als PbO | 2. Lösungsmittel | Menge gelöstes Pb im 2. Schritt [%] | 3. Lösungsmittel | Menge gelöstes Pb im 3. Schritt [%], berechnet als PbS |
|-----------------------------------|--|--------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|--|
| Ammoniumacetat (Ar) ^I | PbO 100,4 ± 4,2 | Silbernitrat (RT) ^V | Pb 103,1 ± 3,2 | HNO ₃ ^{VI} | PbS 94,0 ± 3,3 |
| Ammoniumacetat (Ar) ^I | PbO 101,6 ± 5,9 | Kupfernitrat (RT) ^V | Pb 100,9 ± 7,7 | HNO ₃ ^{VI} | PbS 97,0 ± 4,1 |
| Citronensäure (Ar) ^{II} | PbO 103,5 ± 6,5 | Silbernitrat (RT) ^V | Pb 98,9 ± 3,1 | HNO ₃ ^{VI} | PbS 94,9 ± 3,3 |
| Citronensäure (Ar) ^{II} | PbO 99,1 ± 3,0 | Kupfernitrat (RT) ^V | Pb 101,7 ± 8,3 | HNO ₃ ^{VI} | PbS 97,5 ± 0,8 |
| Sulfanilsäure (Ar) ^{III} | PbO 99,3 ± 3,7 | Silbernitrat (RT) ^V | Pb 99,6 ± 2,2 | HNO ₃ ^{VI} | PbS 97,1 ± 4,3 |
| Sulfanilsäure (Ar) ^{III} | PbO 96,4 ± 4,4 | Kupfernitrat (RT) ^V | Pb 103,3 ± 4,1 | HNO ₃ ^{VI} | PbS 96,4 ± 2,2 |
| Natronlauge ^{IV} | PbO 94,4 ± 4,8 | Silbernitrat (RT) ^V | Pb 98,6 ± 3,5 | HNO ₃ ^{VI} | PbS 100,7 ± 5,1 |
| Natronlauge ^{IV} | PbO 95,6 ± 7,0 | Kupfernitrat (RT) ^V | Pb 102,5 ± 3,9 | HNO ₃ ^{VI} | PbS 99,5 ± 3,3 |

^I) 10 mL gesättigte Ammoniumacetatlösung; ^{II}) 30 mL 10 %ige Citronensäurelösung; ^{III}) 30 mL gesättigte Sulfanilsäurelösung; ^{IV}) 10 mL 30 %ige Natronlauge; ^V) 10 mL Silber- bzw. Kupfernitratlösung; ^{VI}) 6 mL konz. Salpetersäure

(Ar): Der erste Löseschritt wird unter Schutzgasbedingungen durchgeführt.

(RT): Die Reaktion findet bei Raumtemperatur statt.

Mit Ammoniumacetat-, Citronensäure-, Sulfanilsäurelösung und Natronlauge im ersten Schritt, Silber- oder Kupfernitratlösung im zweiten und Salpetersäure im dritten Schritt läßt sich die Trennung der drei Spezies gut durchführen.

Ein qualitativer Nachweis der Trennung der drei Bleispezies soll folgend durch die Röntgen-Pulver-Diffraktometrie erbracht werden. Dazu wird eine modellierte Probe direkt mit dem Diffraktometer gemessen. Bei einer weiteren Probe wird mit Citronensäure oder mit Ammoniumacetat das oxidische Blei herausgelöst, abfiltriert und eine Pulveraufnahme des getrockneten Rückstandes gemacht. Bei der dritten Probe wird der Rückstand nach dem zweiten Schritt, dem Lösen mit Silbernitrat nach vorheriger Behandlung mit Citronensäure oder Ammoniumacetat, untersucht. Zur Präparation der

Proben muß das metallische Blei auf eine Korngröße unter 25 µm gemahlen werden, um in der Röntgenaufnahme Bleireflexe zu erhalten (siehe Abschnitt 2.2.3 und 2.2.4). Wie im Kapitel 3.4.2 noch diskutiert wird, bildet sich dabei oberflächliches rotes Bleioxid. Dieses kann von dem eingesetzten gelben Bleioxid gut unterschieden werden. Die Bedingungen der Röntgenmessungen sind identisch mit denen der quantitativen Bestimmung aus Kapitel 3.2.2. Es wird mit dem Stoe STADI P Diffraktometer ein Bereich von 15 bis 70 ° 2Theta mit einer Schrittweite von 0,5 ° 2Theta und einer Meßzeit von 120 Sekunden pro Schritt gemessen.

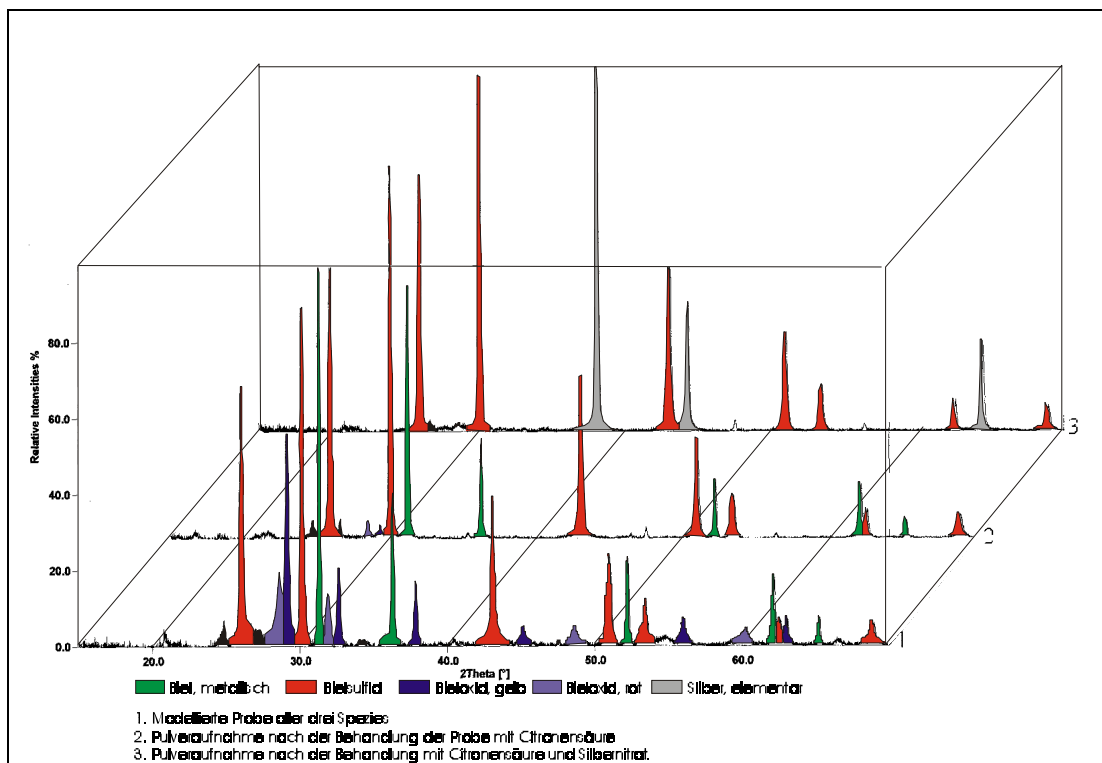


Bild 3.3.1. Dargestellt sind Röntgen-Pulveraufnahmen der selektiven Trennung von Bleisulfid, Bleioxid und elementarem Blei. Vorne ist die unbehandelte Probe abgebildet. In der zweiten Reihe wird eine Aufnahme gezeigt, die nach der Behandlung der Probe mit Citronensäure vom verbliebenen Rest gemacht worden ist. Die letzte Reihe zeigt eine Aufnahme des Feststoffes nach Lösen mit Citronensäure und Silbernitrat.

Die Röntgen-Pulver-Diffraktometrie zeigt eindeutig das Herauslösen der verschiedenen Spezies in den einzelnen Schritten. Die gemessene Urprobe zeigt alle drei Spezies. Dazu kommt noch das auf dem metallischen Blei oberflächlich gebildete rote Bleioxid. Mit Citronensäure wird im ersten Schritt das oxidische Blei herausgelöst, dabei ist es unerheblich, ob es sich um die rote oder die gelbe Modifikation handelt, da sich beide in ihrem chemischen Verhalten nicht unterscheiden. Nach dem dritten Schritt hat sich auch das elementare Blei mit Silbernitrat gelöst. Das sich dabei bildende Silber kann in der Aufnahme nachgewiesen werden.

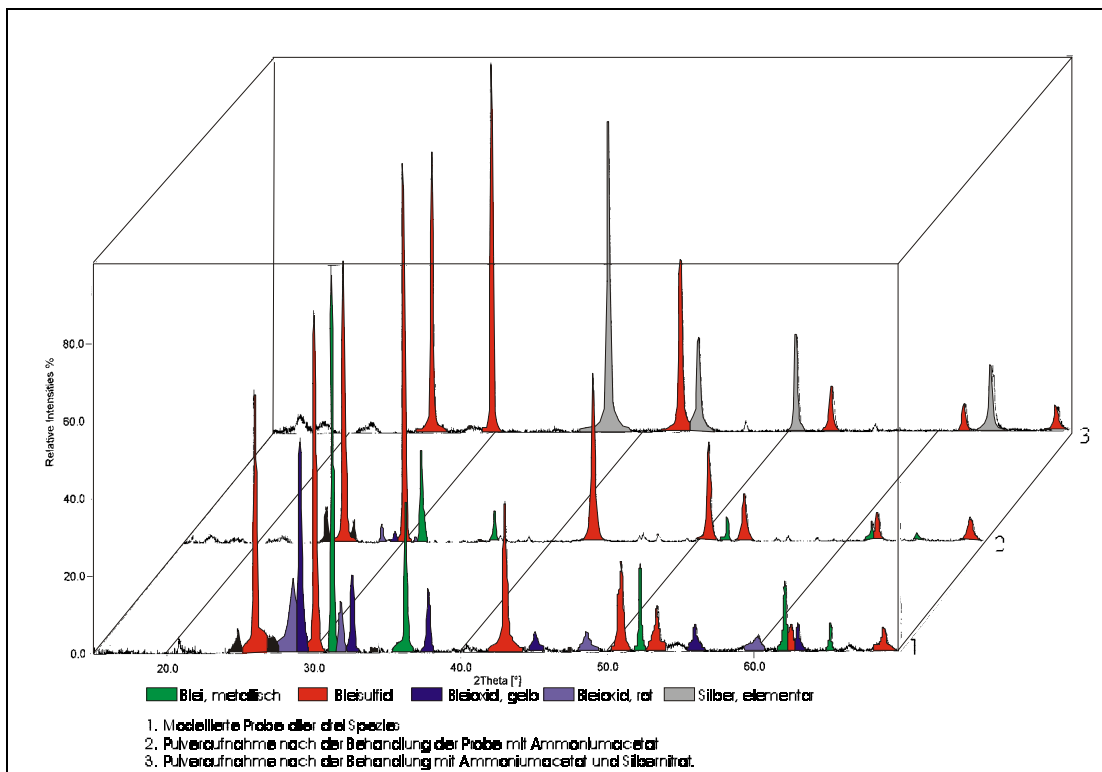


Bild 3.3.2. Von vorne nach hinten sind in drei Pulveraufnahmen einer modellierten Probe von Bleisulfid, Bleioxid und metallischem Blei die einzelnen Stufen der Trennung mit Ammoniumacetat und Silbernitrat qualitativ dargestellt. Vorne ist die unbehandelte Probe, in der Mitte die mit Ammoniumacetat und hinten die mit Ammoniumacetat und Silbernitrat behandelte Probe abgebildet.

Auch die selektive Trennung mit Ammoniumacetat und Silbernitrat kann mit der Röntgen-Pulver-Diffraktometrie qualitativ gut verfolgt werden. Bei den Aufnahmen kann von vorne nach hinten das jeweilige Herauslösen einer Spezies beobachtet werden. Auch hier entsteht im letzten Schritt elementares Silber durch die Zementation des Bleis.

Mit der Röntgen-Pulver-Diffraktometrie wird dem Anwender ein gutes Werkzeug in die Hand gegeben, um qualitativ das selektive Herauslösen einzelner Spezies zu erfassen.

Blei, Bleioxid und Bleisulfat

Mit dieser Zusammensetzung soll eine Probe simuliert werden, die als Rohprodukt in die Bleiherstellung eingesetzt wird. Bei Bleioxid, Bleisulfat und metallischem Blei kann der Anwender die Reihenfolge der gelösten Spezies durch die Wahl des geeigneten Lösungsmittel frei wählen. Wie bei dem vorherigen ternären Gemisch werden auch hier ca. 100 mg jeder Spezies in das Reaktionsgefäß gegeben und, wenn nicht

anders angegeben, eine Stunde mit dem in der Tabelle aufgeführten Lösungsmittel in der Siedehitze gerührt. Solange noch elementares Blei in der Probe vorhanden ist, muß unter Schutzgas (Abb. 3.1.1.) gearbeitet werden. Nach dem Abfiltrieren wird der Rückstand samt Filterpapier der Behandlung mit dem nächsten Lösungsmittel unterzogen. Nach dem dritten Schritt ist die Probe vollständig gelöst. Die drei erhaltenen Filtrate werden mittels ICP-AES auf ihren Gehalt an Blei untersucht.

Tabelle 3.3.2. Umfangreiche Untersuchung der selektiven Trennung von Bleidioxid, Bleisulfat und elementarem Blei. Links in der Tabelle ist das erste Lösungsmittel aufgeführt. In der Spalte daneben steht die Spezies, die gelöst wird mit der in Lösung gegangenen Menge (Spalte 3). Die Spalten 4 bis 6 geben den zweiten, die Spalten 7 bis 9 den dritten Löseschritt wieder. Angegeben ist für alle Spezies der Gehalt, der spektroskopisch im jeweiligen Filtrat wiedergefunden wird. Durch Dreifachbestimmungen werden die Fehlerbereiche festgelegt.

| | 1. Lösungsmittel | | 2. Lösungsmittel | | 3. Lösungsmittel | | Menge gelöstes Pb im | |
|-----------------------------------|----------------------|--|-----------------------------------|---|----------------------|---|----------------------|---|
| | Menge gelöstes Pb im | 1. Schritt [%], berechnet als PbO ₂ bzw. Pb | Menge gelöstes Pb im | 2. Schritt [%], berechnet als PbO ₂ bzw. Pb bzw. PbSO ₄ | Menge gelöstes Pb im | 3. Schritt [%], berechnet als PbSO ₄ bzw. Pb | Menge gelöstes Pb im | 1. Schritt [%], berechnet als PbSO ₄ bzw. Pb |
| Citronensäure (Ar) ^{II} | PbO ₂ | 100,7 ± 2,7 | Silbernitrat (RT) ^V | Pb | 100,3 ± 2,5 | Ammoniumacetat ^I | PbSO ₄ | 95,4 ± 3,5 |
| Silbernitrat (RT) ^V | Pb | 100,2 ± 5,5 | Citronensäure (Ar) ^{II} | PbO ₂ | 99,9 ± 2,8 | Ammoniumacetat ^I | PbSO ₄ | 96,1 ± 3,1 |
| Citronensäure (Ar) ^{II} | PbO ₂ | 98,9 ± 4,0 | Ammoniumacetat (Ar) ^I | PbSO ₄ | 98,4 ± 4,2 | Silbernitrat (RT) ^V | Pb | 98,5 ± 5,1 |
| Citronensäure (Ar) ^{II} | PbO ₂ | 98,2 ± 4,4 | EDTA (Ar) ^{IV} | PbSO ₄ | 96,4 ± 1,8 | Silbernitrat (RT) ^V | Pb | 97,7 ± 4,2 |
| Citronensäure (Ar) ^{II} | PbO ₂ | 98,4 ± 5,8 | Silbernitrat (RT) ^V | Pb | 97,3 ± 2,9 | EDTA (Ar) ^{IV} | PbSO ₄ | 94,2 ± 5,9 |
| Sulfanilsäure (Ar) ^{III} | PbO ₂ | 99,9 ± 2,4 | Silbernitrat (RT) ^V | Pb | 98,0 ± 3,2 | Ammoniumacetat ^I | PbSO ₄ | 96,1 ± 1,8 |
| Silbernitrat (RT) ^V | Pb | 101,1 ± 1,7 | Sulfanilsäure (Ar) ^{III} | PbO ₂ | 94,6 ± 4,9 | Ammoniumacetat ^I | PbSO ₄ | 98,8 ± 7,5 |
| Sulfanilsäure (Ar) ^{III} | PbO ₂ | 101,9 ± 4,1 | Ammoniumacetat (Ar) ^I | PbSO ₄ | 96,5 ± 2,3 | Silbernitrat (RT) ^V | Pb | 96,7 ± 1,9 |
| Sulfanilsäure (Ar) ^{III} | PbO ₂ | 96,1 ± 3,6 | EDTA (Ar) ^{IV} | PbSO ₄ | 105,3 ± 3,4 | Silbernitrat (RT) ^V | Pb | 97,0 ± 6,9 |
| Sulfanilsäure (Ar) ^{III} | PbO ₂ | 99,2 ± 2,8 | Silbernitrat (RT) ^V | Pb | 98,5 ± 1,2 | EDTA (Ar) ^{IV} | PbSO ₄ | 96,7 ± 2,0 |

^I) 10 mL gesättigte Ammoniumacetatlösung; ^{II}) 30 mL 10 %ige Citronensäurelösung; ^{III}) 30 mL gesättigte Sulfanilsäurelösung; ^{IV}) 10 mL 0,5 M EDTA-Lösung; ^V) 10 mL Silbernitratlösung
(Ar): Der erste Löseschritt wird unter Schutzgasbedingungen durchgeführt.
(RT): Die Reaktion findet bei Raumtemperatur statt.

In der oberen Tabelle werden alle möglichen Kombinationen mit Citronensäure-, Sulfanilsäure-, Ammoniumacetat-, EDTA- und Silbernitratlösung untersucht. Alle Testreihen liefern gute bis sehr gute Ergebnisse der Trennung mit Fehlerbereichen, die um 5 % liegen. Beim Einsatz von Silbernitrat kann das elementare Blei auch als erste Spezies abgetrennt werden. Die selektive Trennung wurde anstatt mit Silbernitrat auch mit Kupfernitrat für die oben angegebenen Kombinationen mit ebenfalls guten bis sehr guten Ergebnissen durchgeführt. Nur der Einsatz von Kupfernitrat neben Bleidioxid im Reaktionsgemisch schließt sich nach den Resultaten aus Abschnitt 3.2.2 aus, da unter diesen Bedingungen Bleidioxid mit metallischem Blei synproportioniert. Nach dem Abtrennen von Bleidioxid mit Citronensäure- oder Sulfanilsäurelösung ist der Einsatz von Kupfernitrat unbedenklich.

Puveraufnahmen zur qualitativen Kontrolle werden an dieser Stelle nicht durchgeführt. Umfangreiche Untersuchungen mit der Röntgen-Diffraktometrie werden begleitend zu dem Probenmaterial, bestehend aus zerkleinerten Autobatterien, unternommen, die für diese Arbeit von der Firma Metaleurop zur Verfügung gestellt worden ist.

Andere Kombinationen

Acht weitere Zusammensetzungen sind bei fünf Bleispezies noch möglich. Jede einzelne Kombination spaltet sich noch auf, so daß insgesamt ca. 50 weitere Trennvorgänge durchgeführt werden müssen, um das System komplett zu überprüfen. Da die beiden wichtigsten ternären Proben bereits genauer untersucht worden sind, werden für alle folgenden stellvertretend zwei Möglichkeiten der Trennung aufgezeigt.

Tabelle 3.3.3. Darstellung der Trennung weiterer ternärer Gemische. Die Trennung beginnt links in der Tabelle mit den dort angegebenen Lösungsmittel. Rechts daneben steht die gelöste Spezies mit dem in Filtrat gefundenen Gehalt. Daran schließt sich der zweite Lösungsschritt an und rechts in der Tabelle ist der dritte aufgeführt.

| 1. Lösungsmittel | Menge gelöstes Pb im 1. Schritt [%], berechnet als PbX | 2. Lösungsmittel | Menge gelöstes Pb im 2. Schritt [%], berechnet als PbX | 3. Lösungsmittel | Menge gelöstes Pb im 3. Schritt [%], berechnet als PbX |
|---|--|---------------------------------------|--|-------------------------------|--|
| metallisches Blei, Bleioxid und Bleisulfat | | | | | |
| Citronensäure (Ar) ^{II} | PbO 103 | Silbernitrat (RT) ^{IV} | Pb 97 | Ammoniumacetat ^I | PbSO ₄ 97 |
| Sulfanilsäure (Ar) ^{III} | PbO 97 | Silbernitrat (RT) ^{IV} | Pb 102 | Ammoniumacetat ^I | PbSO ₄ 98 |
| metallisches Blei, Bleisulfid und Bleisulfat | | | | | |
| Silbernitrat (RT) ^{IV} | Pb 105 | Ammoniumacetat ^I | PbSO ₄ 105 | HNO ₃ ^V | PbS 90 |
| Ammoniumacetat (Ar) ^I | PbSO ₄ 99 | Silbernitrat (RT) ^{IV} | Pb 101 | HNO ₃ ^V | PbS 97 |
| metallisches Blei, Bleisulfid und Bleidioxid | | | | | |
| Citronensäure (Ar) ^{II} | PbO ₂ 102 | Silbernitrat (RT) ^{IV} | Pb 105 | HNO ₃ ^V | PbS 96 |
| Citronensäure (Ar) ^{II} | PbO ₂ 100 | Kupfernitratlösung (RT) ^{IV} | Pb 105 | HNO ₃ ^V | PbS 95 |
| Bleioxid, Bleisulfid und Bleisulfat | | | | | |
| Citronensäure (Ar) ^{II} | PbO 102 | Ammoniumacetat (Ar) ^I | PbSO ₄ 105 | HNO ₃ ^V | PbS 94 |
| Sulfanilsäure (Ar) ^{III} | PbO 98 | Ammoniumacetat (Ar) ^I | PbSO ₄ 103 | HNO ₃ ^V | PbS 100 |
| Bleidioxid, Bleisulfid und Bleisulfat | | | | | |
| Citronensäure (Ar) ^{II} | PbO 103 | Ammoniumacetat (Ar) ^I | PbSO ₄ 101 | HNO ₃ ^V | PbS 96 |
| Sulfanilsäure (Ar) ^{III} | PbO 97 | Ammoniumacetat (Ar) ^I | PbSO ₄ 108 | HNO ₃ ^V | PbS 90 |

^I) 10 mL gesättigte Ammoniumacetatlösung; ^{II}) 30 mL 10 %ige Citronensäurelösung; ^{III}) 30 mL gesättigte Sulfanilsäurelösung; ^{IV}) 10 mL Silber- bzw. Kupfernitratlösung; ^V) 6 mL Salpetersäure (Ar): Der erste Löseschritt wird unter Schutzgasbedingungen durchgeführt. (RT): Die Reaktion findet bei Raumtemperatur statt.

Es zeigt sich, daß auch die anderen Spezies, egal welcher Zusammensetzung, gut voneinander getrennt werden können. Es ist in der Tabelle nur ein Bruchteil der Untersuchungen aufgeführt, die durchgeführt worden sind.

Blei, Bleioxid, Bleidioxid, Bleisulfid und Bleisulfat

Die Trennung von allen fünf Spezies soll als letztes untersucht werden. Der oxidische Anteil wird in einem Schritt mit Citronensäure oder, hier nicht durchgeführt, mit Sulfanilsäurelösung abgetrennt. Nach Separation der festen von der flüssigen Phase wird der Feststoff mit Ammoniumacetatlösung oder Natronlauge behandelt, um den sulfatischen Anteil herauszulösen. Silber- oder Kupfernitratlösung lösen im dritten Schritt das metallische Blei aus der Probe und zuletzt wird mit Salpetersäure das Bleisulfid aufgelöst.

Tabelle 3.3.4. Ein Gemisch aller fünf Bleispezies soll getrennt werden. Dabei werden die beiden Oxide in einer Fraktion gelöst und als Summenparameter angegeben. Der Lösungsprozeß wird von links nach rechts beschrieben. Als erstes Lösungsmittel wird Citronensäure eingesetzt, die den Anteil an oxidischem Blei auflöst, das Ergebnis ist in Spalte drei aufgezeigt. Die Spalten 4 bis 6 und 7 bis 9 geben jeweils den zweiten und dritten Lösungsschritt wieder und in den Spalten 10 bis 12 wird der Rest mit Salpetersäure gelöst. Angegeben ist jeweils der Anteil an Bleispezies, der im Filtrat mit der ICP-AES gefunden worden ist.

| 1. | | Menge gelöstes | | 2. | | Menge gelöstes | | 3. | | Menge gelö- | | 4. | | Menge gelöstes | |
|-------------------------------------|---------------------------|------------------------|--|---------------------------------------|-------------------|--------------------|--|--|----|----------------|--|-------------------------------|-----|--------------------|----|
| Lösungs- | | Pb im 1. Schritt | | Lösungs- | | Pb im 2. Schritt | | Lösungs- | | stes Pb im | | Lösungs- | | Pb im 4. Schritt | |
| mittel | | [%], berechnet als | | mittel | | [%], berechnet als | | mittel | | 3. Schritt [%] | | mittel | | [%], berechnet als | |
| | | PbO + PbO ₂ | | | | PbSO ₄ | | | | | | | | PbS | |
| Citronensäure (Ar) ^{II} | PbO + PbO ₂ | 105 | | Ammonium- acetat (Ar) ^I | PbSO ₄ | 96 | | Kupfernitratlösung (RT) ^{IV} | Pb | 97 | | HNO ₃ ^V | PbS | | 92 |
| Citronensäure (Ar) ^{II} | PbO + PbO ₂ | 96 | | Ammonium- acetat (Ar) ^I | PbSO ₄ | 98 | | Silbernitratlösung (RT) ^{IV} | Pb | 99 | | HNO ₃ ^V | PbS | | 92 |
| Citronensäure (Ar) ^{II} | PbO + PbO ₂ | 104 | | Natron- lauge ^{III} | PbSO ₄ | 105 | | Kupfernitratlösung (RT) ^{IV} | Pb | 103 | | HNO ₃ ^V | PbS | | 86 |

^I) 10 mL gesättigte Ammoniumacetatlösung; ^{II}) 30 mL 10 %ige Citronensäurelösung; ^{III}) 10 mL 30 %ige Natronlauge; ^{IV}) 10 mL Silber- bzw. Kupfernitratlösung; ^V) 6 mL Salpetersäure; (Ar): Der erste Löseschritt wird unter Schutzgasbedingungen durchgeführt; (RT): Die Reaktion findet bei Raumtemperatur statt.

Das Gemisch läßt sich mit guten Ergebnissen in vier Fraktionen aufteilen. Die beiden Oxide lassen sich zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht trennen, was aber für die Kontrolle der Zwischen- und Endprodukte der Bleiherstellung nicht notwendig ist.

3.3.3. Zusammenfassung

Genau wie die binären Gemische aus den fünf verschiedenen Bleispezies lassen sich ternäre oder höhere Proben mit der selektiven Trennung auf ihre quantitative Zusammensetzung untersuchen. Die in diesem Kapitel ausgewählte Zusammensetzung an Bleispezies wurde den zu erwartenden Proben aus der Produktion von metallischem Blei nachempfunden. Die erste Probe mit Bleioxid, Bleisulfid und metallischem Blei der Primärschlacke und der MHSS-Schlacke, wie sie in Kapitel 3.5 noch untersucht werden. Mit der zweiten Probe wird die Batteriepaste simuliert, einem Recyclingmaterial aus alten Autobatterien, das als Rohstoff in die Bleiproduktion eingesetzt wird. Hauptbestandteile sind hier Bleisulfat, Bleidioxid und metallischem Blei. Bei der Probe, die alle fünf Bleispezies enthielt, sollte gezeigt werden, daß auch nach drei und mehr Schritten eine gute Trennung erreicht werden kann. Die Streubereiche liegen bei allen selektiven Trennungen um einen Wert von $\pm 5\%$. Diese Genauigkeit reicht bei der Analyse von Haupt- und Nebenbestandteilen der Zwischen-, End- und Abfallprodukte aus, um die geforderten Daten zur Optimierung des Hochofenprozesses zu liefern.

Um den naßchemischen Ablauf der Trennung qualitativ abzusichern, liefert die Röntgen-Pulver-Diffraktometrie wertvolle Informationen. So kann der Anwender aus den Differenzen der Beugungsaufnahmen vor und nach der selektiven Trennung erkennen, welche Spezies sich gelöst hat.

3.4. Einfluß der Probenvorbereitung auf das Löseverhalten des elementaren Blei

3.4.1. Gerätetechnik

Zur Präparation der Proben wird eine Kugelmühle der Firma Fritsch mit einem Mahlbecher und -kugel aus Korund eingesetzt.

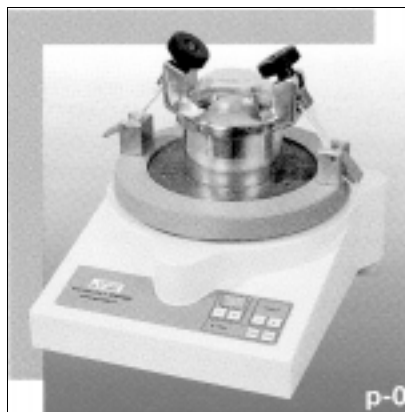


Bild 3.4.1. Vibrations-Mikromühle der Firma Fritsch [10].

Wird der Mahlbecher durch Siebe verschiedener Größe ersetzt, kann mit dem gleichen Basisgerät eine Separation der Probe in verschiedene Partikelgrößen durchgeführt werden.

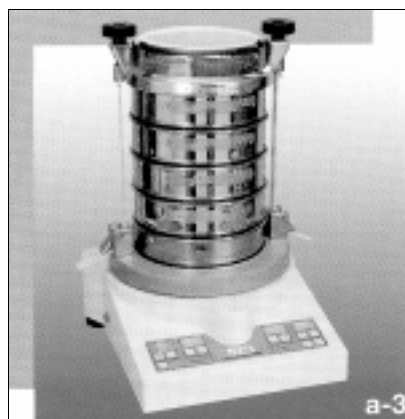


Bild 3.4.1. Siebmaschine der Firma Fritsch [10].

Es können mit den vorhandenen Sieben Fraktionen von 400 μm , 160 μm , 80 μm , 40 μm , 25 μm und kleiner 25 μm erhalten werden.

3.4.2. Untersuchung von metallischem Blei

Handelt es sich bei den zu untersuchenden festen Proben um inhomogenes Material, dann kommt es bei der Analyse zu Ergebnissen, die die Zusammensetzung der Probe nicht richtig wiedergeben. In den meisten Fällen wird eine Homogenisierung durch Mahlen des Materials vorgenommen. Dabei wirken thermische und mechanische Kräfte auf die Probe, es kann partiell zu Phasenumwandlungen kommen, die gerade bei der Festkörperspeziesanalytik zu fehlerhaften Ergebnissen führen können. Ob sich dieser Prozeß nachteilig auf die eingesetzten Spezies auswirkt, soll zuerst an den einzelnen Verbindungen überprüft werden.

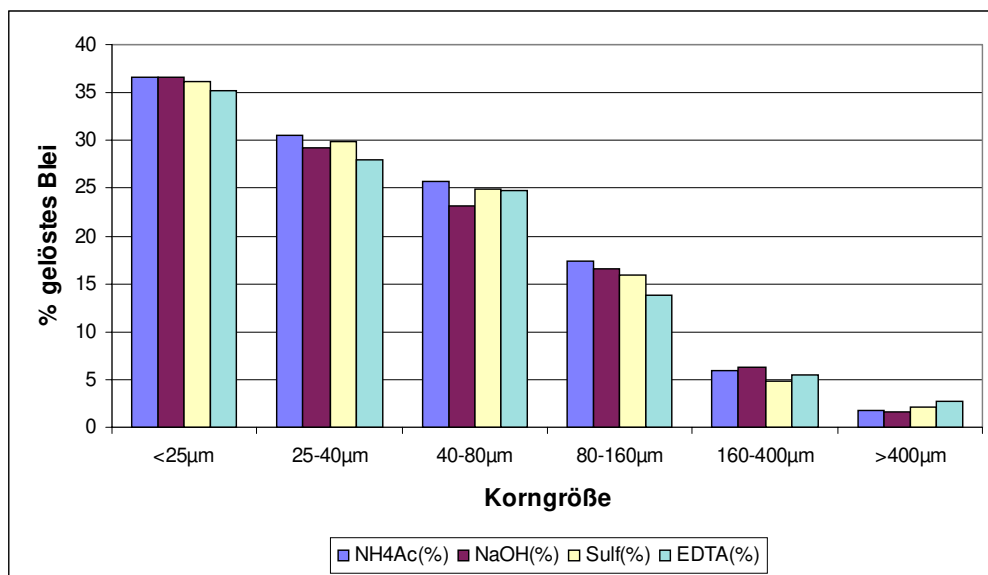
Mahlen von metallischem Blei

Elementares Blei der Firma Riedel-de Haën (Art-Nr. 11502), Korngröße ca. 500 µm, wird mit einer Kugelmühle (Bild 4.4.1) gemahlen und anschließend mit einer Siebmachine (Bild 4.4.2) in sechs unterschiedliche Teilchengrößenklassen aufgetrennt. Die Fraktionen werden über Nacht an der Luft stehengelassen. Etwa 200 mg elementares Blei der unterschiedlichen Korngrößenfraktionen wird danach eine Stunde unter Rühren mit Lösungen von Ammoniumacetat, Sulfanilsäure, EDTA oder Natronlauge erwärmt. Bei den ersten drei Lösungsmitteln wird in einer Inertatmosphäre gearbeitet, da nach den Untersuchungen aus Abschnitt 3.1.2 der geringe Anteil an gelöstem Blei bei Luftausschluß noch weiter gesenkt werden kann. Das Filtrat wird separiert und mittels ICP-AES das in Lösung gegangene Blei bestimmt.

Tabelle 3.4.1. Gemahlenes Blei der unterschiedlichen Korngrößen wird mit je vier verschiedenen Lösungsmitteln eine Stunde unter Schutzgas und Rühren erhitzt. Nach dem Separieren des Filtrates wird das in Lösung gegangene Blei mittels ICP-AES analysiert. Die Fehlerbereiche werden durch Dreifachbestimmungen ermittelt.

| Korngröße | durch Ammoniumacetat (Ar) gelöster Massenanteil an Blei bezogen auf die eingesetzte Menge [%] | durch Natronlauge gelöster Massenanteil an Blei bezogen auf die eingesetzte Menge [%] | durch Sulfanilsäure (Ar) gelöster Massenanteil an Blei bezogen auf die eingesetzte Menge [%] | durch EDTA-Lösung (Ar) gelöster Massenanteil an Blei bezogen auf die eingesetzte Menge [%] |
|--------------|---|---|--|--|
| < 25 µm | 37 ± 2 | 37 ± 3 | 36 ± 3 | 35 ± 1 |
| 25 – 40 µm | 31 ± 1 | 29 ± 2 | 30 ± 3 | 28 ± 2 |
| 40 – 80 µm | 26 ± 1 | 23 ± 1 | 25 ± 2 | 25 ± 1 |
| 80 – 160 µm | 17 ± 1 | 17 ± 2 | 16 ± 3 | 16 ± 2 |
| 160 – 400 µm | 6 ± 2 | 6 ± 2 | 5 ± 1 | 6 ± 1 |
| > 400 µm | 2 ± 1 | 2 ± 1 | 2 ± 1 | 3 ± 1 |

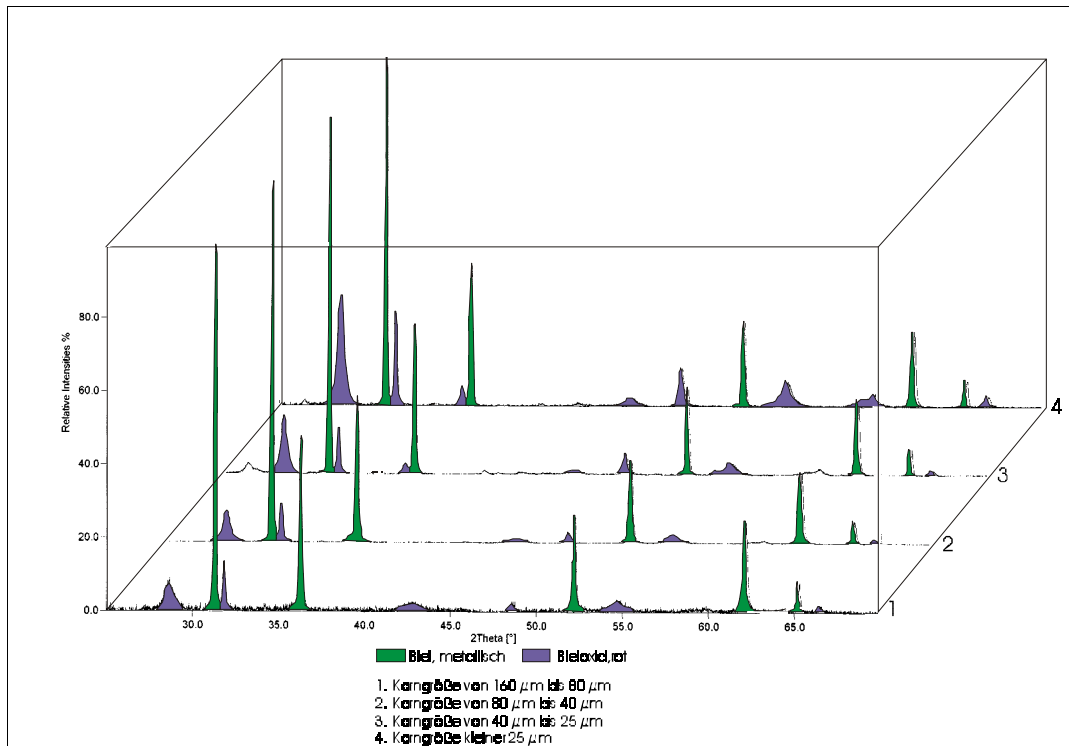
Es zeigt sich, daß mit abnehmender Korngröße der Anteil des in Lösung gehenden Bleis steigt. Der Wert erreicht über 35 Massen-% bei Korngrößen kleiner 25 µm



Grafik 3.4.1. Vergleich der Menge an gelöstem Blei in Abhängigkeit der Korngröße bei unterschiedlichen Lösungsmitteln.

Der Grafik 3.4.1. ist zu entnehmen, daß die Menge an gelöstem Blei nur wenig abhängig vom Lösungsmittel ist, da alle vier Reagenzien etwa den gleichen Anteil an Blei in den einzelnen Fraktionen lösen. Somit muß dieser Effekt in direktem Zusammenhang mit der Korngröße stehen. Um qualitative Informationen über die Bleiprobe der un-

verschiedlichen Partikelgrößen zu erhalten, wird von jeder Fraktion eine Pulveraufnahme mit dem Diffraktometer gemacht.



Grafik 3.4.2. Röntgenaufnahmen von metallischem Blei, das auf unterschiedliche Korngrößen gemahlen wird. Die vorderste Aufnahme zeigt die größten Partikel des Bleis, ganz hinten ist das feinste Probenmaterial zu sehen. Die grün dargestellten Reflexe geben das Muster des elementaren Bleis wieder, die blauen sind dem roten Blei(II)-oxid zuzuordnen.

Neben den zu erwartenden Reflexen des metallischen Bleis, hier in grün dargestellt, wird noch eine zweite Spezies in der Probe identifiziert. Dabei handelt es sich um die rote Modifikation des Bleioxides, blau dargestellt, deren Reflexe an Intensität von der groben Probe (vorne) zur feinen Probe (hinten) zunehmen. Auf die Darstellung der größeren Fraktionen, von 160 bis 400 μm , und der Rohprobe, größer als 400 μm , wird verzichtet, da nur Beugungsbilder mit sehr hohem Untergrund und kleinen Reflexen erhalten werden. In der Grafik 3.4.2 kann der höhere Untergrund auch schon bei der Aufnahme der Probe von 160 bis 80 μm beobachtet werden. Durch eine kleinere Zahl von Teilchen, deren Netzebenen in Reflexion mit dem einfallenden Röntgenstrahl liegen, kommt es zu einer geringeren Intensität der Peaks und somit zu einem schlechteren Signal-Untergrund-Verhältnis. Es ergeben sich nicht mehr auszuwertende Pulveraufnahmen. Für sechs Bleispezies, die unter 25 μm Korngröße gemahlen worden sind wurde in den Kapiteln 2.2.3 und 2.2.4 eine Normierung mit Quarz und Korund durchgeführt, um deren Anteile in einer Probe quantitativ bestimmen zu können. Somit kann zumindest für die Bleifraktion kleiner als 25 μm eine quantitative Aussage über deren

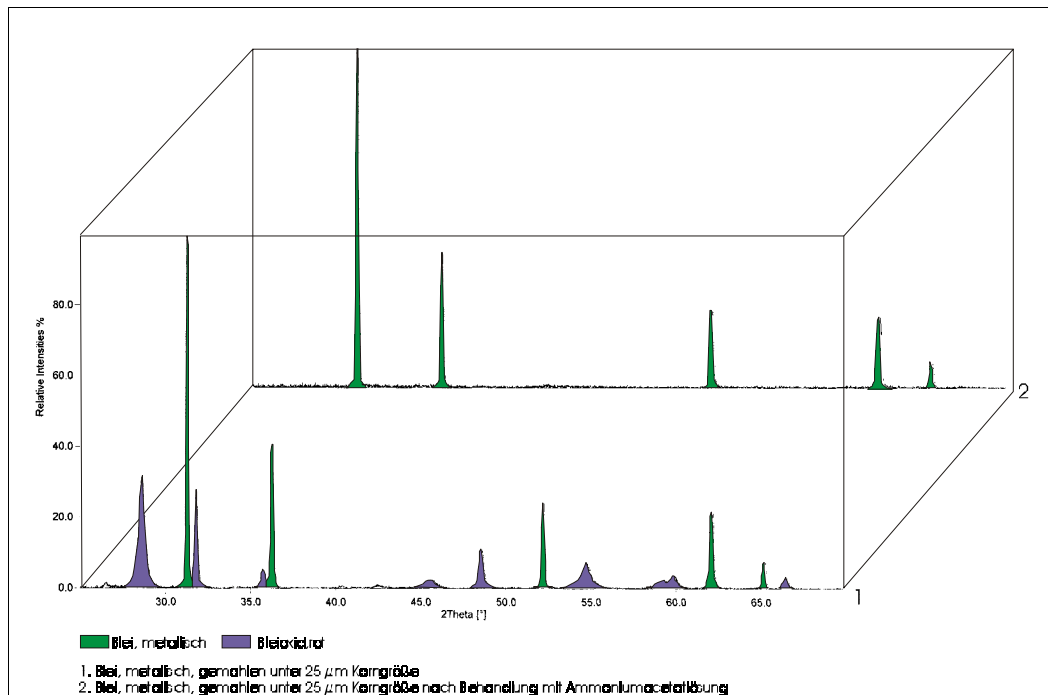
Zusammensetzung aus rotem Bleioxid und metallischem Blei durch Auswertung der Pulveraufnahme getroffen werden. Die exakte Berechnung wird in Kapitel 2.2.1 beschrieben. Die gefundenen Intensitäten von $\text{Pb} = 8629$ counts und $\text{PbO}_{\text{rot}} = 3080$ counts werden mit den Normierungsfaktoren $f_{31,2\text{Pb},26,6\text{Quarz}} = 0,943$ und $f_{28,6\text{PbOrot},26,6\text{Quarz}} = 0,672$ (Tabelle 2.2.18) in die Gleichung

$$I_{\theta_i, \theta_N}^{\text{norm}} = \frac{I_{\theta_i}}{f_{\theta_i, \theta_N}} \quad (\text{Gleichung 2.2.4})$$

und

$$W_i = \frac{I_{\theta_i, \theta_N}^{\text{norm}}}{\sum_{j=1}^n I_{\theta_j, \theta_N}^{\text{norm}}} \quad (\text{Gleichung 2.2.5})$$

eingesetzt und als Ergebnis 34 Massen-% rotes Bleioxid und 66 Massen-% metallisches Blei in der Fraktion unter 25 μm Korngröße berechnet. Es wird eine Übereinstimmung mit der naßchemischen Analyse festgestellt, wo ca. 36 Massen-% gelöstes Blei, entsprechen 39 Massen-% Bleioxid, gefunden werden. Diese Korrelation legt nahe, daß es sich bei dem durch die Lösungsmittel gelösten Anteil von Blei nicht um metallisches sondern um oxidisches handelt. Zur Kontrolle der quantitativen Abtrennung des Bleioxides wird der Rückstandes einer Probe nach der Behandlung mit gesättigter Ammoniumacetatlösung in der Hitze mit dem Diffraktometer untersucht. Dabei ist durch Arbeiten unter Argon der Kontakt der Probe mit der Umgebungsluft zu vermeiden.



Grafik 3.4.3. Dargestellt wird eine Probe von elementarem Blei, die mit der Kugelmühle unter 25 µm Korngröße gemahlen wurde. Die vordere Aufnahme zeigt die unbehandelte Probe. Diese wird mit Ammoniumacetatlösung eine Stunde unter Argon erhitzt, filtriert, unter Argon getrocknet und präpariert mit dem Pulver-Diffraktometer gemessen. Das Ergebnis ist in der hinteren Reihe aufgezeigt.

Die Aufnahme zeigt deutlich, daß der Anteil an rotem Bleioxid in Lösung geht. Begleitend wird im Filtrat mittels ICP-AES ein Anteil von 36 Massen-% Blei gefunden. Durch die Übereinstimmung der naßchemischen und der röntgenspektroskopischen Ergebnisse wird der Schluß gezogen, daß sich nur das rote Bleioxid beim Behandeln der Probe mit den unterschiedlichen Lösungsmitteln löst, das elementare Blei nicht angegriffen wird.

Beim Mahlen der Probe in Sauerstoffatmosphäre werden die gebildeten kleineren Bleipartikel schnell mit einer dünnen oxidischen Schicht überzogen. Bei gleicher Masse nimmt mit abnehmender Korngröße die absolute Oberfläche zu. Durch diese Vergrößerung wird auch der Anteil an gebildetem Oxid größer.

Mahlen unter Schutzgas

Um die Bildung des oberflächlichen Oxides zu verhindern, wird im nächsten Schritt das metallische Blei unter Luftausschluß vorbehandelt. Um mit der in Abbildung 3.4.1 dargestellten Mühle unter Schutzgas mahlen zu können, wird der vorhandene Kryomahlaufsatz eingesetzt. In diesen geschlossenen Raum wird über einen Schlauch ein

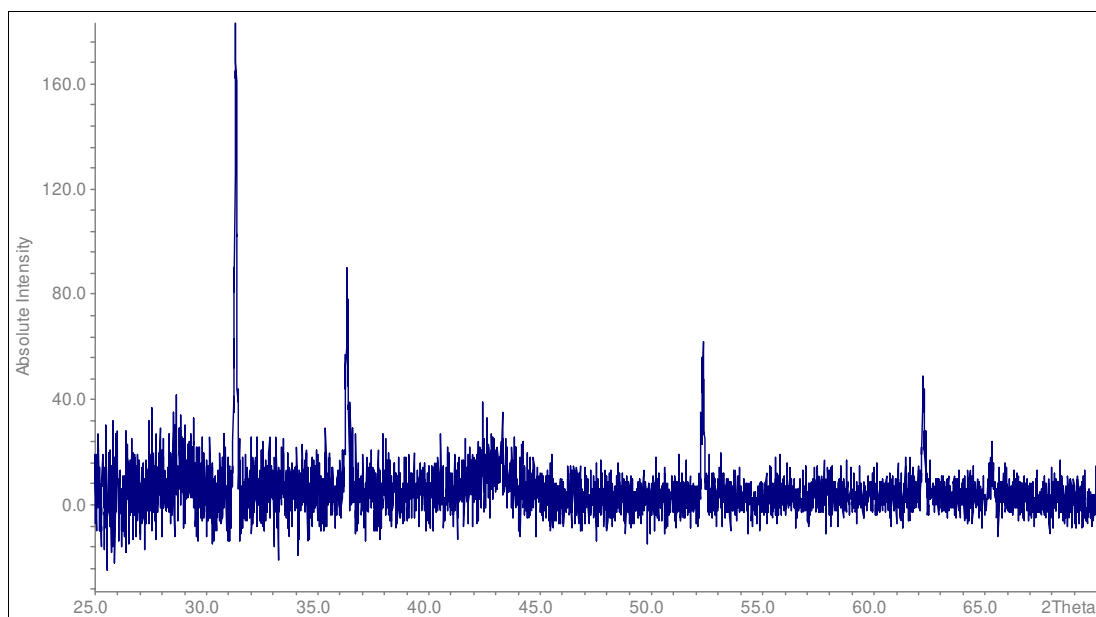
konstanter Argonstrom geblasen, um eine Inertgasatmosphäre zu erreichen. In den Mahlbecher wird das Blei eingetragen und ca. eine halbe Stunde gemahlen. Als Ergebnis zeigte sich eine duktile Masse, die von der Kugel auf dem Boden ausgewalzt worden ist. Ca. 200 mg dieses Regulus werden dann mit den jeweiligen Lösungsmitteln versetzt und eine Stunde unter Rühren in Argonatmosphäre erhitzt. Nach dem Separieren wird der gelöste Anteil an Blei mittels ICP-AES untersucht.

Tabelle 3.4.2 Metallisches Blei wird unter Argon gemahlen und jeweils mit den vier Lösungsmitteln für die oxidische Komponente eine Stunde unter Argon erhitzt. Angegeben ist der Anteil an Blei, der in Lösung gegangen ist.

| Von Ammoniumacetat gelöstes Blei [Massen-%] | Von Natronlauge gelöstes Blei [Massen-%] | Von Sulfanilsäure gelöstes Blei [Massen-%] | Von EDTA gelöstes Blei [Massen-%] |
|--|---|---|--------------------------------------|
| 0,8 | 0,3 | nn | 0,3 |

nn: nicht nachgewiesen

Die gefundenen Anteile an Blei, die gelöst worden sind, liegen noch unter denen des eingesetzten Rohmaterials. Es zeigt sich, daß die Bildung der oberflächlichen Oxidschicht durch Arbeiten in Inertgasatmosphäre verhindert werden kann. Aber durch das Verschmieren der Probe auf dem Boden des Mahlgefäßes kann nicht von einer Homogenisierung des Analysenmaterials gesprochen werden. Dieses Material ist völlig ungeeignet, um gute Pulveraufnahmen zu liefern.



Grafik 3.4.4. Dargestellt ist eine Probe von elementarem Blei, die unter Argon gemahlen und mit dem Pulverdiffraktometer gemessen worden ist.

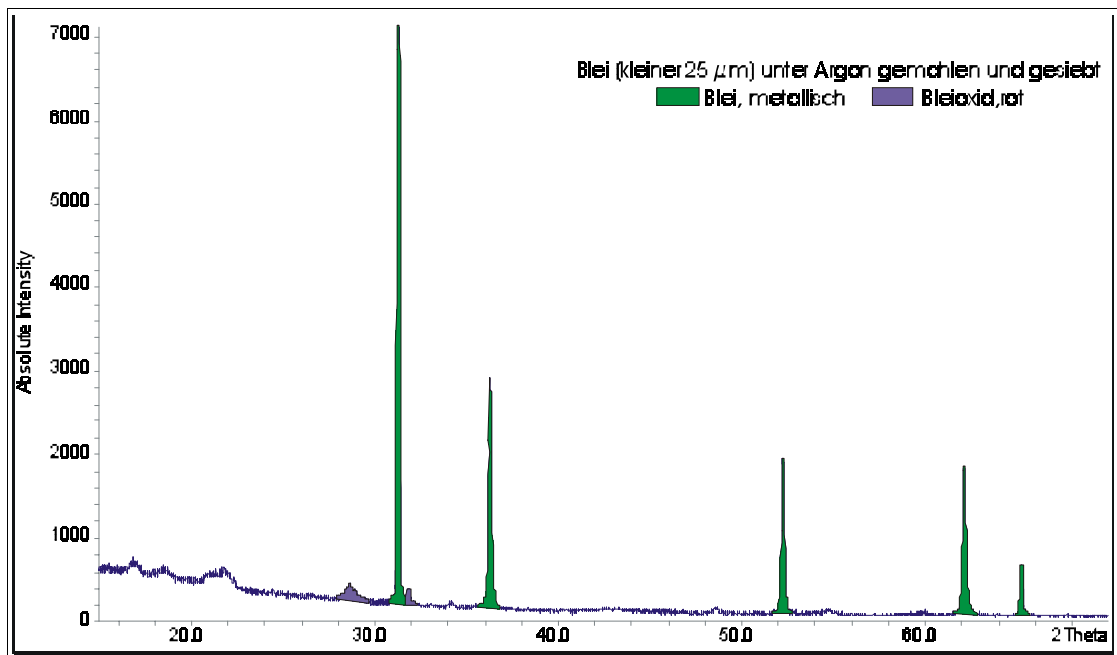
Die Grafik 3.4.4 zeigt die Aufnahme der Bleiprobe, die unter Argon gemahlen worden ist. Der Probenträger kann nur mit einem ausgewalzten Plättchen des verschmierten Materials präpariert werden, da keine Spuren von Kristallpulver nach dem Mahlen vorliegen. In der Röntgenaufnahme sind noch die Reflexe des metallischen Bleis zu sehen. In Gegensatz zu Messungen von Kristallpulver unter 25 µm, wo die Zählraten im Bereich von 500 bis 10000 Counts liegen, werden hier nur 80 bis 160 Counts erreicht, die sich nicht deutlich vom Untergrundrauschen abheben.

Das Mahlen von Blei unter Schutzgas führt nicht zu dem gewünschten Ergebnis eines feinen Kristallpulvers ohne oberflächliche Oxidschicht, sondern das Blei verschmiert aufgrund seines duktilen Charakters zu einem großen Regulus.

Versuche, das metallische Blei aus einer Probe durch Mahlen unter Schutzgas herauszuschmieren und über eine Massenbestimmung zu quantifizieren, wurden durchgeführt. Die gefundenen Werte, z. B. bei der Primärschlacke, lagen bis zu 100 % über dem naßchemisch ermittelten Ergebnis. Durch das Verschmieren werden auch andere, visuell wahrnehmbare Komponenten in dem sich bildenden Regulus eingeschlossen; eine gute Abtrennung ist nicht möglich.

Mahlen in der Kälte unter Schutzgas

Um das Verschmieren des metallischen Bleis zu verhindern, soll versucht werden, Blei in der Kälte unter Schutzgas zu mahlen. Als Kältemittel wird flüssiger Stickstoff eingesetzt. Bei -196 °C sollte sich das dann spröde Blei auf kleinere Korngrößen mahlen lassen. Der Mahlbecher im Kryoaufsatz der Mühle wird mit der Probe versetzt und mit Stickstoff eingekühlt. Während des Mahlvorganges wird zur Sicherheit ein konstanter Strom aus Argon in die Kryobox geblasen. Bei den sehr niedrigen Temperaturen wird neben dem großen Regulus, der sich leider immer noch bildet, auch pulverförmiges Probenmaterial erhalten. Nach dem Mahlen wird die Probe sofort in der mit Argon gespülten Siebmaschine fraktioniert. Nach mehrstündigem Sieben wird als Ergebnis wenig Bleipulver mit einer Korngröße unter 25 µm erhalten, das mit dem Diffraktometer untersucht werden kann.



Grafik 3.4.5. Messung von metallischem Blei, das in der Kälte unter Argon gemahlen wurde und unter Schutzgas kleiner 25 μm gesiebt worden ist.

Nach der aufwendigen Behandlung ist der Anteil an Bleioxid, der sich bildet, auf ein Minimum reduziert worden (kleiner Reflex bei 29° 2Theta). Durch die quantitative Auswertung der Röntgenaufnahme wird ein Anteil von Bleioxid von ca. 7 % gefunden. Parallel werden ca. 100 mg des feinen Probenmaterials unter Schutzgas mit Ammoniumacetat, Sulfanilsäure oder Natronlauge versetzt und eine Stunde in der Siedehitze gerührt. Das Filtrat wird mittels ICP-AES auf Anteile an gelöstem Blei untersucht.

Tabelle 3.4.3. Ca. 100 mg des unter Stickstoff gemahlene und unter Argon gesiebte Blei werden in einem Rundkolben vorgelegt und mit den diversen Lösungsmitteln eine Stunde unter Rühren erhitzt. Die Probe darf nicht mit Luft in Berührung kommen, alle Schritte sind unter Argon durchzuführen.

| gelöste Menge an Blei [Massen-%] nach Behandlung mit Ammoniumacetat | gelöste Menge an Blei [Massen-%] nach Behandlung mit Sulfanilsäure | gelöste Menge an Blei [Massen-%] nach Behandlung mit Natronlauge |
|--|---|---|
| 5,2 | 4,4 | 3,9 |

Das unter Stickstoff gemahlene und unter Argon gesiebte Blei bildet geringe Anteile an oberflächlichem Oxid. Der Beobachter kann visuell feststellen, daß das in der Kälte gemahlene Blei einen metallischen Glanz aufweist, wogegen das an der Luft gemahlene eher eine matte Oberfläche bildet. Durch Mahlen in der Kälte und unter Schutzgas

ist es möglich, die Bildung der Oxidschicht zu verhindern. Leider verschmiert Blei beim Mahlen auch bei sehr tiefen Temperaturen zu einem Regulus, so daß es nicht möglich ist, die Probe vom Mahlbecher quantitativ in das Reaktionsgefäß zu überführen.

3.4.3 Untersuchung der anderen Spezies

Bleisulfid

Sauerstoff greift oberflächlich metallisches Blei unter Oxidation zum Pb^{2+} an. Bei Bleisulfid kann diese Reaktion nicht stattfinden, da bereits alles Blei als Pb^{2+} vorliegt. Um Pb^{2+} zum Pb^{4+} zu oxidieren, sind unter diesen Bedingungen stärkere Oxidationsmittel als Sauerstoff notwendig, da Blei(IV)-Verbindungen selber stark oxidierend wirken. Ein Angriff auf den sulfidischen Schwefel findet bei Raumtemperatur aufgrund der Stabilität der Verbindung ebenfalls nicht statt. Um dieses Verhalten zu überprüfen, wird die schon pulverförmig vorliegende Spezies unter $25\ \mu\text{m}$ gemahlen und gesiebt. Das erhaltene Probenmaterial wird mit Ammoniumacetat-, Sulfanilsäure-, Natronlauge- oder Citronensäurelösung eine Stunde in der Hitze gerührt und mittels ICP-AES analysiert. Es finden sich 2 bis 5 % gelöstes Blei im Filtrat. Wird Bleisulfid ohne Vorbehandlung in den Löseprozeß eingesetzt, dann werden im Filtrat ca. 3 bis 6 % gelöstes Blei gefunden (Tabelle 3.1.3). Bleisulfid zeigt keine oberflächliche Veränderung, wenn es an der Luft gemahlen wird.

Bleisulfat

Genau wie beim Bleisulfid liegt Blei schon als Pb^{2+} vor und der Sulfatschwefel mit der Oxidationsstufe +VI kann auch nicht weiter oxidiert werden. Es wird hier analog zum Bleisulfid Probenmaterial gemahlen, gesiebt, mit Citronensäure- oder Sulfanilsäurelösung versetzt und analysiert. Auch hier wird wie beim Bleisulfid keine oberflächliche Umwandlung beobachtet. Die gelösten Mengen an Bleisulfat mit Mahlen und Sieben unter $25\ \mu\text{m}$ (2 – 6 %) und der gelöste Anteil ohne Vorbehandlung (2 – 7 %) (Tabelle 3.1.7) zeigen keinen signifikanten Unterschied.

Bleioxide

Blei(II)-oxid als Endprodukt der oberflächlichen Oxidation des metallischen Bleis wird bei allen Trennoperationen als erste Spezies herausgelöst. Eine differenzierte Betrachtung ist nicht notwendig. Für Blei(IV)-oxid gilt das gleiche.

3.4.4 Zusammenfassung

Durch eine Verkleinerung der Partikelgröße durch Mahlen wird die absolute Oberfläche der Probe vergrößert. Bei metallischem Blei kommt es mit dem Luftsauerstoff zu einer Oberflächenreaktion, der Bildung von Bleioxid. Diese Transformation kann bei sehr kleinen Korngrößen bis über 35 % des Ausgangsmaterials ausmachen. Die gewonnenen Speziesinformationen stimmen nicht mit der ursprünglichen Probe überein, und es werden falsche Werte analysiert. Der Ausschluß von Sauerstoff führt zu einer Verschmierung des Bleis beim Mahlen und nicht zu einer Homogenisierung des Probenmaterials. Für die Röntgen-Pulver-Diffraktometrie sind Proben mit einer Korngröße unter 25 µm zwingend erforderlich, um gute Ergebnisse zu erzielen, da die Intensität der Reflexe von der Anzahl der Netzebenen abhängt, die in Reflexion zu dem einfallenden Röntgenstrahl liegen. Reines Blei mit einer Korngröße unter 25 µm kann durch Mahlen in flüssigem Stickstoff unter Argonatmosphäre erhalten werden. Die Ausbeute dieses Vorganges liegt unter 10 %, da auch hier der größte Teil zu einem Regulus verschmiert wird. Eine quantitative Überführung der Probe in das Reaktionsgefäß ist dadurch nicht möglich. Um für die naßchemische selektive Trennung reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen, muß bei größerer Einwaage gearbeitet werden. Das Zerkleinern der Probe führt zu Minderbefunden an metallischem Blei und gleichzeitigem Anstieg des oxidischen Anteils, sofern nicht unter Inertgasatmosphäre gearbeitet wird. Auf die anderen vier Bleispezies hat Mahlen als Probenvorbereitung keinen Einfluß.

3.5 Untersuchung von Realproben

Die untersuchten Realproben sind von der Firma Metaleurop in Nordenham zur Verfügung gestellt worden. Es handelt sich um eine Primärschlacke, ein Zwischenprodukt der Produktion von elementarem Blei. Die Probennahme erfolgte unmittelbar nach Abschluß des Röstprozesses des sulfidischen Rohstoffes. Außerdem wird noch eine Batteriepaste untersucht. Es handelt sich um Material aus alten Autobatterien, das wieder zu metallischem Blei verarbeitet werden soll. Des weiteren wird ein Metallhüttenschlackensand (MHSS-Schlacke), ein Abfallprodukt der Bleiproduktion, analysiert.

Folgend sollen diese Proben durch die naßchemische Trennung auf ihre Zusammensetzung an Bleispezies untersucht werden. Zunächst wird von jeder Probe ein Druckaufschluß durchgeführt, um Informationen über die Zusammensetzung an unterschiedlichen Elementen zu erhalten. Hieran anknüpfend wird die selektive Trennung mit den in Frage kommenden Lösungsmitteln durchgeführt, um die Bleiverbindungen zu spezieren. Begleitend werden Beugungsbilder der Urprobe und des nach jedem Schritt verbliebenen Feststoffes mittels Röntgen-Pulver-Diffraktometrie aufgenommen, um eine qualitative Kontrolle zu erhalten.

3.5.1 Primärschlacke

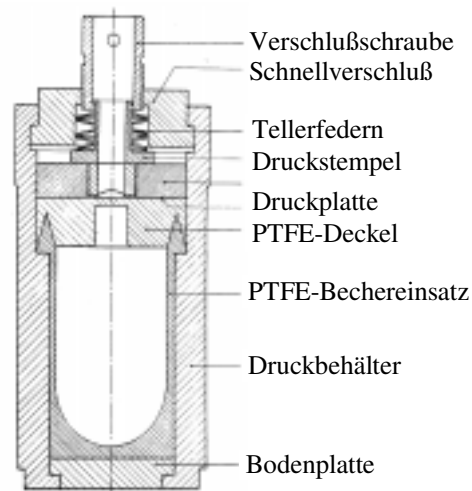
Das sulfidische Bleierz wird in den Hochofen eingetragen. Bei hohen Temperaturen wird mit einer Lanze Sauerstoff durch das Probenmaterial geblasen und das Erz zum oxidischen Blei umgesetzt. Nach diesem Rösten wird aus dem Ofen das glühende Probenmaterial entnommen, mit Wasser schnell abgekühlt und granuliert. Durch die naßchemische selektive Trennung soll geklärt werden, wie vollständig das sulfidische Erz in Bleioxid umgewandelt worden ist. Als Nebenprodukt tritt metallisches Blei auf, das durch die Reduktion von Pb^{2+} mit dem auftretenden Schwefeldioxid entsteht.

Probenvorbereitung

Wie in Kapitel 3.4 gezeigt, kommt es beim Homogenisieren durch Mahlen des metallischen Bleis zu einer oberflächlichen Umwandlung in Bleioxid, was zu deutlichen Minderbefunden an elementarem Blei führt. Die selektive Trennung wird mit unterschiedlich präparierten Materialien durchgeführt. Einmal wird die granuliert Probe direkt dem Lösungsprozeß unterworfen, dann kommt eine 3 Minuten an der Luft gemahlene Probe, die unter Argon aufbewahrt wird, zur Analyse. Als letztes wird die in Nordenham unter 20 µm gemahlene Probe untersucht. Es zeigt sich, daß es durchaus zu einem Unterschied in der Bleispezieszusammensetzung kommt, wenn eine Probe nach dem Mahlen an der Luft oder unter Argon aufbewahrt wird, siehe die Ergebnisse in diesem Kapitel.

Druckaufschluß

Die Druckaufschlüsse werden mit der Apparatur BTU 942, der Firma Berghof durchgeführt.



Grafik 3.5.1. Druckaufschlußgefäß BTU 942 der Firma Berghof

In die oben dargestellten Gefäße werden ca. 100 mg der feingemahlene Probe eingetragen. Bestimmt werden soll der Gesamtgehalt an Blei und anderen Elementen in der Probe. Eine Differenzierung in die einzelnen Spezies des Bleis findet erst in einem separaten Experiment, bei der selektiven Trennung, statt. Zu den Proben werden je 6 mL konzentrierte Salpetersäure gegeben und 5 Stunden bei 200 °C aufgeschlossen. Nach dem Abkühlen wird mit der in Bild 3.1.2 dargestellten Filtrationsapparatur die flüssige von der festen Phase separiert. Der feste Rückstand wird mit dem Filterpapier, um

Verluste zu vermeiden, zurück in das Probengefäß gegeben und mit 1 mL konzentrierter Salpetersäure und 5 mL konzentrierter Flußsäure weitere 5 Stunden bei 200 °C aufgeschlossen. Eine erneute Filtration ist nicht mehr nötig, da sich die Probe restlos aufgelöst hat. Durch die Zugabe der Salpetersäure wird auch das Filterpapier vollständig zerstört. Die beiden erhaltenen Filtrate werden mit der simultanen ICP-AES auf ihre Zusammensetzung untersucht.

Tabelle 3.5.1. Ergebnisse des Druckaufschlusses der Primärschlacke. Der komplette Aufschluß wird in zwei Schritten durchgeführt, einmal mit HNO₃ und zweitens mit HF/HNO₃. Die Ergebnisse der gefundenen Gehalte im jeweiligen Filtrat sind in der Tabelle angegeben. In der letzten Zeile ist die Summe der beiden Fraktionen aufgeführt. Der Fehlerbereich wird durch eine Dreifachbestimmung ermittelt.

| | Al | Ca | Mg | Fe | Zn | K | Na | Pb | Si | S | Summe |
|---------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|-------------|------------|------------|-------------|
| | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] |
| HNO ₃ | 0,8 | 2,8 | 0,4 | 5,8 | 4,6 | 0,4 | 0,3 | 60,5 | 0,2 | 1,1 | 76,9 |
| | ± 0,1 | ± 0,1 | ± 0,1 | ± 0,1 | ± 0,1 | ± 0,1 | ± 0,1 | ± 1,2 | ± 0,1 | ± 0,2 | ± 2,0 |
| HF/HNO ₃ | 0,1 | 0,1 | nn | 0,4 | nn | nn | 0,1 | nn | 5,3 | nn | 6,0 |
| | ± 0,1 | ± 0,1 | | ± 0,1 | | | ± 0,2 | | ± 0,4 | | ± 0,5 |
| Summe | 0,9 | 2,9 | 0,4 | 6,2 | 4,6 | 0,4 | 0,4 | 60,5 | 5,5 | 1,1 | 82,9 |
| | ± 0,1 | ± 0,2 | ± 0,1 | ± 0,2 | ± 0,1 | ± 0,1 | ± 0,3 | ± 1,2 | ± 0,4 | ± 0,2 | ± 1,8 |

nn: nicht nachgewiesen

In dem Zwischenprodukt der Bleiherstellung werden neben 60 % Blei auch noch 6 % Eisen, 5 % Zink, 5,5 % Silicium, 3 % Calcium und 1 % Schwefel gefunden. Die anderen angegebenen Elemente liegen mit ihrem Gehalt unter 1 %. In dem verbleibenden Rest von ca. 17 % findet sich der Sauerstoff wieder, der in der Probe vorhanden ist. Nicht nachgewiesen werden folgende Elemente: Tl, Ag, B, Cd, Cu, Co, Cr, Ba, Mn und Ni.

Der gesamte Anteil an Blei wird schon von Salpetersäure gelöst. Die flußsaure Fraktion resultiert zum größten Teil aus silikatischen Anteilen. Um zu zeigen, ob sich alles Blei auch unter weniger drastischen Bedingungen in Salpetersäure quantitativ löst, werden ca. 200 mg der Rohprobe in einem Teflonbecher mit 24 mL konzentrierter Salpetersäure versetzt und eine Stunde unter Rühren gekocht. Es wird die gröbere Probe eingesetzt, bei der aufgrund der Zusammensetzung der Lösungsprozeß langsamer ablaufen muß. Das Filtrat wird separiert und der Rückstand mit 5 mL Flußsäure und 1 mL Salpetersäure unter Druck vollständig aufgeschlossen. Beide Filtrate werden mittels ICP-AES analysiert.

Tabelle 3.5.2. Aufschließen der Probe mit Salpetersäure unter Atmosphärendruck in der Hitze und anschließendem Lösen des Restes im geschlossenen System mit Salpetersäure/Flußsäure. Angegeben sind die gefundenen Mengen im Filtrat, bzw. die Summe der Elemente in der letzten Zeile. Durch eine Dreifachbestimmung werden die Fehlerbereiche festgelegt.

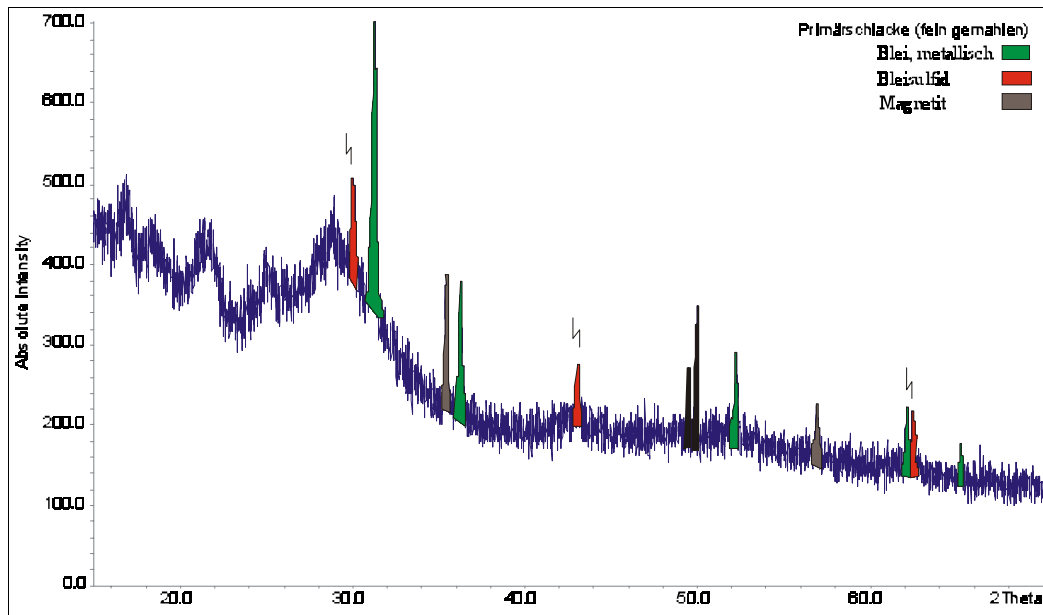
| | Al | Ca | Mg | Fe | Zn | K | Na | Pb | Si | S | Summe |
|---------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] |
| HNO ₃ | 0,7 | 2,7 | 0,4 | 3,6 | 3,7 | 0,4 ± | 0,3 | 60,0 | nn | 0,3 ± | 72,1 |
| Umgebungs- druck | ± 0,1 | ± 0,1 | ± 0,1 | ± 0,1 | ± 0,1 | 0,1 | ± 0,1 | ± 1,6 | | 0,2 | ± 1,7 |
| HF/HNO ₃ | 0,2 | nn | nn | 2,5 | 0,5 | nn | 0,1 | nn | 5,3 | nn | 8,6 |
| Hochdruck | ± 0,1 | | | ± 0,1 | ± 0,1 | | ± 0,2 | | ± 0,4 | | ± 0,3 |
| Summe | 0,9 | 2,7 | 0,4 | 6,1 | 4,2 | 0,4 | 0,4 | 60,0 | 5,3 | 0,3 | 80,7 |
| | ± 0,1 | ± 0,1 | ± 0,1 | ± 0,2 | ± 0,1 | ± 0,1 | ± 0,2 | ± 1,6 | ± 0,4 | ± 0,2 | ± 1,1 |

nn: nicht nachgewiesen

Auch unter weniger drastischen Bedingungen kann mit Salpetersäure bereits nach einer Stunde Erhitzen alles Blei gelöst werden. Anders verhält es sich mit Eisen und Zink. Während sie beim Druckaufschluß vollständig gelöst werden, werden diese beiden Elemente beim Kochen mit Salpetersäure unter Normaldruck unvollständig aus der Probe herausgelöst. Wird die Reaktion im offenen Gefäß durchgeführt, dann kommt es beim Schwefel durch Entweichen von H₂S-Gas aus dem sauren Medium zu Minderbefunden. Eine vollständige Auflösung der Probe zur Bleispeziierung muß nicht erfolgen, sondern kann nach dem Lösungsschritt mit Salpetersäure abgebrochen werden, da sich kein weiteres Blei mehr im Rest der Probe befindet.

Qualitative Untersuchung mittels Röntgen-Pulver-Diffraktometer

Um eine qualitative Aufklärung der Primärschlacke vorzunehmen, wird eine Pulveraufnahme gemacht. Die Messung wird von 15 bis 70° 2Theta, 0,5° 2Theta Schrittweite und 120 Sekunden Meßzeit pro Schritt durchgeführt.



Grafik 3.5.2. Beugungsbild der Primärschlacke, einer Schlacke, die aus dem Hochofen entnommen, schnell abgekühlt und granuliert wird. Das so erhaltene Probenmaterial muß gemahlen werden und wird dann mit der Röntgen-Pulver-Diffraktometrie untersucht.

Es können Annahmen über die teilweise Zusammensetzung der Primärschlacke getroffen werden, aber der größte Teil der Probe liegt, bedingt durch das schnelle Abkühlen, in einer amorphen Modifikation vor und wird durch die Röntgenaufnahme nicht angezeigt. Die gemessenen schwachen Reflexe geben Hinweise auf metallisches Blei, Bleisulfid und Magnetit. Außerdem treten zwei Reflexe bei 50° 2θ auf. Sie sind nach einer umfangreichen Suche in der ICDD-Datenbank keiner Probe, basierend auf den im Druckaufschluß gefundenen Elementen, zuzuordnen. Aus der Aufnahme kann keine Aussage über die Verbindungen des Zinks, Calciums oder Siliciums gemacht werden.

Fraktionierte Trennung der Primärschlacke

Die selektive Trennung der Primärschlacke soll für die drei zu erwartenden Spezies vorgenommen werden. Eingesetzt werden vier verschiedene Lösungsmittel für die oxidische Fraktion: gesättigte Ammoniumacetatlösung, 10 %ige Citronensäurelösung, gesättigte Sulfanilsäurelösung und 30 %ige Natronlauge. Für das metallische Blei kommen Silber- und Kupfernitrat bei Raumtemperatur zum Einsatz. Zuletzt wird der sulfidische Anteil durch Salpetersäure aus der Probe herausgelöst. Durch einen weiteren Schritt mit Flußsäure könnte noch der silikatische Rest gelöst werden, aber da dann kein Blei mehr in der Probe vorliegt, wird auf diesen Schritt verzichtet.

Dem Löseprozeß werden drei unterschiedlich vorbereitete Proben der Primärschlacke unterworfen: eine granuliert Rohprobe, eine in Nordenham an der Luft unter $20\ \mu\text{m}$

gemahlene Feinprobe und eine 3 Minuten an der Luft gemahlene und unter Argon aufbewahrte Probe.

Fraktionierte Trennung der Rohprobe

Da es sich um gröberes inhomogenes Probenmaterial handelt, werden Einwaagen zwischen 200 und 300 mg eingesetzt, um eine repräsentative Probe zu gewährleisten. Die entsprechende Lösungsmittelmenge ist am Fuß der Tabelle angegeben. Im Gegensatz zu den modellierten Proben wird bei den Ergebnissen der Realproben der gefundene Anteil an gelöstem Blei nicht in die zu erwartenden Bleispezies umgerechnet, sondern direkt angegeben. Durch Bildung der Summe der drei Gehalte an gelöstem Blei kann ein Vergleich mit der im Druckaufschluß gefundenen Menge an Blei gezogen werden.

Tabelle 3.5.3. Die selektive Trennung der Rohprobe der Primärschlacke ist in der Tabelle von links nach rechts dargestellt. In der ersten Spalte stehen die Lösungsmittel, die zum Lösen im ersten Schritt eingesetzt werden. In Spalte zwei steht die Spezies, die gelöst werden soll und in der dritten Spalte steht die gelöste Menge, die im Filtrat als Blei gefunden worden ist. Die anschließenden Spalten vier bis sechs und sieben bis neun zeigen die Ergebnisse des zweiten bzw. dritten Lösungsschrittes. In der letzten Spalte ist die Summe an gefundenen Blei separat aufgeführt. Bestimmung der Standardabweichung durch Messung von drei Parallelproben.

| 1. Lösungs- mittel | Menge gelö- stes Pb im 1. Schritt be- zogen auf die Einwaage [Massen-%] | 2. Lö- sungs- mittel | Menge gelöstes Pb im 2. Schritt bezo- gen auf die Einwaage [Massen-%] | 3. Lö- sungs- mittel | Menge gelö- stes Pb im 3. Schritt be- zogen auf die Einwaage [Massen-%] | Summe gelö- stes Blei bezo- gen auf die Probenein- waage [Massen-%] |
|--|--|-------------------------------------|--|--------------------------------|--|--|
| Citronen- säure (Ar) ^{II} | Pb als 52,6 | Silber- nitrat (RT) ^V | Pb 4,5 ± 0,3 | HNO ₃ ^{VI} | Pb als 1,6 | 58,7 ± 0,8 |
| | PbO ± 1,7 | | | | PbS ± 0,6 | |
| Citronen- säure (Ar) ^{II} | Pb als 52,4 | Kupfer- nitrat (RT) ^V | Pb 5,9 ± 0,5 | HNO ₃ ^{VI} | Pb als 1,4 | 59,7 ± 1,1 |
| | PbO ± 2,0 | | | | PbS ± 0,4 | |
| Sulfanil- säure (Ar) ^{III} | Pb als 47,1 | Silber- nitrat (RT) ^V | Pb 5,6 ± 0,1 | HNO ₃ ^{VI} | Pb als 7,2 | 59,9 ± 1,2 |
| | PbO ± 1,4 | | | | PbS ± 0,6 | |
| Sulfanil- säure (Ar) ^{III} | Pb als 47,9 | Kupfer- nitrat (RT) ^V | Pb 5,0 ± 0,5 | HNO ₃ ^{VI} | Pb als 7,6 | 60,5 ± 1,2 |
| | PbO ± 1,3 | | | | PbS ± 1,2 | |
| Ammonium- acetat (Ar) ^I | Pb als 46,1 | Silber- nitrat (RT) ^V | Pb 5,0 ± 0,2 | HNO ₃ ^{VI} | Pb als 8,8 | 59,9 ± 0,8 |
| | PbO ± 0,6 | | | | PbS ± 0,4 | |
| Ammonium- acetat (Ar) ^I | Pb als 46,7 | Kupfer- nitrat (RT) ^V | Pb 5,1 ± 0,4 | HNO ₃ ^{VI} | Pb als 8,0 | 59,9 ± 1,0 |
| | PbO ± 1,0 | | | | PbS ± 0,5 | |
| Natronlauge ^{IV} | Pb als 47,0 | Silber- nitrat (RT) ^V | Pb 5,0 ± 0,3 | HNO ₃ ^{VI} | Pb als 8,0 | 60,0 ± 0,4 |
| | PbO ± 2,3 | | | | PbS ± 1,6 | |
| Natronlauge ^{IV} | Pb als 49,2 | Kupfer- nitrat (RT) ^V | Pb 8,3 ± 0,4 | HNO ₃ ^{VI} | Pb als 2,5 | 60,0 ± 0,6 |
| | PbO ± 1,0 | | | | PbS ± 0,4 | |

^I) 20 mL gesättigte Ammoniumacetatlösung; ^{II}) 60 mL 10 %ige Citronensäurelösung; ^{III}) 60 mL gesättigte Sulfanilsäurelösung; ^{IV}) 20 mL 30 %ige Natronlauge; ^V) 10 mL Silber- bzw. Kupfernitratlösung; ^{VI}) 6 mL konz. Salpetersäure

10 %ige Citronensäurelösung löst, entgegen der Erwartungen, bereits Anteile der dritten Fraktion. Daß es sich dabei wirklich um Bleisulfid handelt, das gelöst wird, da im Modellversuch 10 %ige Citronensäurelösung mit Bleisulfid keine Reaktion zeigt, wird später mit der Röntgenbeugung gezeigt. Eine Erklärung für diese Vorgänge wird am Ende des Abschnittes vorgenommen.

Der gefundene Gehalt an Blei in der ersten Fraktion entspricht $47 \pm 1,0$ Massen-%, der in der zweiten Fraktion $5 \pm 0,35$ Massen-% und in der letzten $8 \pm 0,35$ Massen-%, wobei die Ergebnisse des fraktionierten Lösens mit Citronensäure und der Kombination Natronlauge/Kupfernitrat nicht berücksichtigt werden, da unerklärlicherweise Kupfernitratlösung im zweiten Schritt Bleisulfid partiell löst, nachdem im ersten Schritt der oxidische Anteil mit Natronlauge gelöst worden ist.

Umgerechnet auf die Bleispezies liegen $51 \pm 1,1$ Massen-% Bleioxid, $5 \pm 0,35$ Massen-% metallisches Blei und $9 \pm 0,4$ Massen-% Bleisulfid in der Rohprobe vor.

Neben dem Anteil an gelöstem Blei in der jeweiligen Fraktion werden auch die Gehalte der anderen Elemente, die in den einzelnen Fraktionen der Probe vorliegen, mittels ICP-AES gemessen.

Tabelle 3.5.4. Messung der neben Blei in der Primärschlacke noch vorliegenden Elemente in den Filtraten der selektiven Trennung mittels ICP-AES. Ist keine deutliche Abweichung der Ergebnisse der Lösungsvorgänge mit den unterschiedlichen Solvents (Citronensäure, Sulfanilsäure, Ammoniumacetat oder Natronlauge) zu erkennen, dann wird in der Tabelle der Mittelwert angegeben. Weicht ein Lösungsmittel signifikant ab, wird es gesondert in Klammern aufgeführt. Bestimmung des Fehlerbereiches durch Dreifachbestimmung

| Gefundene Menge des jeweiligen Elements im Filtrat | Al [Massen-%] | Ca [Massen-%] | Fe [Massen-%] | Zn [Massen-%] | Pb [Massen-%] |
|--|--|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| 1. Lösungsmittel | $0,5 \pm 0,1$ (NH ₄ Ac: nn) | $2,2 \pm 0,4$ (NaOH: 0,1) | $2,5 \pm 0,5$ (NaOH: 0,8) | $3,2 \pm 0,4$ | $47,0 \pm 0,8$ (Citr: 52,5) |
| Silbernitrat/Kupfernitrat | nn | nn | nn | nn | $5,2 \pm 0,3$ |
| Salpetersäure | $0,1 \pm 0,1$ (NH ₄ Ac: 0,6) | $0,5 \pm 0,4$ (NaOH: 2,1) | $0,6 \pm 0,3$ (NaOH: 2,3) | $0,4 \pm 0,2$ | $7,9 \pm 0,7$ (Citr: 1,5) |
| Summe | $0,6 \pm 0,1$ | $2,7 \pm 0,3$ | $3,1 \pm 0,3$ | $3,6 \pm 0,4$ | $60,1 \pm 0,3$ |

nn: nicht nachgewiesen

Auch bei den anderen Elementen kommt es bei den unterschiedlichen Lösungsmitteln zu verschiedenen Ergebnissen. Die geringen Gehalte bei Natronlauge als Lösungsmittel im ersten Lösungsschritt bei einigen Elementen, basieren auf der Ausfällung von Hydroxidniederschlägen, die in stark alkalischem Medium kein amphoterer Verhalten zeigen, z. B. beim Eisen und Calcium, und sich in der salpetersauren Fraktion wieder auflösen. Gesättigte Ammoniumacetatlösung löst unter den aufgeführten Bedingungen

die Aluminiumverbindung nicht auf.

Rohprobe 3 min an Luft gemahlen, unter Argon gelagert

Zur qualitativen Kontrolle sollen begleitend zu den Lösungsschritten Pulveraufnahmen gemacht werden. Beugungsbilder mit der Rohschlacke führen aufgrund des groben Materials zu keinen Ergebnissen, die ausgewertet werden können. Durch schnelles Mahlen der Probe an der Luft und sofortiges Aufbewahren unter Argon soll ein Kompromiß gefunden werden zwischen einer Veränderung der Bleispezies und dem Erhalt einer feinkörnigen Probe, die für die Pulvermessungen unbedingt erforderlich ist. Von dem Probenmaterial werden ca. 100 bis 200 mg der gleichen Trennungsoption in drei Schritten unterzogen wie die Rohschlacke.

Tabelle 3.5.5. Selektive Trennung der Primärschlacke in drei Schritten. Im ersten Schritt, der links dargestellt ist, wird mit diversen Lösungsmitteln der oxidische Teil des Bleis gelöst. In der dritten Spalte ist der Anteil an Blei angegeben, der mit diesen Lösungsmitteln in Lösung gegangen ist. In den mittleren drei Spalten der Tabelle ist der zweite und im rechten Teil der dritte Lösungsschritt dargestellt. Ganz rechts ist der Anteil des gesamten gelösten Bleis angegeben. Fehlerbereiche bestimmt durch Dreifachbestimmung.

| 1. Lösungsmittel | Menge gelöstes Pb im 1. Schritt bezogen auf die Einwaage [Massen-%] | 2. Lösungsmittel | Menge gelöstes Pb im 2. Schritt bezogen auf die Einwaage [Massen-%] | 3. Lösungsmittel | Menge gelöstes Pb im 3. Schritt bezogen auf die Einwaage [Massen-%] | Summe gelöstes Blei bezogen auf die Probeneinwaage [Massen-%] |
|-----------------------------------|---|--------------------------------|---|--------------------------------|---|---|
| Citronensäure (Ar) ^{II} | Pb als 55,4 PbO ± 0,6 | Silbernitrat (RT) ^V | Pb 4,5 ± 0,1 | HNO ₃ ^{VI} | Pb als 0,6 PbS ± 0,3 | 60,5 ± 1,0 |
| Citronensäure (Ar) ^{II} | Pb als 54,7 PbO ± 2,3 | Kupfernitrat (RT) ^V | Pb 4,5 ± 0,3 | HNO ₃ ^{VI} | Pb als 0,3 PbS ± 0,1 | 59,6 ± 2,5 |
| Sulfanilsäure (Ar) ^{III} | Pb als 52,2 PbO ± 2,0 | Silbernitrat (RT) ^V | Pb 4,3 ± 0,8 | HNO ₃ ^{VI} | Pb als 3,0 PbS ± 1,2 | 59,5 ± 1,2 |
| Sulfanilsäure (Ar) ^{III} | Pb als 52,2 PbO ± 1,2 | Kupfernitrat (RT) ^V | Pb 4,4 ± 0,1 | HNO ₃ ^{VI} | Pb als 2,3 PbS ± 0,6 | 59,0 ± 1,1 |
| Ammoniumacetat (Ar) ^I | Pb als 47,9 PbO ± 2,0 | Silbernitrat (RT) ^V | Pb 4,4 ± 0,9 | HNO ₃ ^{VI} | Pb als 6,8 PbS ± 1,1 | 59,1 ± 1,0 |
| Ammoniumacetat (Ar) ^I | Pb als 49,1 PbO ± 2,0 | Kupfernitrat (RT) ^V | Pb 4,1 ± 0,8 | HNO ₃ ^{VI} | Pb als 6,7 PbS ± 0,3 | 59,6 ± 2,5 |
| Natronlauge ^{IV} | Pb als 49,8 PbO ± 2,1 | Silbernitrat (RT) ^V | Pb 4,2 ± 0,8 | HNO ₃ ^{VI} | Pb als 7,6 PbS ± 1,8 | 61,6 ± 1,0 |
| Natronlauge ^{IV} | Pb als 49,5 PbO ± 1,4 | Kupfernitrat (RT) ^V | Pb 8,7 ± 0,2 | HNO ₃ ^{VI} | Pb als 2,6 PbS ± 0,4 | 60,8 ± 1,2 |

^I) 10 mL gesättigte Ammoniumacetatlösung; ^{II}) 30 mL 10 %ige Citronensäurelösung; ^{III}) 30 mL gesättigte Sulfanilsäurelösung; ^{IV}) 10 mL 30 %ige Natronlauge; ^V) 10 mL Silber- bzw. Kupfernitratlösung; ^{VI}) 6 mL konz. Salpetersäure

Bereits nach 3 Minuten liegt beim Mahlen mit einer Kugelmühle sehr feines Probenmaterial vor. Werden die Ergebnisse des ersten Lösungsschrittes zu zwei Gruppen zusammengefaßt, dann wird mit Citronensäure- oder Sulfanilsäurelösung 54 Massen-% und mit Ammoniumacetatlösung oder Natronlauge 49 Massen-% gelöstes Blei gefunden. Durch das Mahlen ist die Tendenz zu beobachten, daß der gelöste Anteil an Blei in der oxidischen Fraktion mit abnehmender Korngröße zunimmt. Zu erwarten wäre nach den Untersuchungen aus Kapitel 3.4 eine Abnahme des Gehaltes an metallischem Blei, gefunden im zweiten Schritt, um ca. 35 Relativ-%. Das Ergebnis der selektiven Trennung zeigt, daß die Bildung von oberflächlichem Bleioxid in der Primärschlacke nicht spontan abläuft und es durchaus möglich ist, durch Lagerung unter Argon diesen Prozeß zu stoppen. Eine Erklärung für den zunehmenden Anteil an Bleisulfid, der mit abnehmender Korngröße mit den unterschiedlichen Lösungsmitteln bereits im ersten Schritt in Lösung geht wird am Ende dieses Abschnittes gegeben.

Auch bei der in 3 Minuten feingemahlten und unter Argon aufbewahrten Probe soll die Speziesverteilung der anderen Elemente gesondert angeführt werden.

Tabelle 3.5.6. Messung der neben Blei in der Primärschlacke noch vorliegenden Elemente in den Filtraten der selektiven Trennung mittels ICP-AES. Ist keine deutliche Abweichung der Ergebnisse der Lösungsvorgänge mit den unterschiedlichen Lösungsmitteln (Citronensäure, Sulfanilsäure, Ammoniumacetat oder Natronlauge) zu erkennen, dann wird in der Tabelle der Mittelwert angegeben. Weicht ein Lösungsmittel signifikant ab, wird es gesondert in Klammern aufgeführt. Bestimmung der Standardabweichung durch drei Parallelbestimmungen.

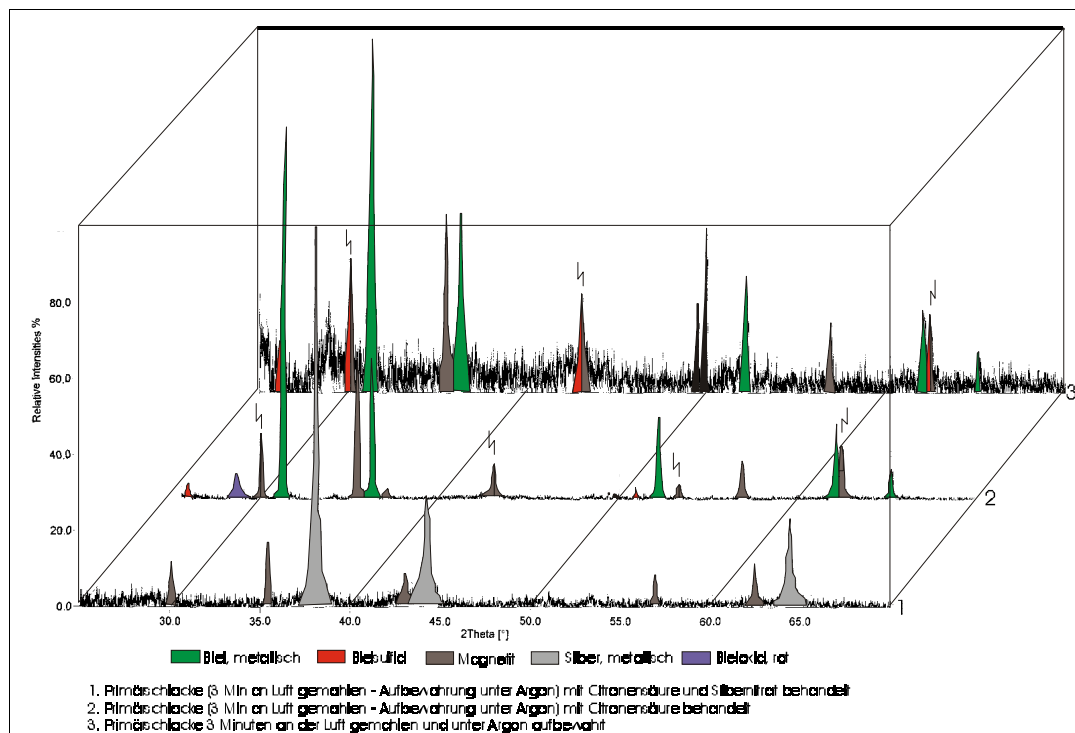
| Gefundene Menge des jeweiligen Elements im Filtrat | Al [Massen-%] | Ca [Massen-%] | Fe [Massen-%] | Zn [Massen-%] | Pb [Massen-%] |
|--|--|--------------------------|--------------------------|------------------|--|
| 1. Lösungsmittel | 0,5 ± 0,1 (NH ₄ Ac: nn) | 2,9 ± 0,4 (NaOH: 0,1) | 3,1 ± 0,3 (NaOH: 0,7) | 3,7 ± 0,4 | 49,1 ± 0,8 (Citr/Sulf: 53,7 ± 1,6) |
| Silbernitrat/Kupferniträt | nn | nn | nn | nn | 4,4 ± 0,2 |
| Salpetersäure | 0,1 ± 0,1 (NH ₄ Ac: 0,6) | 0,2 ± 0,1 (NaOH: 2,9) | 0,3 ± 0,2 (NaOH: 2,7) | 0,3 ± 0,2 | 7,0 ± 0,5 (Citr/Sulf: 1,6 ± 1,3) |
| Summe | 0,6 ± 0,1 | 3,1 ± 0,3 | 3,4 ± 0,4 | 4,0 ± 0,5 | 59,6 ± 0,6 |

nn: nicht nachgewiesen

Die anderen vier Elemente Aluminium, Calcium, Eisen und Zink zeigen das gleiche Verhalten gegenüber den Lösungsmitteln wie bei der Rohschlacke. Nur der gefundene Gesamtgehalt von Calcium, Eisen und Zink steigt um etwa 0,5 % an. Durch die klei-

neren Korngrößen lassen sich die vorliegenden Spezies durch die eingesetzten Lösungsmittel leichter in Lösung bringen.

Um qualitative Aussagen über die Spezies in den einzelnen Stufen der selektiven Trennung machen zu können, wird der Trennungsgang nach der ersten, bzw. zweiten oder dritten Stufe abgebrochen. Der jeweilige Rückstand wird vom Filtrat getrennt, getrocknet und mittels Röntgen-Pulver-Diffraktometer untersucht. Die Separation durch Papierfilter führt zu Einlagerungen von Probenmaterial, was sich beim feinen Bleisulfid besonders bemerkbar macht. Um die Probe dennoch vollständig der Messung zuzuführen wird nicht filtriert, sondern zentrifugiert und die Probe im Trockenschrank getrocknet. Gemessen wird mit dem Diffraktometer in einem Bereich von 25 bis 70 ° 2Theta, 0,5 ° 2Theta Schrittweite und 120 Sekunden Meßzeit pro Schritt.

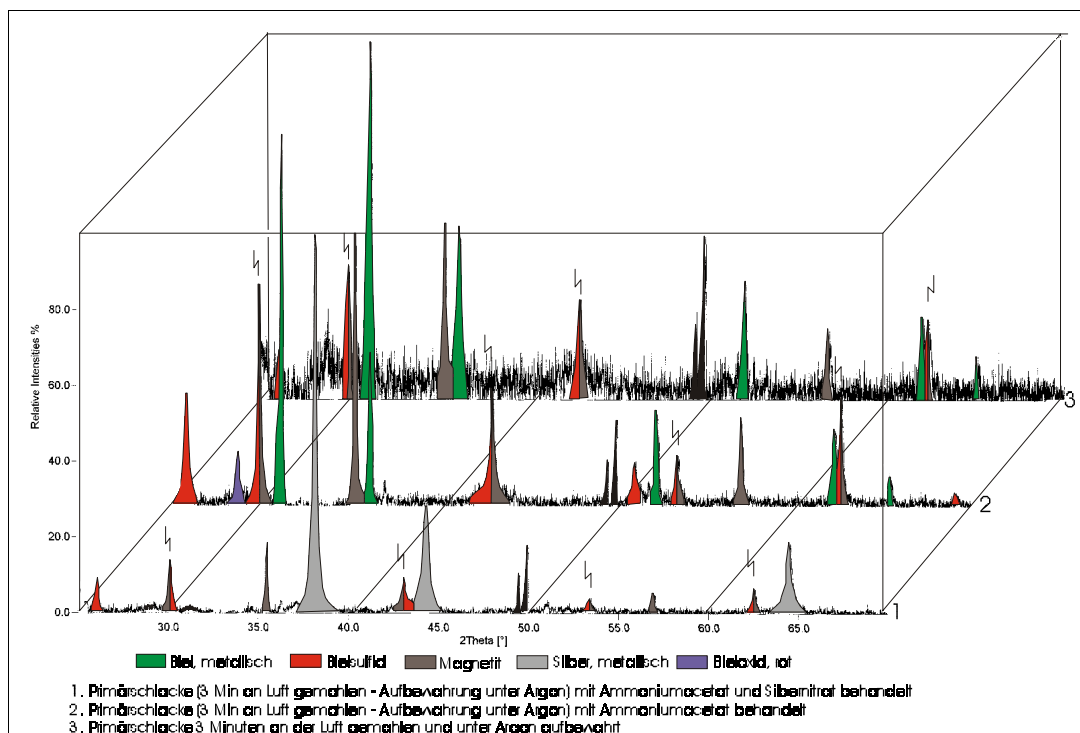


Grafik 3.5.3. Quantitative Kontrolle der selektiven Trennung mittels Pulveraufnahmen. Es werden drei Aufnahmen gezeigt, die die unterschiedlichen Stufen des Lösungsprozesses wiedergeben. Ganz hinten ist die unbehandelte Primärschlacke zu sehen. Der mittlere Teil zeigt den Rest der Primärschlacke nach dem Lösen mit Citronensäure, und vorne ist der Rückstand nach dem Lösen mit Citronensäure und Silbernitrat abgebildet.

Zuerst wird die selektive Trennung mit Citronensäure- und Silbernitratlösung qualitativ durch Pulveraufnahmen diskutiert. Der Lösungsprozeß muß in der Grafik von hinten nach vorne betrachtet werden. Ganz hinten ist die Aufnahme der amorphen Primärschlacke dargestellt. In der mittleren Aufnahme sind neben dem metallischen Blei noch Magnetit, rotes Bleioxid und sehr geringe Mengen an Bleisulfid zu sehen. Das Signal-Untergrund-Verhältnis wird nach dem Herauslösen des amorphen Anteils an

Blei gegenüber der Urprobe deutlich verbessert. Zur Bildung von wenig rotem Bleioxid kommt es durch eine Reaktion auf der Oberfläche des metallischen Bleis beim Trocknen der Probe im Trockenschrank. Bei den rein qualitativen Betrachtungen kann dieser Vorgang vernachlässigt werden, zudem das Oxid mit Silbernitratlösung wieder in Lösung geht. Bleisulfid und Magnetit überlagern sich bei den meisten Beugungsreflexen, dargestellt durch die Pfeile. Ungestörte Peaks liegen für das Bleisulfid bei $25,9^\circ$ 2θ und für Magnetit bei $35,4^\circ$ 2θ . Die Messungen bestätigen das Ergebnis der naßchemischen selektiven Trennung, daß kein sulfidisches Blei mehr in der Probe nach dem Lösen mit Citronensäurelösung vorliegt. Gut zu sehen, besonders in den beiden vorderen Aufnahmen, ist der ferromagnetische Magnetit, welcher mit den eingesetzten Lösungsmitteln nicht reagiert und erst unter Druck mit Salpetersäure in Lösung zu bringen ist.

In der nächsten Grafik wird der Lösungsprozeß mit Ammoniumacetat- und Silbernitratlösung durch Pulveraufnahmen qualitativ untersucht.

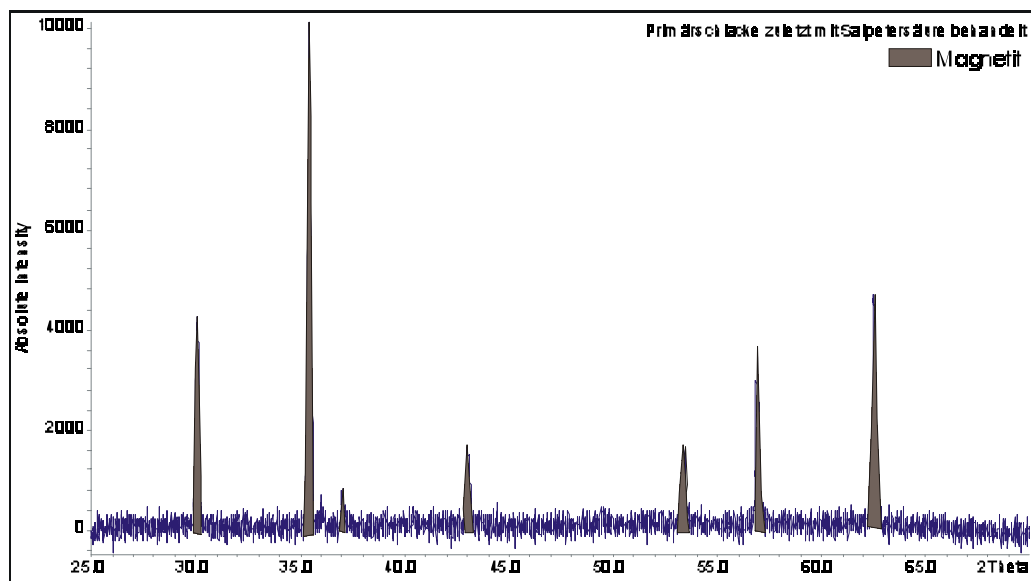


Grafik 3.5.4. Beugungsbilder der Primärschlacke und der festen Rückstände nach der Behandlung mit Ammoniumacetat und Ammoniumacetat/Silbernitrat. Die selektive Trennung ist von hinten nach vorne dargestellt.

Im Gegensatz zur Citronensäure wird das Bleisulfid im ersten Schritt noch nicht gelöst. Neben metallischem Blei, Magnetit und geringen Mengen an rotem Bleioxid läßt es sich einwandfrei im Rückstand nach dem Behandeln der Probe mit Ammoniumacetat nachweisen (mittlere Aufnahme). Die Reflexe von Bleisulfid und Magnetit fal-

len im vorderen Beugungsbild aufgrund des Überschusses an Silber recht niedrig aus. Aber die beiden ungestörten Reflexe (PbS: $25,9^\circ$ 2θ und Fe_3O_4 $35,4^\circ$ 2θ) liegen im gleichen Verhältnis zueinander wie in der mittleren Messung.

Entgegen den modellierten Proben bleibt nach den drei Trennoperationen bei der Primärschlacke ein Rückstand zurück. Dieser besteht aus Eisen, Silicium und geringeren Mengen an Zink (siehe Druckaufschluß, Tabelle 3.5.1). Um eine genaue qualitative Aufklärung zu erhalten, wird dieser Rückstand mittels Röntgen-Pulver-Diffraktometer untersucht. Die Meßbedingungen sind identisch mit denen der anderen Aufnahmen: 25 bis 70° 2θ , $0,5^\circ$ 2θ Schrittweite und 120 Sekunden Meßzeit pro Schritt.



Grafik 3.5.5. Beugungsbild des Rückstandes der selektiven Trennung der Primärschlacke nach dem Lösen mit Salpetersäure.

In der Aufnahme kann nur Magnetit identifiziert werden. Das in der Probe vorhandene Zink und die Siliciumverbindung werden, wie bei den vorherigen Aufnahmen, nicht angezeigt. Ebenfalls nicht mehr zu sehen ist das Bleisulfid und die großen Mengen an elementarem Silber, die vom Lösungsmittel Salpetersäure gelöst worden sind.

Als Fazit für die Beugungsuntersuchungen kann gezogen werden, daß eine qualitative Kontrolle des selektiven Trennungsganges bei der Primärschlacke mittels Röntgenbeugung durchgeführt werden kann. Die amorphen Bestandteile der Probe können nicht erfaßt werden, aber die Abtrennung von metallischem Blei kann beobachtet werden. Auch wird durch die Pulveraufnahme gezeigt, daß das Bleisulfid in der Primärschlacke bei der selektiven Trennung bereits im citronensauren Medium in Lösung geht. Die hier nicht aufgeführten Pulveraufnahmen des selektiven Lösens mit Sulfanilsäure und Natronlauge zeigen die gleichen Ergebnisse, wie Citronensäure bzw. Ammonium-

acetatlösung. In sulfanilsaurem Medium wird, analog der Citronensäure, Bleisulfid bereits angegriffen. Bei Natronlauge hingegen kommt es zu keiner oder nur geringer Auflösung, da in der Pulveraufnahme nach dem ersten Lösungsschritt das Bleisulfid nachgewiesen werden kann.

> 20 µm (bei Metaleurop, Nordenham) gemahlene Probe

Durch das homogene Probenmaterial kann mit einer geringeren Einwaage von ca. 100 mg gearbeitet werden. Die Durchführung wird analog der beiden anderen Untersuchungen vorgenommen, mit den Lösungsmitteln Citronensäure-, Ammoniumacetat-, Sulfanilsäurelösung oder Natronlauge im ersten, Silber- oder Kupfernitratlösung im zweiten und Salpetersäure im dritten Löseschritt.

Tabelle 3.5.7. Ergebnis der selektiven Trennung der feingemahlten Primärschlacke. Der Lösungsprozeß beginnt links mit dem ersten und endet rechts mit dem letzten Lösungsmittel. Durch drei Parallelproben wird die Standardabweichung bestimmt.

| 1. Lösungsmittel | Menge gelöstes Pb im 1. Schritt bezogen auf die Einwaage [Massen-%] | 2. Lösungsmittel | Menge gelöstes Pb im 2. Schritt bezogen auf die Einwaage [Massen-%] | 3. Lösungsmittel | Menge gelöstes Pb im 3. Schritt bezogen auf die Einwaage [Massen-%] | Summe gelöstes Blei bezogen auf die Probeneinwaage [Massen-%] |
|-----------------------------------|---|--------------------------------|---|--------------------------------|---|---|
| Citronensäure (Ar) ^{II} | Pb als 59,5 PbO ± 0,1 | Silbernitrat (RT) ^V | Pb 0,9 ± 0,1 | HNO ₃ ^{VI} | Pb als nn PbS | 60,5 ± 0,1 |
| Citronensäure (Ar) ^{II} | Pb als 60,2 PbO ± 0,5 | Kupfernitrat (RT) ^V | Pb 0,8 ± 0,1 | HNO ₃ ^{VI} | Pb als nn PbS | 61,1 ± 0,4 |
| Sulfanilsäure (Ar) ^{III} | Pb als 57,5 PbO ± 0,1 | Silbernitrat (RT) ^V | Pb 2,2 ± 0,4 | HNO ₃ ^{VI} | Pb als 0,7 PbS ± 0,3 | 60,3 ± 0,4 |
| Sulfanilsäure (Ar) ^{III} | Pb als 58,0 PbO ± 0,3 | Kupfernitrat (RT) ^V | Pb 2,4 ± 0,1 | HNO ₃ ^{VI} | Pb als 0,4 PbS ± 0,2 | 60,9 ± 0,2 |
| Ammoniumacetat (Ar) ^I | Pb als 59,3 PbO ± 0,6 | Silbernitrat (RT) ^V | Pb 0,4 ± 0,1 | HNO ₃ ^{VI} | Pb als 1,0 PbS ± 0,3 | 60,7 ± 0,4 |
| Ammoniumacetat (Ar) ^I | Pb als 60,2 PbO ± 0,9 | Kupfernitrat (RT) ^V | Pb 0,4 ± 0,1 | HNO ₃ ^{VI} | Pb als 1,2 PbS ± 0,2 | 61,8 ± 0,8 |
| Natronlauge ^{IV} | Pb als 58,9 PbO ± 0,7 | Silbernitrat (RT) ^V | Pb 0,9 ± 0,1 | HNO ₃ ^{VI} | Pb als 1,0 PbS ± 0,3 | 60,8 ± 0,7 |
| Natronlauge ^{IV} | Pb als 58,6 PbO ± 0,4 | Kupfernitrat (RT) ^V | Pb 0,7 ± 0,1 | HNO ₃ ^{VI} | Pb als 1,1 PbS ± 0,3 | 60,4 ± 0,7 |

^I) 10 mL gesättigte Ammoniumacetatlösung; ^{II}) 30 mL 10 %ige Citronensäurelösung; ^{III}) 30 mL gesättigte Sulfanilsäurelösung; ^{IV}) 10 mL 30 %ige Natronlauge; ^V) 10 mL Silber- bzw. Kupfernitratlösung; ^{VI}) 6 mL konz. Salpetersäure

Bei der feingemahlene Probe werden 59 Massen-% des in der Probe vorliegenden Bleis in der ersten Fraktion und jeweils 1 Massen-% in der zweiten und dritten Fraktion gefunden. Bei dieser Probe, die längere Zeit an der Luft aufbewahrt worden ist, wird fast der gesamte Anteil an Blei gelöst im ersten Schritt gefunden.

Zusätzlich werden auch bei der unter 20 µm gemahlene Probe die Anteile der weiteren Elemente in den einzelnen Stufen der selektiven Trennung mittels ICP-AES bestimmt.

Tabelle 3.5.8. Neben den Bleispezies liegen in der Primärschlacke noch weitere Elemente vor, deren Verteilung in den einzelnen Fraktionen der selektiven Trennung mittels ICP-AES bestimmt werden soll. Ist keine deutliche Abweichung der Ergebnisse der Lösungsvorgänge mit Citronensäure-, Sulfanilsäure-, Ammoniumacetatlösung oder Natronlauge zu erkennen, dann wird in der Tabelle der Mittelwert angegeben. Weicht ein Lösungsmittel signifikant ab, wird es gesondert in Klammern aufgeführt.

| Gefundene Menge des jeweiligen Elements im Filtrat | Al [Massen-%] | Ca [Massen-%] | Fe [Massen-%] | Zn [Massen-%] | Pb [Massen-%] |
|--|--|--------------------------|--------------------------|------------------|-------------------|
| 1. Lösungsmittel | 0,5 ± 0,1 (NH ₄ Ac: nn) | 2,9 ± 0,2 (NaOH: 0,2) | 2,9 ± 0,2 (NaOH: 0,7) | 3,4 ± 0,6 | 59,0 ± 1,0 |
| Silbernitrat/Kupferniträt | nn | nn | nn | nn | 1,1 ± 0,8 |
| Salpetersäure | 0,1 ± 0,1 (NH ₄ Ac: 0,6) | 0,1 ± 0,1 (NaOH: 2,9) | 0,6 ± 0,1 (NaOH: 2,7) | 0,3 ± 0,2 | 0,7 ± 0,3 |
| Summe | 0,6 ± 0,1 | 3,0 ± 0,3 | 3,5 ± 0,4 | 3,7 ± 0,4 | 60,8 ± 0,5 |

Die Ergebnisse gleichen denen der Primärschlacke, die 3 Minuten an der Luft gemahlen worden ist. Auch hier werden in der ersten Fraktion bei Natronlauge als Lösungsmittel nur geringe Mengen an z. B. Calcium oder Eisen gefunden. Diese Elemente bilden Hydroxide, die kein amphoterer Verhalten zeigen und dann im dritten Schritt mit Salpetersäure wieder gelöst werden. Zink und Aluminium zeigen aufgrund der Bildung von Hydroxokomplexen in alkalischem Medium dieses Verhalten nicht.

Gegenüber Blei zeigen die anderen Elemente Aluminium, Calcium, Eisen und Zink kein unterschiedliches Verhalten bei der selektiven Trennung von Proben verschiedener Korngrößen. Nur in den beiden gemahlene Primärschlacken wird etwa 0,5 % mehr von den schwerlöslichen Verbindungen des Eisens und Zinks gelöst.

Die Pulveraufnahme der fein gemahlene Primärschlacke gleicht der in Grafik 3.5.5. Neben Magnetit treten keine weiteren Reflexe auf. Das metallische und sulfidische Blei sind, genau wie die Ergebnisse der selektiven Trennung zeigen, bereits zum größten Teil gelöst.

Zusammenfassung der Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 3.5.9. Zusammenfassung der Ergebnisse der Primärschlacke unterschiedlicher Korngröße. Angegeben ist die Menge an Blei entsprechend der Bleispezies

| | Menge an Blei [%], entsprechend Bleioxid | Menge an Blei [%], entsprechend elementarem Blei | Menge an Blei [%], entsprechend Bleisulfid |
|-----------------------|--|--|--|
| Rohprobe | $47,0 \pm 1,1^1$ | $5,0 \pm 0,35$ | $8,2 \pm 0,4$ |
| 3 min gemahlene Probe | $47,5 \pm 1,3^1$ | $4,8 \pm 0,4$ | 6,7 |
| feingemahlene Probe | $57,8 \pm 1,6$ | $0,6 \pm 0,9$ | $1,6 \pm 0,8$ |

¹⁾ Bei diesem Wert werden die Ergebnisse mit Citronensäurelösung vernachlässigt.

Allgemein ist die Tendenz festzustellen, daß bei kleineren Korngrößen mehr Blei gelöst in der oxidischen Fraktion vorliegt, was in Kapitel 3.4 bereits ausführlich diskutiert wurde. Es zeigt sich, daß die Übertragung der Ergebnisse von modellierten Proben auf Realproben nicht immer möglich ist. Citronensäurelösung löst schon in der Rohprobe einen großen Teil des Bleis der sulfidischen Fraktion. Dieses Verhalten ist bei den modellierten Proben nicht zu beobachten. Aufgrund der Ergebnisse kann vorausgesetzt werden, daß in der Probe ein oxidierend wirkender Bestandteil vorliegt, dessen Verfügbarkeit mit abnehmender Korngröße zunimmt, weil metallisches und sulfidisches Blei fast vollständig gelöst werden. Beim metallischen Blei dürften (nach Abschnitt 3.4) nur ca. 35 Relativ-% gelöst werden und beim sulfidischen Blei sollte gar keine Reaktion zu erwarten sein. Eine möglicherweise in Frage kommende Spezies, die oxidierende Eigenschaften hat, ist der Magnetit Fe_3O_4 , der auch mit dem Pulver-Diffraktometer eindeutig identifiziert werden kann. Das korrespondierende Redoxpaar $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ kann metallisches Blei und auch Bleisulfid vollständig auflösen (Abschnitt 3.1.2). So werden in citronensaurem Medium (pH 1) bereits große Teile des Bleisulfides in der Rohprobe gelöst. In sulfanilsaurem Medium (pH 4) kommt es zur erkennbaren Reaktion mit dem Bleisulfid und dem metallischen Blei erst bei der mit der Kugelmühle in 3 Minuten gemahlene Probe. Bei Ammoniumacetatlösung (pH 8) und Natronlauge (pH 14) werden die beiden Spezies PbS und Pb zu 90 Relativ-% gelöst, wenn die Korngrößen unter $25 \mu\text{m}$ liegen. Durch konkurrierende Komplexe-gleichgewichte, Lösungsgleichgewichte und Herabsetzung des Redoxpotentials im alkalischen Medium wird die Oxidationskraft des korrespondierenden Paares $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ erniedrigt. Der genaue Mechanismus ist noch nicht geklärt, genau wie die Beobachtung, daß Kupfernitrat bei der Rohprobe und der 3 Minuten gemahlene Probe bereits

größere Mengen an Bleisulfid löst, wenn Natronlauge im erstem Schritt eingesetzt worden ist.

Durch die oben angesprochene Problematik kann als Ergebnis nur die Analyse der Rohprobe mit Ammoniumacetatlösung oder Natronlauge/Silbernitratlösung in Frage kommen:

| | | |
|------------------|--------------------|-----------------------------|
| Bleioxid: | 51 ± 1,2 Massen-% | gelöst durch Ammoniumacetat |
| Blei, elementar: | 5 ± 0,4 Massen-% | gelöst durch Silbernitrat |
| Bleisulfid: | 9,5 ± 0,5 Massen-% | gelöst durch Salpetersäure |

Für die aktuelle Fragestellung ist es wichtig zu klären, ob die gefundenen Gehalte in der Rohprobe den wahren Anteilen der Bleispezies in der Probe entsprechen. Der Beweis für Bleisulfid kann durch den im Druckaufschluß gefundenen Schwefelgehalt gebracht werden. Diese 1,1 Massen-% Schwefel ergeben 8,2 Massen-% Bleisulfid, wenn Bleisulfid die einzige schwefelhaltige Spezies in der Probe ist. Bei der selektiven Trennung der Rohprobe mit Ammoniumacetat-, Sulfanilsäurelösung und der Kombination Natronlauge/Silbernitratlösung wird ein Gehalt von 9,5 Massen-% Bleisulfid analysiert. Sollte im ersten Schritt bereits Bleisulfid schon mit den drei erwähnten Lösungsmitteln teilweise in Lösung gehen, dann müßte der Gehalt an Schwefel, der im Druckaufschluß gefunden wird, weitaus höher liegen. Eine Möglichkeit der Kontrolle des Gehaltes an metallischem Blei direkt am Hochofen wurde in Nordenham entwickelt und bereits eingesetzt. Mit einer Keramikkokille wird aus dem Schlackenstrom eine Probe gezogen. Beim Abkühlen setzt sich das metallische Blei unten ab, die Kokille wird zerschlagen und die beiden Phasen ausgewogen.

Ob es sich bei den analysierten Werten wirklich um die wahren Werte handelt, müßte mit einem Referenzverfahren ermittelt werden. Ein Referenzverfahren sollte die Röntgen-Pulver-Diffraktometrie sein, die aber die in der Primärschlacke auftretenden amorphen Phasen im Beugungsbild nicht anzeigt. Auch die Thermogravimetrie liefert aufgrund der technisch eingeschränkten Möglichkeiten nicht die gewünschten Ergebnisse, näheres siehe Abschnitt 4. Standardreferenzmaterial, eine weitere Möglichkeit der Richtigkeitskontrolle, steht für diesen speziellen Fall nicht zur Verfügung. Die Modellierung einer Probe, die der Primärschlacke in der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung gleicht, kann aufgrund der fehlenden Informationen über die amorphen Spezies nicht vorgenommen werden, da die hier vorliegenden Verbindungen nicht qualifiziert werden können.

Eine Bleispeziierung der Primärschlacke wird durch die entwickelte naßchemische Methode möglich. Eine Kontrolle des gefundenen Bleisulfides kann über den im Druckaufschluß gefundenen Gehalt an Schwefel durchgeführt werden. Beim elementaren Blei muß ein Vergleich gezogen werden, zwischen den Ergebnissen der naßchemischen selektiven Trennung und des Verfahrens, wo die Schlacke abgekühlt und das sich am Boden abgesetzte Blei ausgewogen wird. Leider lagen die Ergebnisse der zweiten Methode für die zur Verfügung stehenden Proben nicht vor. Eine genaue Arbeitsanweisung wird im Abschnitt 3.6 geliefert.

3.5.2 Batteriepaste

Bei der Batteriepaste handelt es sich um Material, daß aus alten Autobatterien gewonnen wird. Die alten Batterien werden zerkleinert und die Kunststoffbestandteile und Bleiplatten mechanisch entfernt. Der verbleibende Rest kommt als Rohstoff zur Bleiproduktion. Diese Probe soll genau wie die Primärschlacke mit der fraktionierten Trennung auf ihre Bestandteile an Bleispezies analysiert werden. Es wird analog der Primärschlacke vorgegangen. Zuerst wird eine vollständige Aufklärung der Zusammensetzung mittels Druckaufschluß und danach die selektive Trennung durchgeführt.

Probenvorbereitung

Genau wie bei der Primärschlacke steht auch die Batteriepaste in einer unter 20 µm gemahlten und einer rohen Probe zur Verfügung. Untersucht werden sollen vier Proben, die unterschiedlich vorbereitet werden. Die beiden vorhandenen Proben werden direkt eingesetzt. Des weiteren wird die Rohprobe einmal mit einer Schere grob zerkleinert und zum anderen mit der Kugelmühle unter 25 µm gemahlen. Der Mahlprozeß dauert wesentlich länger als bei der Batteriepaste, da sich die metallischen drahtähnlichen Bleistücke nur schwer zerkleinern lassen. Nach etwa einer halben Stunde kann auch hier ein feines Probenmaterial erhalten werden. Bei der längeren Mahlzeit wäre es eigentlich notwendig, unter Argon zu arbeiten, was aber zum Verschmieren der Probe im Mahlbecher führt und somit Verluste nach sich zieht.

Druckaufschluß

Mit der in Abbildung 3.5.1 dargestellten Apparatur wird die Batteriepaste unter Druck aufgeschlossen. Dazu werden je 100 mg der feingemahlten Probe in die Behältnisse eingewogen und mit 6 mL konzentrierter Salpetersäure fünf Stunden bei 200 °C erwärmt. Der verbleibende Rest wird abfiltriert und mit 1 mL Salpetersäure und 5 mL Flußsäure gelöst. Beide Filtrate werden mittels simultaner ICP-AES auf diverse Elemente untersucht.

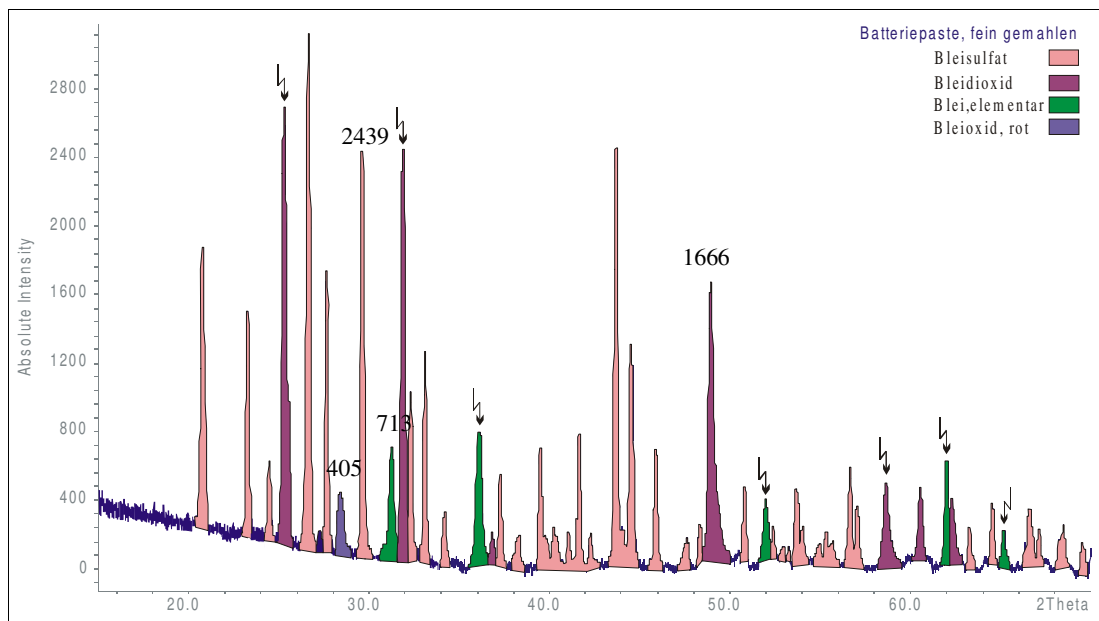
Es werden folgende Mengen an gelöstem Blei im jeweiligen Filtrat gefunden (Standardabweichungen aus Dreifachbestimmungen):

| | | |
|-------------------------------|-------------------------|-------------------|
| salpetersaure Fraktion: | $70,5 \pm 1,3$ Massen-% | als gelöstes Blei |
| fluß-/salpetersaure Fraktion: | $4,8 \pm 0,8$ Massen-% | als gelöstes Blei |
| Summe beider Fraktionen: | $75,3 \pm 1,4$ Massen-% | als gelöstes Blei |

Neben dem Blei wird in der salpetersauren Fraktion noch ein Anteil von $4,2 \pm 0,5$ Massen-% an Schwefel gefunden. Des Weiteren wurden die Filtrate auf weitere 19 Elemente ohne Befund getestet (u. a. Eisen, Calcium, Zink, Silicium). Die verbleibenden 20,5 Massen-% müssen zum größten Teil dem in der Probe vorhandenen Sauerstoff zugeordnet werden, der nicht extra bestimmt wurde.

Pulveraufnahme der Batteriepaste

Um einen ersten groben Überblick über die zu erwartenden Spezies zu erhalten, wird eine Röntgenaufnahme der selbst gemahlten Batteriepaste gemacht. Der Bereich der Messung geht von 15 bis 70 ° 2Theta, 0,5 ° 2Theta Schrittweite und 120 Sekunden Meßzeit pro Schritt.



Grafik 3.5.6. Eine Pulveraufnahme der Batteriepaste. Die Pfeile markieren die Reflexe, die von anderen Überlagert oder gestört werden, wobei die Farbe der dominierenden Spezies angegeben ist.

Identifiziert werden können Bleisulfat, Bleidioxid, metallisches Blei und die rote Modifikation des Bleioxides. Die ersten drei Spezies sind die Hauptbestandteile des Bleiakкумуляtors, und durchaus zu erwarten. Das rote Bleioxid wird oberflächlich auf dem metallischen Blei gebildet, wenn dieses auf kleinere Korngrößen gemahlen wird. In dem Beugungsbild können alle auftretenden Reflexe einer Bleispezies zugeordnet werden

Selektive Trennung

Nach den Vorinformationen durch die Untersuchungen mittels Röntgen-Pulver-Diffraktometrie wird ein Trennschema erarbeitet.

Zuerst wird unter Schutzgas mit Citronensäure der oxidische Anteil Blei(II)- und Blei(IV)-oxid herausgelöst und dann mit EDTA-Lösung oder Ammoniumacetatlösung das Bleisulfat in Lösung gebracht. Im dritten Schritt folgt die Auflösung von metallischem Blei mit Silber- oder Kupfernitrat und im letzten Schritt soll ein möglicher Rückstand vollständig mit Salpetersäure reagieren. Eingewogen werden ca. 300 mg des gröberen und ca. 150 mg des feinen Probenmaterials. In den Filtraten der selektiven Trennung wird das gelöste Blei mittels ICP-AES bestimmt.

Rohprobe der Batteriepaste

Tabelle 3.5.10. Ergebnisse des fraktionierten Lösens der rohen Batteriepaste in vier Schritten. Der Trennungsgang ist von links nach rechts in der Tabelle dargestellt. Im ersten Schritt wird mit 10 %iger Citronensäurelösung der oxidische Anteil unter Argon in der Hitze abgetrennt. Nach dem Separieren wird mit 0,5 M EDTA-Lösung (Ar) oder gesättigter Ammoniumacetatlösung (Ar) das sulfatische Blei heiß gelöst. Im dritten Schritt wird elementares Blei mit 10 %iger Kupfer- oder Silbernitratlösung unter Raumtemperatur in Lösung gebracht und ein möglicher Rest wird mit konzentrierter Salpetersäure im vierten Schritt gelöst. Angegeben ist die Menge an Blei, die im jeweiligen Schritt im Lösung gegangen ist. Die Fehlerbereiche werden durch eine Dreifachbestimmung ermittelt.

| 1. Lösungsmittel | Menge gelöstes Pb im 1. Schritt bezogen auf die Einwaage [Massen-%] | 2. Lösungsmittel | Menge gelöstes Pb im 2. Schritt bezogen auf die Einwaage [Massen-%] | 3. Lösungsmittel | Menge gelöstes Pb im 3. Schritt bezogen auf die Einwaage [Massen-%] | 4. Lösungsmittel | Menge gelöstes Pb im 4. Schritt bezogen auf die Einwaage [Massen-%] | Summe an gelöstem Blei [Massen-%] |
|----------------------------------|---|----------------------------------|---|---------------------------------|---|-------------------------------|---|-----------------------------------|
| Citronensäure (Ar) ^{II} | PbO ₂ als Pb 30,0 ± 2,6 | EDTA (Ar) ^{III} | PbSO ₄ als Pb 31,5 ± 2,1 | Silbernitrat (RT) ^{IV} | Pb 14,1 ± 1,7 | HNO ₃ ^V | Rest als Pb 0,4 ± 0,1 | 76,0 ± 3,1 |
| Citronensäure (Ar) ^{II} | PbO ₂ als Pb 29,0 ± 0,6 | EDTA (Ar) ^{III} | PbSO ₄ als Pb 31,5 ± 0,6 | Kupfernitrat (RT) ^{IV} | Pb 13,1 ± 1,1 | HNO ₃ ^V | Rest als Pb 1,2 ± 0,8 | 74,8 ± 1,3 |
| Citronensäure (Ar) ^{II} | PbO ₂ als Pb 27,4 ± 0,8 | Ammoniumacetat (Ar) ^I | PbSO ₄ als Pb 32,5 ± 1,6 | Silbernitrat (RT) ^{IV} | Pb 14,4 ± 1,2 | HNO ₃ ^V | Rest als Pb 0,2 ± 0,1 | 74,5 ± 2,3 |
| Citronensäure (Ar) ^{II} | PbO ₂ als Pb 29,7 ± 1,6 | Ammoniumacetat (Ar) ^I | PbSO ₄ als Pb 32,5 ± 2,3 | Kupfernitrat (RT) ^{IV} | Pb 13,6 ± 2,6 | HNO ₃ ^V | Rest als Pb 0,8 ± 0,6 | 76,4 ± 1,5 |

^I) 20 mL gesättigte Ammoniumacetatlösung; ^{II}) 60 mL 10 %ige Citronensäurelösung; ^{III}) 20 mL 0,5 M EDTA-Lösung; ^{IV}) 10 mL 10%ige Silber- bzw. Kupfernitratlösung;

^V) 6 mL konzentrierte Salpetersäure

(Ar): Der Löseschritt wird unter Schutzgas durchgeführt; (RT): Die Reaktion findet bei Raumtemperatur statt.

Wird die Rohprobe direkt dem Trennungsgang unterworfen, dann reicht die Reaktionszeit mit Kupfernitratlösung als Lösungsmittel nicht aus, um mit den groben Stücken des metallischen Bleis in der Probe vollständig zu reagieren. Dieser visuell wahrnehmbare Rückstand wird anschließend mit Salpetersäure gelöst.

Grob zerkleinerte Batteriepaste

Tabelle 3.5.11. Ergebnisse des fraktionierten Lösens der grob zerkleinerten Batteriepaste in vier Schritten. Citronensäurelösung löst in der Siedehitze im ersten Schritt nur das Bleidioxid. Nach dem Trennen der flüssigen und der festen Phase wird im Rückstand mit EDTA-Lösung (Ar) oder Ammoniumacetatlösung (Ar) das sulfatische Blei heiß gelöst. Im dritten Schritt wird elementares Blei mit Kupfer- oder Silbernitratlösung bei Raumtemperatur in Lösung gebracht und der mögliche Rest mit Salpetersäure zuletzt gelöst. Angegeben ist die Menge an Blei, die im jeweiligen Schritt in Lösung gegangen ist.

| 1. Lösungsmittel | Menge gelöstes Pb im 1. Schritt bezogen auf die Einwaage [Massen-%] | 2. Lösungsmittel | Menge gelöstes Pb im 2. Schritt bezogen auf die Einwaage [Massen-%] | 3. Lösungsmittel | Menge gelöstes Pb im 3. Schritt bezogen auf die Einwaage [Massen-%] | 4. Lösungsmittel | Menge gelöstes Pb im 4. Schritt bezogen auf die Einwaage [Massen-%] | Summe an gelöstem Blei [Massen-%] |
|---|---|----------------------------------|---|----------------------------------|---|-------------------------------|---|-----------------------------------|
| Citronensäure (Ar) ^{II} als PbO ₂ | 30,2 ± 0,9 | EDTA (Ar) ^{III} | PbSO ₄ als Pb | Silbernitrat (RT) ^{IV} | 13,6 ± 0,5 | HNO ₃ ^V | Rest als Pb | 74,6 ± 1,5 |
| Citronensäure (Ar) ^{II} als PbO ₂ | 29,5 ± 1,1 | EDTA (Ar) ^{III} | PbSO ₄ als Pb | Kupfernitrat (RT) ^{IV} | 14,5 ± 1,0 | HNO ₃ ^V | Rest als Pb | 75,1 ± 1,2 |
| Citronensäure (Ar) ^{II} als PbO ₂ | 30,1 ± 0,9 | Silbernitrat (RT) ^{IV} | Pb | Ammoniumacetat (Ar) ^I | 31,3 ± 1,5 | HNO ₃ ^V | Rest als Pb | 76,3 ± 1,8 |
| Citronensäure (Ar) ^{II} als PbO ₂ | 29,8 ± 0,5 | Ammoniumacetat (Ar) ^I | PbSO ₄ als Pb | Silbernitrat (RT) ^{IV} | 14,9 ± 0,7 | HNO ₃ ^V | Rest als Pb | 75,2 ± 0,7 |
| Citronensäure (Ar) ^{II} als PbO ₂ | 28,6 ± 1,5 | Ammoniumacetat (Ar) ^I | PbSO ₄ als Pb | Kupfernitrat (RT) ^{IV} | 13,6 ± 0,5 | HNO ₃ ^V | Rest als Pb | 74,2 ± 1,5 |
| Citronensäure (Ar) ^{II} als PbO ₂ | 30,7 ± 0,9 | Silbernitrat (RT) ^{IV} | Pb | Ammoniumacetat (Ar) ^I | 31,2 ± 0,6 | HNO ₃ ^V | Rest als Pb | 76,0 ± 0,8 |

^I) 20 mL gesättigte Ammoniumacetatlösung; ^{II}) 60 mL 10 %ige Citronensäurelösung; ^{III}) 20 mL 0,5 M EDTA-Lösung; ^{IV}) 10 mL 10%ige Silber- bzw. Kupfernitratlösung;

^V) 6 mL konzentrierte Salpetersäure

(Ar): Der Löseschritt wird unter Schutzgas durchgeführt; (RT): Die Reaktion findet bei Raumtemperatur statt.

Die teilweise sehr großen Stücke in der Probe werden mit einer Schere zerkleinert, da, wie die Ergebnisse der Untersuchung der Rohprobe zeigen, zumindest beim Kupfernitrat in manchen Fällen die Reaktionszeit zum vollständigen Auflösen des metallischen Bleis nicht ausreicht. Nach dieser Vorbehandlung liegt nach dem Lösungsschritt mit Kupfernitrat kein optisch wahrnehmbares metallisches Blei mehr vor.

Es zeigt sich, daß, wie im Abschnitt 3.3 gezeigt, eine Variation der Reihenfolge der Lösungsmittel bei einem solchen Gemisch möglich ist. In zwei Fällen wird die Reaktion mit Silbernitrat zum Lösen des metallischen Bleis im ersten Schritt durchgeführt. Es werden die gleichen Ergebnisse wie bei den anderen vier Kombinationen erzielt, wo Silbernitrat erst im zweiten Schritt eingesetzt wird.

Werden die Rohprobe und die grob zerkleinerte Rohprobe verglichen, dann werden folgende Massenanteile an Bleispezies gefunden:

Tabelle 3.5.12. Vergleich des gefundenen Anteils gelösten Blei in den einzelnen Fraktionen der Rohprobe und der grob zerkleinerten Probe. Die Standardabweichung wird durch Dreifachbestimmung ermittelt.

| | Rohprobe | zerkleinerte Rohprobe |
|---------------------|-------------------|------------------------------|
| | [Massen-%] | [Massen-%] |
| Blei als Bleidioxid | $29 \pm 2,1$ | $30 \pm 0,7$ |
| Blei als Bleisulfat | $32 \pm 1,6$ | $31 \pm 0,5$ |
| Blei als Blei | $14 \pm 1,5$ | $14 \pm 0,5$ |
| Blei gesamt | $75 \pm 1,9$ | $75 \pm 0,8$ |

Umgerechnet auf die Spezies:

Tabelle 3.5.13. Vergleich des gefundenen Bleispezies in den einzelnen Fraktionen der Rohprobe und der grob zerkleinerten Probe

| | Rohprobe | zerkleinerte Rohprobe |
|------------|-------------------|------------------------------|
| | [Massen-%] | [Massen-%] |
| Bleidioxid | $33,5 \pm 2,4$ | $34,5 \pm 0,8$ |
| Bleisulfat | $47 \pm 2,3$ | $45,5 \pm 0,7$ |
| Blei | $14 \pm 1,5$ | $14 \pm 0,5$ |

Es zeigt sich, daß die Ergebnisse gut übereinstimmen, aber, wie zu erwarten, der Streubereich bei der Rohprobe größer ist.

Mit der Kugelmühle 30 Minuten gemahlene Batteriepaste

Um bei der Batteriepaste eine Kontrolle durch die Röntgen-Pulver-Diffraktometrie durchführen zu können, wird analog zur Primärschlacke die Rohprobe an der Luft gemahlen. Die großen drahtähnlichen Bleistücke lassen sich nur sehr schwer homogenisieren, deshalb sind im Gegensatz zur Primärschlacke wesentlich längere Mahlzeiten, bis zu einer halben Stunde, nötig. Eingesetzt werden ca. 100 bis 150 mg der Probe für die selektive Trennung und es muß solange unter Schutzgas gearbeitet werden, bis das elementare Blei aus der Probe herausgelöst worden ist.

Tabelle 3.5.14. Vollständige fraktionierte Trennung der Bleispezies der mit der Kugelmühle gemahlene Batteriepaste in vier Schritten. Im ersten Schritt wird unter Argon in der Siedehitze mit Citronensäurelösung der oxidische Anteil abgetrennt. Nach dem Separieren wird der feste Rückstand mit EDTA-Lösung (Ar) oder Ammoniumacetatlösung (Ar) zum Lösen des Bleisulfates behandelt. Im dritten Schritt wird elementares Blei mit Kupfer- oder Silbernitratlösung bei Raumtemperatur in Lösung gebracht und zuletzt der Rest mit Salpetersäure gelöst. Angegeben ist die Menge an Blei, die im jeweiligen Filtrat mittels ICP-AES gefunden worden ist.

| 1. Lösungsmittel | Menge gelöstes Pb im 1. Schritt bezogen auf die Einwaage [Massen-%] | 2. Lösungsmittel | Menge gelöstes Pb im 2. Schritt bezogen auf die Einwaage [Massen-%] | 3. Lösungsmittel | Menge gelöstes Pb im 3. Schritt bezogen auf die Einwaage [Massen-%] | 4. Lösungsmittel | Menge gelöstes Pb im 4. Schritt bezogen auf die Einwaage [Massen-%] | Summe an gelöstem Blei [Massen-%] |
|---|---|----------------------------------|---|---------------------------------|---|-------------------------------|---|-----------------------------------|
| Citronensäure (Ar) ^{II} als Pb | PbO ₂ 36,8 ± 0,6 | EDTA (Ar) ^{III} | PbSO ₄ als Pb 31,6 ± 0,6 | Silbernitrat (RT) ^{IV} | Pb 6,8 ± 0,3 | HNO ₃ ^V | Rest als Pb 0,5 ± 0,1 | 75,8 ± 0,2 |
| Citronensäure (Ar) ^{II} als Pb | PbO ₂ 37,2 ± 0,4 | EDTA (Ar) ^{III} | PbSO ₄ als Pb 31,8 ± 1,1 | Kupfernitrat (RT) ^{IV} | Pb 6,8 ± 0,4 | HNO ₃ ^V | Rest als Pb 0,2 ± 0,1 | 76,0 ± 0,7 |
| Citronensäure (Ar) ^{II} als Pb | PbO ₂ 36,8 ± 0,3 | Ammoniumacetat (Ar) ^I | PbSO ₄ als Pb 31,3 ± 0,2 | Silbernitrat (RT) ^{IV} | Pb 7,0 ± 0,5 | HNO ₃ ^V | Rest als Pb 0,5 ± 0,2 | 75,7 ± 0,5 |
| Citronensäure (Ar) ^{II} als Pb | PbO ₂ 36,7 ± 0,2 | Ammoniumacetat (Ar) ^I | PbSO ₄ als Pb 31,5 ± 0,4 | Kupfernitrat (RT) ^{IV} | Pb 7,0 ± 0,2 | HNO ₃ ^V | Rest als Pb 0,3 ± 0,1 | 75,5 ± 0,2 |

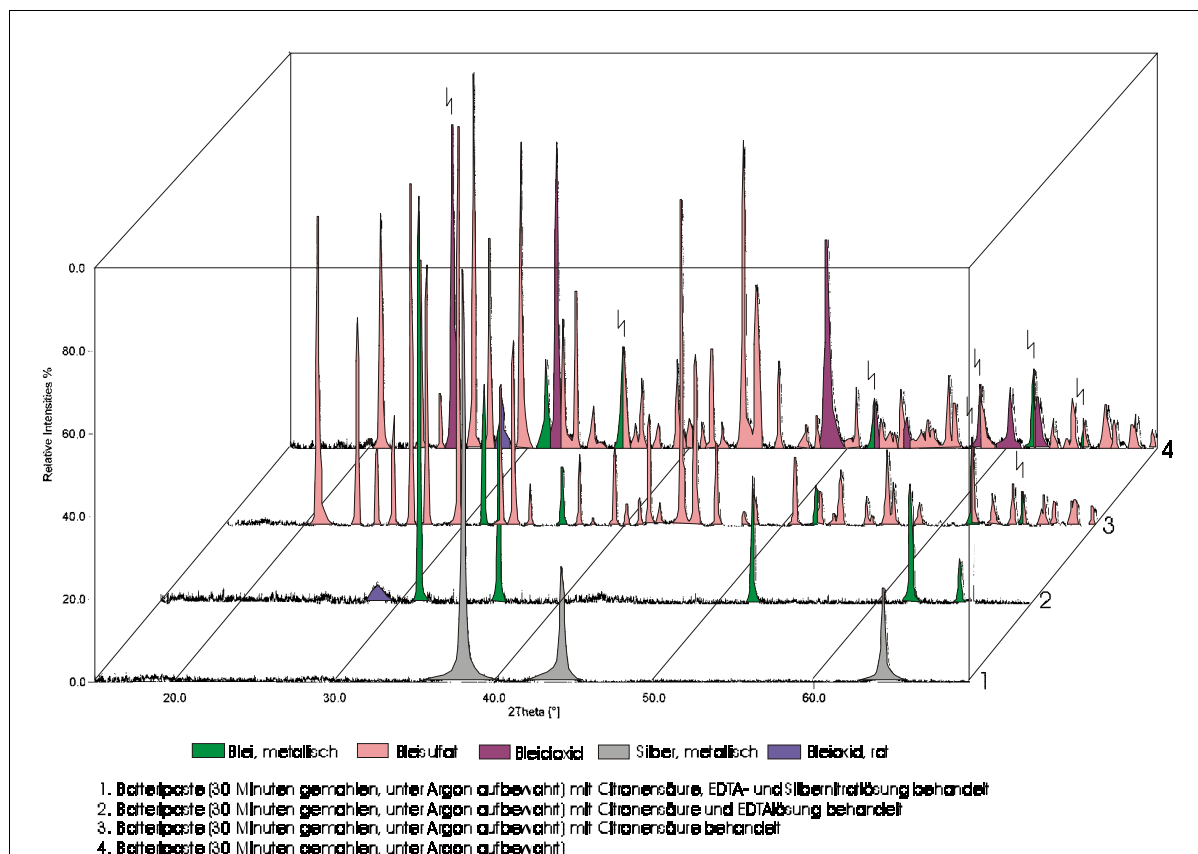
^I) 10 mL gesättigte Ammoniumacetatlösung; ^{II}) 30 mL 10 %ige Citronensäurelösung; ^{III}) 10 mL 0,5 M EDTA-Lösung; ^{IV}) 10 mL 10%ige Silber- bzw. Kupfernitratlösung;

^V) 6 mL konzentrierte Salpetersäure

(Ar): Der Löseschritt wird unter Schutzgas durchgeführt; (RT): Die Reaktion findet bei Raumtemperatur statt.

Wird der in Kapitel 3.3 entwickelte Trennungsgang für diverse Bleispezies auf die mit der Kugelmühle unter 25 µm gemahlene Probe angewendet, dann wird im ersten Schritt, in der oxidischen Fraktion, ein um ca. 7 Massen-% höherer Anteil an gelöstem Blei gefunden. Dagegen liegt der Blei-gehalt in der Silber- oder Kupfernitratfraktion um etwa diesen Betrag niedriger. Für Proben mit feinen Korngrößen läßt sich eine begleitende qualitative Kontrolle durch die Röntgen-Pulver-Diffraktometrie durchführen. Der Massenanteil der Bleispezies kann durch die definierte Kristallstruktur der einzelnen Verbindungen in der Probe röntgenografisch ermittelt werden, was in Kapitel 2.4 bereits durchgeführt wurde.

In Abbildung 3.5.7 sind Proben der gemahlene Rohschlacke nach den einzelnen Lösungsschritten mit dem Röntgen-Pulver-Diffraktometer untersucht worden. Es muß solange unter Argon gearbeitet werden, bis das metallische Blei aus der Probe herausgelöst worden ist. Auch beim Trocknen des Rückstandes im Exsikkator nach dem Behandeln mit Citronensäure- und EDTA-Lösung darf die Probe nicht mit Luftsauerstoff in Berührung kommen. Die Meßbedingungen der Einzelmessungen: 15 bis 70° 2Theta, 0,5° 2Theta Schrittweite, 120 Sekunden Meßzeit pro Schritt.



Grafik 3.5.7. Gesamtübersicht der vollständigen Trennung der Bleispezies in einer Batteriepaste. Die Reihenfolge der Trennung ist von hinten nach vorne dargestellt. Ganz hinten ist die feingemahlene Probe mit vier verschiedenen Bleispezies zu sehen. Davor sind die Rückstände nach dem Behandeln mit Citronensäure und Citronensäure/EDTA-Lösung abgebildet. Nach Reaktion mit Silbernitrat im dritten Schritt wird das vordere Beugungsbild erhalten.

Die Beugungsbilder belegen eindeutig, daß nach dem ersten Schritt, der Behandlung der Probe mit Citronensäurelösung, der oxidische Anteil des in der Probe vorliegenden Bleis gelöst wird. Die Reflexe des Bleidioxides sowie des roten Bleioxides werden bei der Messung des Rückstandes nicht mehr gefunden. 0,5 M EDTA-Lösung löst Bleisulfat schon in der Kälte nach kürzerer Zeit vollständig auf. Zurück bleibt nur das metallische Blei, das im nächsten Schritt mit Silbernitrat gelöst wird. Der verbleibende Rest, das elementare Silber, wird mit Salpetersäure vollständig in Lösung gebracht.

feingemahlene Batteriepaste

Tabelle 3.5.15. Die Trennung der einzelnen Bleispezies aus der feingemahlene Probe ist in der Tabelle von links nach rechts dargestellt. Mit Citronensäurelösung als Lösungsmittel wird zuerst der oxidische Anteil in Lösung gebracht. Die Ergebnisse sind jeweils als im Filtrat gefundenes Blei angegeben, um einen besseren Vergleich zum Ergebnis des Druckaufschlusses ziehen zu können. Die Lösungsmittel in den Schritten zwei und drei variieren und sind der Tabelle zu entnehmen. Der zurückbleibende Rest wird mit Salpetersäure gelöst.

| 1. Lösungsmittel | Menge gelöstes PbO ₂ gefunden als Pb im 1. Schritt [Massen-%] | 2. Lösungsmittel | Menge gelöstes PbSO ₄ gefunden als Pb im 2. Schritt [Massen-%] | 3. Lösungsmittel | Menge gelöstes Pb gefunden im 3. Schritt [Massen-%] | 4. Lösungsmittel | Menge gelöstes Pb gefunden als Pb im 4. Schritt [Massen-%] | Summe an gelöstem Blei [Massen-%] |
|----------------------------------|--|----------------------------------|---|----------------------------------|---|-------------------------------|--|-----------------------------------|
| Citronensäure (Ar) ^{II} | PbO ₂ als Pb 37,3 ± 0,4 | EDTA (Ar) ^{III} | PbSO ₄ als Pb 31,6 ± 0,4 | Silbernitrat (RT) ^{IV} | Pb 6,2 ± 0,2 | HNO ₃ ^V | Rest als Pb 0,7 ± 0,2 | 75,9 ± 0,4 |
| Citronensäure (Ar) ^{II} | PbO ₂ als Pb 37,1 ± 0,6 | EDTA (Ar) ^{III} | PbSO ₄ als Pb 31,1 ± 0,4 | Kupfernitrat (RT) ^{IV} | Pb 6,9 ± 0,5 | HNO ₃ ^V | Rest als Pb 0,3 ± 0,2 | 75,4 ± 0,2 |
| Citronensäure (Ar) ^{II} | PbO ₂ als Pb 36,8 ± 0,3 | Silbernitrat (RT) ^{IV} | Pb 7,0 ± 0,3 | Ammoniumacetat (Ar) ^I | PbSO ₄ als Pb 31,2 ± 0,4 | HNO ₃ ^V | Rest als Pb 0,3 ± 0,1 | 75,3 ± 0,6 |
| Citronensäure (Ar) ^{II} | PbO ₂ als Pb 38,3 ± 0,2 | Ammoniumacetat (Ar) ^I | PbSO ₄ als Pb 31,0 ± 0,3 | Silbernitrat (RT) ^{IV} | Pb 6,3 ± 0,2 | HNO ₃ ^V | Rest als Pb 0,3 ± 0,1 | 76,0 ± 0,2 |
| Citronensäure (Ar) ^{II} | PbO ₂ als Pb 37,8 ± 0,7 | Ammoniumacetat (Ar) ^I | PbSO ₄ als Pb 31,2 ± 0,4 | Kupfernitrat (RT) ^{IV} | Pb 6,5 ± 0,3 | HNO ₃ ^V | Rest als Pb 0,1 ± 0,1 | 75,6 ± 1,2 |
| Citronensäure (Ar) ^{II} | PbO ₂ als Pb 37,2 ± 0,8 | Silbernitrat (RT) ^{IV} | Pb 6,4 ± 0,2 | Ammoniumacetat (Ar) ^I | PbSO ₄ als Pb 31,1 ± 0,3 | HNO ₃ ^V | Rest als Pb 0,2 ± 0,1 | 74,9 ± 0,8 |

^I) 10 mL gesättigte Ammoniumacetatlösung; ^{II}) 30 mL 10 %ige Citronensäurelösung; ^{III}) 10 mL 0,5 M EDTA-Lösung; ^{IV}) 10 mL 10%ige Silber- bzw. Kupfernitratlösung;

^V) 6 mL konzentrierte Salpetersäure

(Ar): Der Löseschritt wird unter Schutzgas durchgeführt.

(RT): Die Reaktion findet bei Raumtemperatur statt.

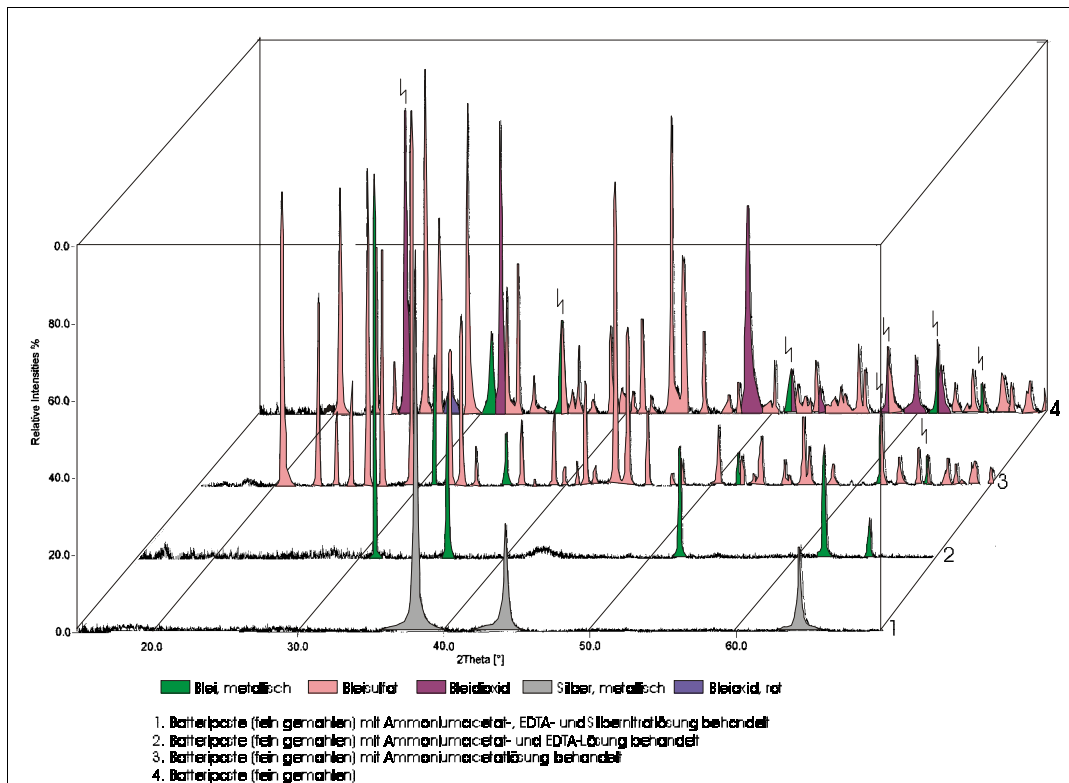
Der Anteil an gelöstem Blei in den einzelnen Fraktionen der selektiven Trennung beider Proben mit Korngrößen unter 25 µm stimmt exakt überein. Sowohl das frisch gemahlene Material als auch die schon vor über einem Jahr behandelte Probe zeigen nach den Untersuchungen fast den gleichen Anteil an metallischem Blei. Das zeigt, daß schon nach 30 Minuten Mahlen mit der Kugelmühle die oberflächliche Umwandlung von elementarem zu oxidischen Blei weitestgehend abgeschlossen ist. Ein kurzfristiges Mahlen, wie bei der Primärschlacke, ist aufgrund der groben Beschaffenheit der Probe, insbesondere der Bleistreifen, nicht möglich.

Als Ergebnis der naßchemischen Trennung wird folgende Zusammensetzung in den einzelnen Fraktionen gefunden:

| | |
|----------------------|-----------------------|
| Blei als Bleidioxid: | $37 \pm 0,5$ Massen-% |
| Blei als Bleisulfat: | $31 \pm 0,3$ Massen-% |
| Blei als Blei: | $7 \pm 0,3$ Massen-% |

Da es gegenüber der Rohprobe zu höheren Werten in der 1. Fraktion kommt, wird hier zunächst auf eine Umrechnung des gefundenen gelösten Anteils an Blei der einzelnen Fraktionen auf die jeweilige Spezies verzichtet, da offensichtlich in der 1. Fraktion nicht nur gelöstes Bleidioxid vorliegt.

Auch die von Metaleurop in Nordenham gemahlene Probe soll mittels Röntgen-Pulver-Diffraktometrie in den einzelnen Stufen der Trennung untersucht werden. Die eingesetzten Lösungsmittel sind 10 %ige Citronensäure-, gesättigte Ammoniumacetat- und 10 %ige Silbernitratlösung.



Grafik 3.5.8. Stufenweise Auftrennung der feingemahlene Batteriepaste dargestellt von hinten nach vorne. Aus der Urprobe (4.) wird mit Citronensäurelösung der oxidische Anteil an Blei herausgelöst (3.), dann mit Ammoniumacetatlösung das Bleisulfat entfernt (2.) und zuletzt mit Silbernitrat das metallische Blei in Lösung gebracht (1.). Die Einstellungen des Diffraktometers sind analog der anderen Messungen: 15 bis 70° 2Theta, 0,5° 2Theta Schrittweite und 120 Sekunden Meßzeit pro Schritt.

Anhand der feingemahlene Probe wird mittels Beugungsaufnahmen gezeigt, daß auch die andere mögliche Kombination des Lösungsprozesses mit Citronensäure-, Ammoniumacetat- und Silbernitratlösung eine gute selektive Abtrennung der Bleispezies gewährleistet, da nach dem jeweiligen Lösungsschritt die Reflexe der betreffenden Spezies im Beugungsbild nicht mehr vorkommen.

Zusammenfassung und Diskussion

Tabelle 3.5.16. Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchungen einer Batteriepaste mit unterschiedlicher Probenvorbereitung. Angegeben ist die Menge an Blei, die mit dem jeweiligen Lösungsmittel gelöst worden ist.

| Probe | Anteil an Blei, der mit Citronensäurelösung gelöst wird [Massen-%] | Anteil an Blei, der mit EDTA- oder Ammoniumacetatlösung gelöst wird [Massen-%] | Anteil an Blei, der mit Silber- oder Kupfernitratlösung gelöst wird [Massen-%] |
|--------------------------------|---|---|---|
| Rohprobe | 29 ± 2,1 | 32 ± 1,6 | 14 ± 1,5 |
| grob zerkleinerte Probe | 30 ± 0,7 | 31 ± 0,5 | 14 ± 0,5 |
| mit Kugelmühle gemahlene Probe | 37 ± 0,2 | 32 ± 0,2 | 7 ± 0,1 |
| fein gemahlene Probe | 37 ± 0,5 | 31 ± 0,2 | 7 ± 0,3 |

Vergleichbar sind jeweils die Proben, die im gleichen Korngrößenbereich liegen. Bei den feingemahlene Proben wird ein um ca. 7 Massen-% höherer Anteil an Blei in der oxidischen Fraktion gefunden. Der gleiche Anteil fehlt in der Fraktion, wo das metallische Blei in Lösung gebracht werden soll. Hier muß eine Oxidation des metallischen Bleis beim Mahlen stattgefunden haben, wie in Kapitel 3.4 beschrieben. Belegt wird diese Aussage durch den Nachweis der roten Modifikation des Blei(II)-oxides in der Pulveraufnahme (Grafik 3.5.6). Leider läßt sich die Rohprobe aufgrund der zu groben Teilchen nicht mittels Diffraktometer untersuchen (Abschnitt 2), um den Gegenbeweis anzutreten, daß kein rotes Bleioxid vor dem Mahlen vorhanden ist.

Vergleich der Ergebnisse der naßchemischen Trennung mit der Pulverdiffraktometrie

Mittels Röntgen-Pulver-Diffraktometrie werden in der Probe, die 30 Minuten gemahlen worden ist, vier Bleispezies quantifiziert: Bleisulfat, Blei(IV)-oxid, rotes Blei(II)-oxid und metallisches Blei. Die naßchemische Trennung liefert aber nur drei Fraktionen, da zum jetzigen Zeitpunkt die beiden Bleioxide noch nicht getrennt werden können und in der ersten Fraktion als Summe vorliegen. Ein Vergleich der Werte ist aber möglich, da sich das rote Bleioxid erst beim Mahlen bildet und somit aus der Differenz des gelösten Anteils an Blei der ersten oder zweiten Fraktion der Rohprobe und der gemahlene Probe berechnet werden kann.

Tabelle 3.5.17. Vergleich der Ergebnisse des naßchemischen fraktionierten Lösens und der Röntgen-Pulverdiffraktometrie.

| Spezies | Naßchemisch | Röntgendiffraktometrie |
|----------------|-------------------|------------------------|
| Bleioxid | $34,5 \pm 0,2 \%$ | $34 \pm 6,3 \%$ |
| Bleisulfat | $47 \pm 0,3 \%$ | $50 \pm 6,3 \%$ |
| Blei | $7 \pm 0,1 \%$ | $9 \pm 2,7 \%$ |
| Bleioxid (rot) | $7,5 \pm 0,2 \%$ | $7 \pm 2,7 \%$ |

Die Berechnung des quantitativen Anteils mittels Pulveraufnahmen und die Ergebnisse der naßchemischen selektiven Trennung stimmen gut bis sehr gut überein. Eine noch genauere Aufklärung könnte ein Lösungsmittel liefern, das rotes Blei(II)-oxid und Blei(IV)-oxid trennt, aber zur Zeit noch nicht zur Verfügung steht.

3.5.3 MHSS-Schlacke

Die nach dem reduktiven Schritt aus dem Hochofen abgestochene Schlacke wird bei Metaleurop in Nordenham als MHSS (Metallhüttenschlackensand) bezeichnet. Aus diesem Rückstand sollten alle Bleiverbindungen im Rahmen der Bleiproduktion entfernt worden sein. Um zu zeigen, ob noch Bleiverbindungen vorliegen, wird mit der Probe ein Druckaufschluß, wie in Kapitel 3.5.1 gezeigt, durchgeführt. Dazu werden ca. 100 mg des fein gemahlene Probenmaterials bei 200 °C 5 Stunden mit 6 mL Salpetersäure aufgeschlossen. Der Rest wird filtriert und mit 5 mL Flußsäure und 1 mL Salpetersäure unter Druck weitere 5 Stunden vollständig gelöst.

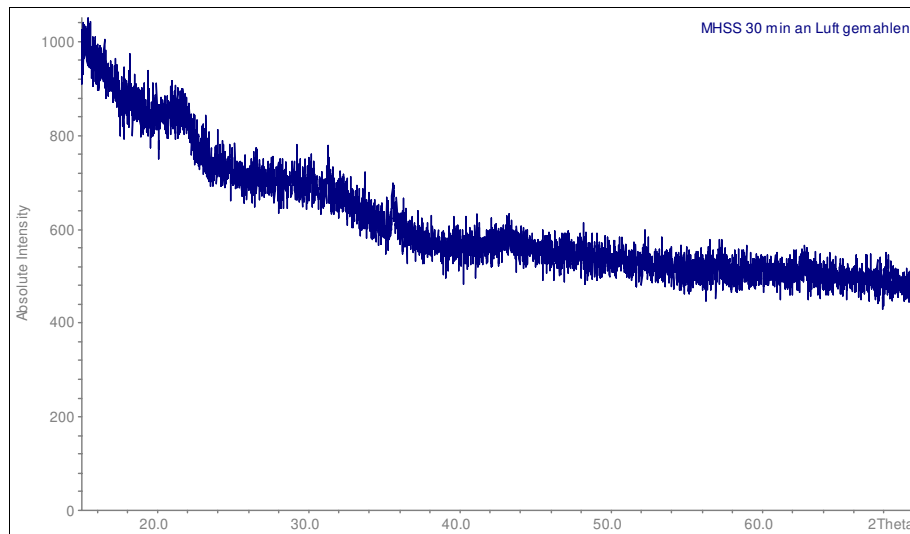
Tabelle 3.5.18. Ergebnisse des Druckaufschlusses der MHSS-Probe. Der komplette Aufschluß wird in zwei Schritten durchgeführt, zuerst mit HNO₃ und als zweites mit HF/HNO₃. Die Standardabweichung wird durch drei parallele Proben ermittelt.

| | Al | Ca | Fe | Zn | Pb | Si | Summe |
|---------------------|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] |
| HNO ₃ | $2,0 \pm 0,1$ | $15,4 \pm 0,2$ | $24,7 \pm 0,3$ | $10,3 \pm 0,2$ | $2,6 \pm 0,2$ | $0,2 \pm 0,1$ | $55,2 \pm 1,0$ |
| HF/HNO ₃ | nn | nn | $0,6 \pm 0,1$ | nn | nn | $8,5 \pm 0,3$ | $7,6 \pm 0,5$ |
| Summe | $2,0 \pm 0,1$ | $15,4 \pm 0,2$ | $25,3 \pm 0,4$ | $10,3 \pm 0,2$ | $2,6 \pm 0,2$ | $8,7 \pm 0,4$ | $62,8 \pm 1,5$ |

nn: nicht nachgewiesen

Wie zu erwarten, steigen die Anteile der Begleitelemente nach dem Entfernen des größten Anteils des Bleis an. Blei selbst liegt noch zu 2,6 Massen-% in der MHSS-Schlacke, also im Rückstand der großtechnischen Bleigewinnung, vor.

Eine Strukturaufklärung mittels Röntgen-Pulver-Diffraktometrie wird durchgeführt.



Grafik 3.5.9. Pulveraufnahme der MHSS-Probe. Meßparameter: 15 bis 70 ° 2Theta, 0,5 ° 2Theta Schrittweite und 120 Sekunden Meßzeit pro Schritt.

Auch die MHSS-Schlacke liegt nach den thermischen Behandlungsprozessen der Bleiherstellung in keiner definierten Kristallstruktur vor. Der amorphe Charakter zeigt sich im Beugungsbild, weil keine Reflexe der vorhandenen Blei-, Eisen-, Zink- oder Calciumverbindungen erhalten werden.

Da sich noch geringe Mengen an Blei in der Probe befinden, ist es zur Optimierung des Hochofenprozesses von Interesse, die Bleispezies zu bestimmen.

Der Lösungsprozeß wird analog der Primärschlacke durchgeführt. Zuerst wird mit Citronensäure- oder Ammoniumacetatlösung der mögliche oxidische Teil der Bleispezies in der Hitze unter Schutzgas aus der Probe gelöst. Dann wird mit Silber- oder Kupfernitratlösung bei Raumtemperatur das elementare Blei separiert und zuletzt mit Salpetersäure in der Siedehitze die verbleibenden Bleispezies gelöst. Der Druckaufschluß zeigt, daß der jetzt noch verbleibende Rest kein Blei mehr enthält, sondern zum größten Teil aus Silicaten besteht. Daher ist es zur Bleispeziiierung auch bei der MHSS-Schlacke analog der Primärschlacke nicht erforderlich, die Probe vollständig zu lösen. Eingesetzt werden einmal ca. 200 mg der groben Probe und zum anderen ca. 100 mg der fein gemahlenen Schlacke. Mittels ICP-AES wird der Anteil an Blei bestimmt, der mit dem jeweiligen Lösungsmittel in Lösung gegangen ist.

Tabelle 3.5.19. Selektive Trennung der fein gemahlene MHSS-Schlacke mit Citronensäure-, Kupfernitratlösung und Salpetersäure. Die drei Lösungsschritte werden in der Tabelle von oben nach unten dargestellt. Angegeben ist die Menge an Blei, die von dem jeweiligen Lösungsmittel gelöst worden ist. In Klammern werden die Ergebnisse der groben MHSS-Schlacke in der Tabelle aufgeführt.

| Gelöste Menge des jeweiligen Elements, gemessen im Filtrat | Al | Ca | Fe | Zn | Pb |
|---|--|--|--|--|--|
| | [Massen-%] | [Massen-%] | [Massen-%] | [Massen-%] | [Massen-%] |
| Citronensäurelösung (Ar) | 1,8 ± 0,1 (1,9 ± 0,1) | 15,3 ± 0,3 (15,7 ± 0,3) | 24,6 ± 0,5 (24,3 ± 0,3) | 10,0 ± 0,2 (10,2 ± 0,7) | 2,5 ± 0,1 (2,0 ± 0,1) |
| Kupfernitratlösung (RT) | nn | nn | nn | nn | nn |
| Salpetersäure | nn | nn | nn | nn | nn (0,3 ± 0,2) |
| Summe | 1,8 ± 0,1 (1,9 ± 0,1) | 15,3 ± 0,3 (15,7 ± 0,3) | 24,6 ± 0,5 (24,3 ± 0,3) | 10,0 ± 0,2 (10,2 ± 0,7) | 2,5 ± 0,1 (2,3 ± 0,3) |

(Klammern): Die Ergebnisse der selektiven Trennung der Rohprobe

nn: nicht nachgewiesen

(RT): Raumtemperatur

(Ar): Argonatmosphäre

Mit Citronensäurelösung werden fast alle vorliegenden Spezies bereits im ersten Schritt vollständig gelöst. Nur beim Blei werden noch geringe Mengen in der salpetersauren Fraktion gefunden.

Tabelle 3.6.20. Selektive Trennung der fein gemahlene MHSS-Schlacke mit Ammoniumacetat-, Silbernitratlösung und Salpetersäure. In Klammern werden die Ergebnisse der groben MHSS-Schlacke in der Tabelle aufgeführt.

| Gelöste Menge des jeweiligen Elements, gemessen im Filtrat | Al | Ca | Fe | Zn | Pb |
|---|--|--|--|---|--|
| | [Massen-%] | [Massen-%] | [Massen-%] | [Massen-%] | [Massen-%] |
| Ammoniumacetat-lösung (Ar) | nn | 11,9 ± 0,5 (2,3 ± 0,3) | 12,6 ± 0,5 (3,3 ± 0,2) | 6,2 ± 0,2 (1,5 ± 0,5) | 0,4 ± 0,1 (0,4 ± 0,1) |
| Silbernitratlösung (RT) | nn | nn | nn | nn | nn |
| Salpetersäure | 1,8 ± 0,1 (1,9 ± 0,2) | 3,1 ± 0,1 (12,7 ± 0,2) | 12,2 ± 0,4 (20,4 ± 0,8) | 3,5 ± 0,2 (8,5 ± 0,1) | 1,9 ± 0,1 (1,9 ± 0,3) |
| Summe | 1,8 ± 0,1 (1,9 ± 0,2) | 15,0 ± 0,6 (15,0 ± 0,5) | 24,8 ± 0,9 (23,7 ± 1,0) | 9,7 ± 0,4 (10,0 ± 0,6) | 2,3 ± 0,5 (2,3 ± 0,4) |

(Klammern): Die Ergebnisse der selektiven Trennung der Rohprobe

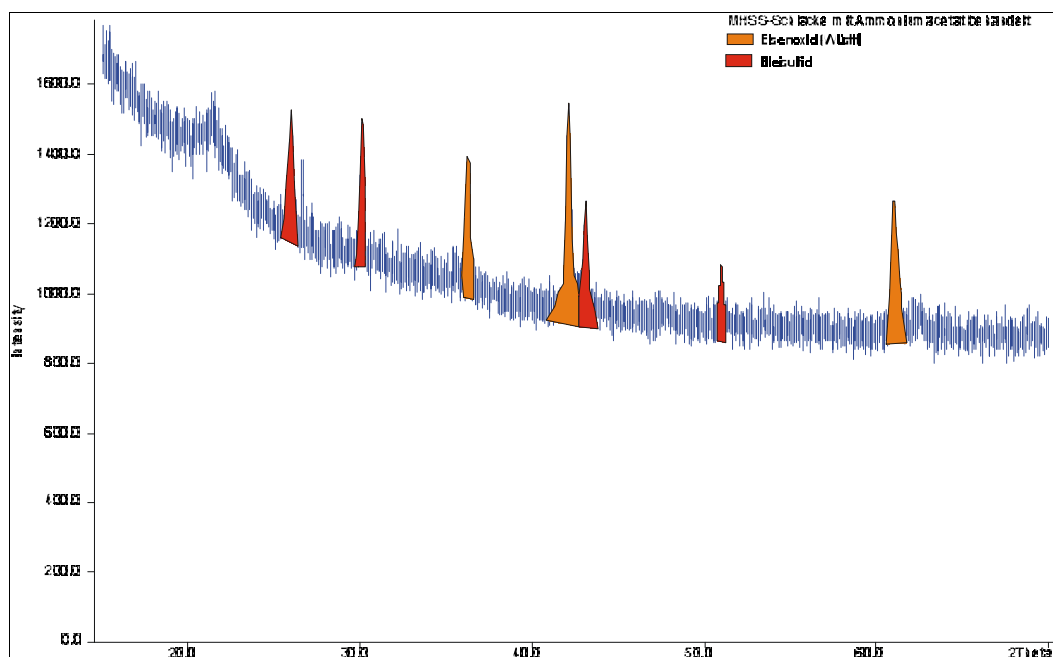
nn: nicht nachgewiesen

(RT): Raumtemperatur

(Ar): Argonatmosphäre

Die gelösten Mengen an Calcium, Eisen und Zink im Filtrat sind bei der groben Probe teilweise deutlich niedriger als in der fein gemahlene Schlacke, was darauf hindeutet,

daß die Reaktionszeit unter den vorliegenden Bedingungen nicht ausreicht. Beim Blei wird im Gegensatz zum Lösen mit Citronensäurelösung der meiste Anteil in der salpetersauren Fraktion gefunden. Das Lösen des Bleis in Citronensäure- und Resistenz gegenüber Ammoniumacetatlösung deutet nach den Untersuchungen der Primärschlacke auf Bleisulfid als Spezies hin. Um diese Frage genauer zu klären, wird eine Lösesreihe durchgeführt und die Rückstände nach den einzelnen Schritten mittels Röntgen-Pulver-Diffraktometrie untersucht. Da Citronensäurelösung bereits fast alle Spezies löst, ist es nur sinnvoll, Aufnahmen der MHSS-Probe nach der Behandlung mit Ammoniumacetatlösung zu machen.



Grafik 3.5.10. Röntgenaufnahme der fein gemahlene MHSS-Schlacke nach dem Behandeln mit Ammoniumacetatlösung. Die Aufnahme wird von 15 bis 70 ° 2Theta, 0,5 ° 2Theta Schrittweite und 120 Sekunden Meßzeit pro Schritt gemacht.

In dem Beugungsbild können anhand des Musters der Reflexe die Verbindungen Bleisulfid und Wüstit (Eisen(II)-oxid) zugeordnet werden. Bleisulfid wird im reduktiven Schritt nicht zu elementarem Blei umgesetzt. Somit handelt es sich bei den gefundenen Mengen um den Anteil an Bleisulfid, der bei dieser Probe nach dem Röstprozeß nicht in oxidisches Blei umgesetzt worden ist. Das Fe^{3+} aus dem Magnetit der Rohprobe wird im reduktiven Schritt zu Eisen(II)-oxid umgesetzt.

Für die Steuerung des Hochofens zeigen die Ergebnisse, daß die Trennung des metallischen Bleis nach dem reduktiven Schritt sehr gut funktioniert, da nur Bleisulfid als Spezies im Rückstand gefunden wird. Die Reduzierung des Sulfidanteils im Reststoff gelingt nur dann, wenn beim vorherigen Schritt die Oxidation des Rohmaterials opti-

miert wird, da das Bleisulfid, wie zu erwarten, nicht mit dem reduzierenden Koks reagiert.

3.5.4 Zusammenfassung

Die Untersuchungen der Realproben zeigen, daß sich Ergebnisse von modellierten Proben nicht so leicht auf Realproben übertragen lassen. Durch die Komplexität kommt es zu vielen Störeinflüssen, die im Vorfeld nicht ausgeschlossen werden können. Dadurch rechtfertigt sich die umfangreiche Suche nach geeigneten Lösungsmitteln, um immer noch Alternativen zur Verfügung zu haben, wenn einzelne Lösungsmittel Störungen der Probenmatrix unterliegen. Durch die entwickelten Verfahren ist es möglich, die Bleiverbindungen in den Rohproben von allen drei anfallenden Probengattungen zu spezieren.

Eine exakte Modelluntersuchung mit Variation der verschiedenen Parameter zur vollständigen Aufklärung kann durch die mangelnde Strukturaufklärung aufgrund amorpher Anteile in den Schlacken nicht durchgeführt werden. Zumindest bei der Primärschlacke kann die Struktur der vorliegenden Calcium-, Silicium- und Zinkverbindungen mittels Röntgen-Pulver-Diffraktometrie nicht ermittelt werden, es kann nur begleitend eine qualitative Prozeßkontrolle durchgeführt werden.

Liegt das Probenmaterial in definiert kristallisierter Form vor, dann sind auch quantitative Bestimmungen mittels Pulveraufnahmen möglich. Bei der Batteriepaste kommt es zu einer sehr guten Übereinstimmung der beiden Speziierungsverfahren.

3.6 Routineanweisung

Die entwickelte Methode soll in der Routine im Laboratorium eingesetzt werden, daher wird an dieser Stelle eine detaillierte Arbeitsanweisung der selektiven Trennung gegeben.

3.6.1. Allgemeine Arbeitsanweisung

Da es bei der Homogenisierung zu einer Umwandlung des Probenmaterials, insbesondere des metallischen Bleis kommt, muß für die Routine das gröbere Material eingesetzt werden. Um ein repräsentatives Ergebnis des inhomogenen Probenmaterials zu erhalten, wird die Einwaage erhöht. Eingesetzt werden ca. 300 mg des Probenmaterials.

Angegeben werden zwei detaillierte Anweisungen, einmal für die Zusammensetzung Bleioxid, Bleisulfid und metallisches Blei, wie in der Primärschlacke und der MHSS-Schlacke und zweitens für die Konstitution der Batteriepaste mit Bleisulfat, Bleidioxid und metallischem Blei.

Primärschlacke/MHSS-Schlacke

Im ersten Schritt wird unter Schutzgas gearbeitet. In einen 250 mL Zweihalsrundkolben mit Rückflußkühler, auf dem ein mit einem Hahn absperrbarer Argonballon sitzt (Bild 3.1.1), werden durch den seitlichen Hals ca.

300 mg der Probe und

20 mL der vorher im Ultraschallbad entgasten gesättigten Ammoniumacetatlösung¹ hinzugegeben. Durch Öffnen des Hahnes wird die Luft aus dem Kolben verdrängt. Der Vorgang wird durch Verschließen des zweiten Kolbenhalses gestoppt, wenn der Ballon fast leer ist, aber noch einen Überdruck gewährleistet. Mit einem Ölbad als Heizquelle wird das Gemisch eine Stunde in der Siedehitze gerührt. Nach dem Abkühlen werden die feste und die flüssige Phase in eine Filtrationsapparatur (Bild 3.1.2) überführt und durch Unterdruck separiert. Die flüssige Phase kann der Analyse mittels ICP-AES zugeführt werden.

¹ Sulfanilsäurelösung löst Bleisulfid bei kleineren Korngrößen auf, analog Citronensäurelösung. Natronlauge zeigt ein anormales Verhalten beim Lösen des metallischen Bleis mit Kupfernitrat.

Der feste Rückstand auf dem Weißbandfilter wird samt Filter in ein 150 mL Becherglas gegeben, damit der gesamte am Filterpapier anhaftende Feststoff berücksichtigt werden kann. Dazu werden

10 mL 10 %ige Silber- oder Kupfernitratlösung gegeben und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, der Einsatz von Schutzgas ist hier nicht mehr nötig. Die folgende Filtration wird analog zur ersten Trennung durchgeführt und der Anteil an gelöstem metallischen Blei in der flüssigen Phase wird mittels ICP-AES ermittelt.

Der verbleibende Rückstand zusammen mit den beiden Filterpapieren gelangt zurück in das Becherglas und wird eine Stunde mit

6 mL konzentrierter Salpetersäure unter Rühren erhitzt. Durch erneutes Filtrieren werden die Phasen getrennt. Das sulfidische Blei befindet sich gelöst im Filtrat. Im festen Rückstand liegt kein Blei mehr vor, so daß die selektive Trennung der Bleispezies hier abgeschlossen ist.

Batteriepaste

Im ersten Schritt wird unter Schutzgas gearbeitet. In einen 250 mL Zweihalsrundkolben mit Rückflußkühler, auf dem ein mit einem Hahn absperrbarer Argonballon sitzt (Bild 3.1.1), wird durch den seitlichen Hals ca.

300 mg der Probe und

60 mL der vorher im Ultraschallbad entgasten Citronensäurelösung hinzugegeben.

Durch Öffnen des Hahnes wird die Luft aus dem Kolben verdrängt. Der Vorgang wird durch Verschließen des zweiten Kolbenhalses gestoppt, wenn der Ballon fast leer ist, aber noch einen Überdruck gewährleistet. Mit einem Ölbad als Heizquelle wird das Gemisch eine Stunde in der Siedehitze gerührt. Nach dem Abkühlen werden die feste und die flüssige Phase in eine Filtrationsapparatur (Bild 3.1.2) überführt und durch Unterdruck separiert. Die flüssige Phase mit dem gelösten oxidischen Blei, die in der Filtrationsapparatur direkt in einen 100 mL Meßkolben überführt wird, kann der Analyse mittels ICP-AES zugeführt werden.

Der feste Rückstand auf dem Weißbandfilter wird samt Filter zurück in den Zweihalsrundkolben gegeben und mit

20 mL 0,5 M alkalischer EDTA- Lösung² (pH-Wert 9) versetzt. Das System wird wie im ersten Schritt unter Schutzgas gesetzt und eine weitere Stunde unter Rühren zum Sieden erhitzt. Die Separation erfolgt wie nach dem ersten Schritt, und der Anteil an gelöstem sulfatischen Blei kann der Analyse mittels ICP-AES zugeführt werden.

Die beiden Filterpapiere mit dem Rückstand werden in ein 150 mL Becherglas mit

10 mL Silber- oder Kupfernitratlösung eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und danach feste und flüssige Phase getrennt. Im Filtrat findet sich der gelöste Anteil an metallischem Blei.

Der Rest besteht nur noch aus elementarem Silber, kann aber zur Kontrolle noch mit

6 mL konzentrierter Salpetersäure komplett gelöst und auf eventuelle Reste an Blei noch untersucht werden.

3.6.2. Messung des gelösten Anteils an Blei mittels ICP-AES

Die Filtrate werden auf ihren Gehalt an gelöstem Blei mittels ICP-AES Spectroflame der Firma Spectro (Bild 3.1.3) analysiert. Es wird eine Kalibration durchgeführt mit Lösungen von 0 mg/L, 100 mg/L, und 500 mg/L. Die Emmissionspektrometrie hat gegenüber der Absorptionsspektrometrie den großen Vorteil, daß sich der lineare Bereich der Kalibration durchaus über drei Zehnerpotenzen und mehr erstreckt, was zur Analyse von Haupt- und Nebenbestandteilen unbedingt erforderlich ist, um größere Verdünnungsreihen zu vermeiden. Hier liegt der große Vorteil gegenüber der Atomabsorption. Ein Einsatz der AAS zur Bestimmung des gelösten Bleis im Filtrat kann auch gut durchgeführt werden, es muß aber aufgrund des kleineren linearen Bereichs der Kalibration ein höherer Aufwand betrieben werden, um die Proben in den optimalen Bereich zu verdünnen.

Der Standard mit 500 mg/L als Obergrenze wurde festgelegt, um eine Einwaage von 100 mg/100 mL der fein gemahlene Primärschlacke mit einem maximalen Anteil an gelöstem oxidischen Blei von ca. 50 % (500 mg/L) direkt analysieren zu können. Durch die Veränderung der Probe beim Feinmahlen wird die selektive Trennung mit einer größeren Einwaage des Rohmaterials durchgeführt, um eine homogene Vertei-

² Anstatt 0,5 M EDTA-Lösung kann hier auch gesättigte Ammoniumacetatlösung (pH 8) eingesetzt werden.

lung der Spezies in der Probe zu gewährleisten. Diese größere Einwaage erfordert eine Verdünnung der Probe bevor sie mittels ICP-AES gemessen werden kann. Bei einer Einwaage von ca. 300 mg/100 mL liegen die zu erwartenden Gehalte bei einer Verdünnung von 1/10 zwischen 0 und 100 mg/L. Die Verdünnung hat den Vorteil, daß die teilweise erhebliche Kontamination des Gerätes durch die Lösungsreagenzien und Analyten verringert wird, da diese teilweise in recht hohen Konzentrationen in den Meßlösungen vorliegen. Durch die starke Matrixbelastung der Proben muß eine Anpassung der Kalibrierlösungen erfolgen. Sie werden neben der entsprechenden Konzentration der Standardbleilösung mit der gleichen Menge an Lösungsreagenz versetzt, die auch in der verdünnten Meßprobe zu erwarten ist. Bei einer Vernachlässigung kann es beim Ammoniumacetat zu Fehlern bis zu 50 % kommen, da sich sowohl das Zerstäubungsverhalten als auch die Vorgänge im Plasma selbst ändern.

3.6.3. Nachweisgrenze des Verfahrens

Die Nachweisgrenze ist eine Entscheidungsgrenze für das Vorhandensein eines Bestandteiles, oder anders ausgedrückt, das kleinste Meßsignal, von dem mit genügender Sicherheit gesagt werden kann, daß es nicht vom Leerwertersuchen verursacht wird [6], [34]. Nach DIN 32645 kann die Nachweisgrenze mit der Leerwertmethode oder der Kalibriergeradenmethode bestimmt werden. Bei der Leerwertmethode wird die Nachweisgrenze aus der Unsicherheit des Leerwertes berechnet. Bei der Kalibriergeradenmethode wird die Unsicherheit des Leerwertes über eine Extrapolation von Regressionsdaten einer Kalibriergeraden ermittelt. Diese wird bei sehr niedrigen Gehalten in der unmittelbaren Nachbarschaft der Nachweisgrenze erstellt.

Die DIN-Vorschrift gibt aufgrund der Komplexität der Bestimmung der Nachweisgrenze auch eine Methode zur Schnellschätzung an. Die Nachweisgrenze kann danach als ein Vielfaches (Faktor Φ) der Verfahrensstandardabweichung $s_{x,0} \cong s_L/b$ aufgefaßt werden:

$$\text{Leerwertmethode:} \quad x_{NG} = \Phi_{n,\alpha} \cdot \frac{s_L}{b} \quad (3.6.1)$$

$$\text{Kalibriergeradenmethode:} \quad x_{NG} = 1,2 \cdot \Phi_{n,\alpha} \cdot s_{x,0} \quad (3.6.2)$$

Die Werte für $\Phi_{n,\alpha}$ sind für gegebene n und α berechnet und in einer Tabelle angeführt [6].

Tabelle 3.6.1. Faktoren $\Phi_{n,\alpha}$ zur Schnellschätzung. DIN 32645.

| Anzahl der Messungen n | $\Phi_{n,0,05}$ | $\Phi_{n,0,01}$ |
|------------------------|-----------------|-----------------|
| 6 | 2,2 | 3,6 |
| 7 | 2,1 | 3,4 |
| 8 | 2,0 | 3,2 |
| 9 | 2,0 | 3,1 |

Es wird nach DIN 32645 die Schnellschätzung nach der Leerwertmethode angewendet. Berechnet werden die Nachweisgrenzen aus den Daten der Kalibration der Messung mittels ICP-AES für Blei in den unterschiedlichen Lösemedien, da unterschiedliche Empfindlichkeiten aufgrund von Matrixeffekten vorliegen.

Tabelle 3.6.2. Kalibrationsdaten der Bleistandards 0 mg/L und 500 mg/L in den unterschiedlichen Lösungsmitteln, gemessen mittels ICP-AES. Angegeben werden die gemessenen Signale in Counts/Sek.

| Ammoniumacetatlösung | | Sulfanilsäurelösung | | EDTA-Lösung (alkalisch NH ₃) | | Citronensäurelösung | |
|----------------------|----------|---------------------|----------|--|----------|---------------------|----------|
| 0 mg/L | 500 mg/L | 0 mg/L | 500 mg/L | 0 mg/L | 500 mg/L | 0 mg/L | 500 mg/L |
| 9 | 18999 | 9 | 18547 | 21 | 19741 | 35 | 21047 |
| 17 | 19241 | 35 | 18479 | 27 | 19864 | 27 | 21365 |
| 19 | 19753 | 27 | 19214 | 19 | 19736 | 39 | 21890 |
| 15 | 19114 | 5 | 18734 | 8 | 18917 | 45 | 20978 |
| 29 | 19098 | 11 | 19015 | 16 | 19357 | 26 | 21456 |
| 5 | 19853 | 13 | 19247 | 26 | 18765 | 29 | 21372 |
| 17 | 19756 | 18 | 18745 | 18 | 18534 | 33 | 20864 |
| 16 | 19647 | 17 | 19247 | 17 | 19751 | 38 | 20967 |
| 22 | 19685 | 26 | 19043 | 11 | 19035 | 27 | 21038 |
| Mittelwert | | | | | | | |
| 17 | 19461 | 18 | 18919 | 18 | 19300 | 33 | 21220 |
| Stdabw s_L | | | | | | | |
| 7 | 340 | 10 | 301 | 6 | 500 | 7 | 328 |

Tabelle 3.6.3. Fortsetzung der Tabelle 3.6.2.

| Natronlauge | | Silber- nitralösung | | Kupfer- nitralösung | | Salpetersäure | |
|--------------|----------|------------------------|----------|------------------------|----------|---------------|----------|
| 0 mg/L | 500 mg/L | 0 mg/L | 500 mg/L | 0 mg/L | 500 mg/L | 0 mg/L | 500 mg/L |
| 25 | 24510 | 9 | 24978 | 12 | 23647 | 21 | 24969 |
| 14 | 24697 | 7 | 24875 | 13 | 23789 | 8 | 25214 |
| 29 | 25017 | 16 | 24985 | 17 | 23586 | 15 | 24975 |
| 23 | 24987 | 12 | 24724 | 7 | 23914 | 18 | 25001 |
| 19 | 24897 | 19 | 25134 | 16 | 23647 | 13 | 24789 |
| 29 | 25410 | 14 | 25574 | 8 | 23041 | 19 | 25124 |
| 17 | 24358 | 18 | 24968 | 3 | 23624 | 5 | 24735 |
| 12 | 24957 | 22 | 25036 | 19 | 23748 | 15 | 24892 |
| 17 | 25007 | 19 | 25147 | 11 | 23924 | 22 | 24964 |
| Mittelwert | | | | | | | |
| 21 | 24871 | 15 | 25047 | 12 | 23658 | 15 | 24962 |
| Stdabw s_L | | | | | | | |
| 6 | 311 | 5 | 236 | 5 | 262 | 6 | 149 |

In der folgenden Tabelle 3.6.4 werden die Nachweisgrenzen von Blei in den unterschiedlichen Matrices berechnet.

Tabelle 3.6.4. Berechnung der Nachweisgrenzen von Blei in den unterschiedlichen Matrices. Nach der selektiven Trennung liegt die Einwaage an Probe (mindestens 100 mg) in einem Probenvolumen von 100 mL vor, das zur Messung noch einmal 1/10 verdünnt wird [6].

| | Steigung Kalibrations- gerade [counts*L/mg] | NWG nach DIN 32645 Gleichung 3.6.2 $\Phi_{9,0,01} = 3,1$ [mg/L] | NWG des Verfahrens berechnet auf 100 mg Einwaage [%] |
|---------------------------|--|--|---|
| Ammoniumacetat- lösung | 39 | 0,6 | 0,6 |
| Sulfanilsäurelösung | 38 | 0,8 | 0,8 |
| EDTA-Lösung | 39 | 0,5 | 0,5 |
| Citronensäurelösung | 42 | 0,5 | 0,5 |
| Natronlauge | 50 | 0,4 | 0,4 |
| Silbernitratlösung | 50 | 0,3 | 0,3 |
| Kupfernitratlösung | 47 | 0,3 | 0,3 |
| Salpetersäure | 50 | 0,4 | 0,4 |

Generell kann gesagt werden daß alles gelöste Blei über 1 % oberhalb der Nachweisgrenze des Verfahrens liegt und signifikant vom Untergrund unterschieden werden

kann. Damit kann das geforderte Leistungskriterium, Haupt- und Nebenbestandteile zu analysieren, erfüllt werden.

Sollten in Zukunft niedrigere Nachweisgrenzen gefordert werden, dann können folgende Maßnahmen ergriffen werden:

- direktes Messen der Probe ohne vorherige Verdünnung
- Einsatz der Graphitrohr-AAS
- größere Einwaage

4. Thermische Gravimetrie

Eine weiterer möglicher Ansatz zur Speziierung des Bleis in diversen Proben ist die thermische Gravimetrie (TG) und die Differenz-Thermoanalyse (DTA), bei denen Umwandlungen oder Verflüchtigungen des Probenmaterials als Funktion der Temperatur gemessen werden können. Aufgrund der bekannten physikalischen Eigenschaften der Spezies können Zuordnungen gemacht werden.

4.1 Theoretische Grundlagen

Bei der Thermogravimetrie wird die Gewichts(Massen)änderung einer Probe im Verlauf eines vorgegebenen Temperatur-Zeit-Programmes gemessen. Eine Massenänderung tritt dann ein, wenn bei der thermischen Probenreaktion flüchtige Stoffe gebildet werden. Die Messungen werden mit Hilfe einer Thermowaage durchgeführt. Jede Stufe im Thermogramm entspricht einer bestimmten Reaktion und kann dem Auftreten eines bestimmten Stoffes zugeordnet werden [30]. Dabei ist es möglich, die Probe unter verschiedenen Bedingungen aufzuheizen. Es kann sowohl mit einem Inertgas (Argon), unter oxidativen (Sauerstoff), oder reduktiven Bedingungen (Wasserstoff) gearbeitet werden.

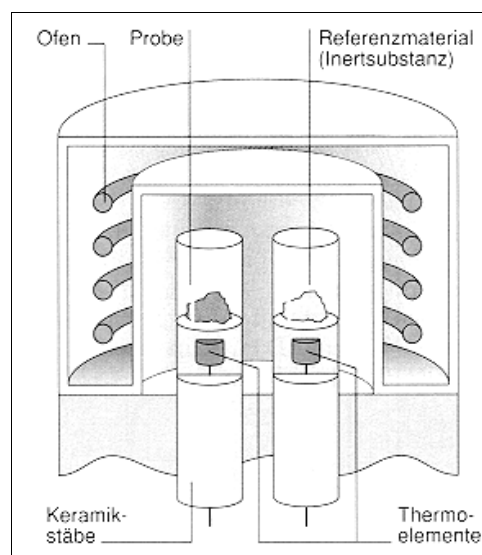


Bild 4.1. Querschnitt durch eine DTA-Meßzelle (Schwedt)

Bei der Differenz-Thermoanalyse wird die Temperaturdifferenz beim Aufheizen oder Abkühlen einer Probe im Vergleich zu einer Referenzsubstanz, die im untersuchten

Temperaturbereich keine thermischen Effekte aufweist, gemessen. Mit dieser Methode werden endo- und exotherme Phasenumwandlungen sowie chemische Reaktionen erfaßt.

4.2 Instrumentation

Durchgeführt wurden die Messungen mit einem Gerät der Firma Netzsch, Thermische Analyse STA 409-C des Institutes für Anorganische Chemie der Universität Köln, da das entsprechende Gerät am Anorganischen Institut in Hannover über einen längeren Zeitraum nicht betriebsbereit war.



Grafik 4.2. Netzsch Thermische Analyse STA 409-C [25]

Mit diesem Gerät können thermogravimetrische Untersuchungen sowie die Differenz-Thermoanalyse simultan durchgeführt werden. Eine Referenzsubstanz ist bei den Geräten neuerer Bauart nicht mehr notwendig, die Referenzmessung war eine vorhergegangene Leermessung des Tiegels zum Abgleich der Geräteeinheiten. Bei der Kalibration, die alle zwei Monate vorgenommen werden muß, werden die Schmelzpunkte von Indium, Zinn, Zink, Blei und Indiumsulfat aufgenommen. Der zur Verfügung stehende Ofen kann von Raumtemperatur bis ca. 900 °C mit einer Heizrate von 10 °C pro Minute betrieben werden.

4.3 Physikalische Konstanten

Um eine bessere Übersicht über die zu untersuchenden Spezies zu erhalten, wird in der folgenden Tabelle ein Überblick über die physikalischen Konstanten gegeben.

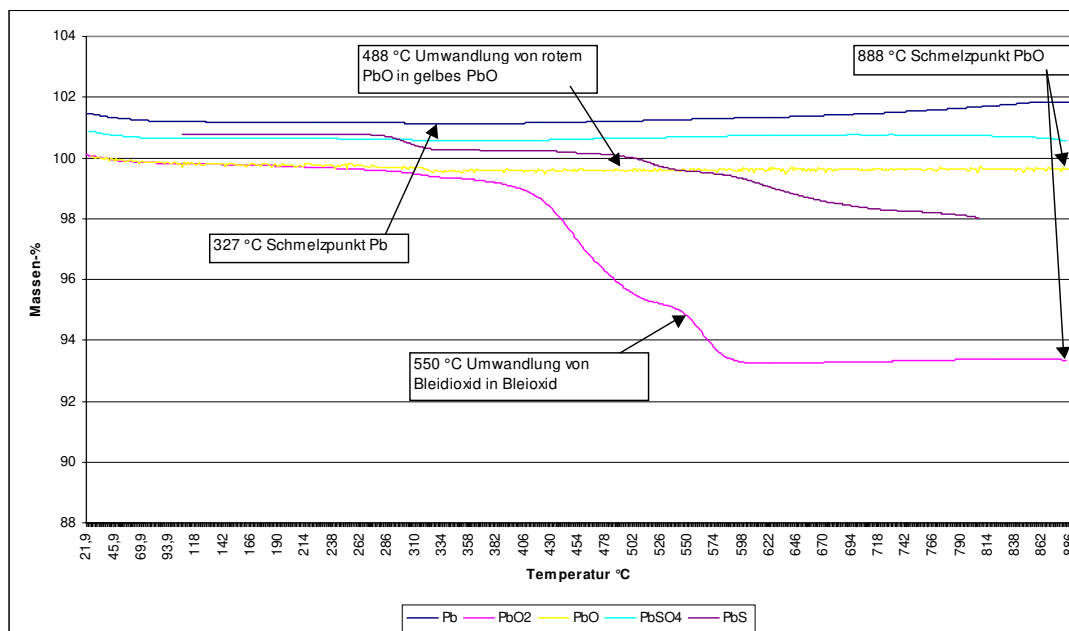
Tabelle 4.3.1. Übersicht der Schmelz- und Siedepunkte und weiteren möglichen Temperaturen, bei denen es zu Phasenumwandlungen kommt [15], [32].

| Bleispezies | Schmelzpunkt | Siedepunkt |
|---------------|---|------------|
| Blei | 327 °C | 1751 °C |
| Blei(II)-oxid | 888 °C | 1470 °C |
| | (Phasenumwandlung rotes PbO in gelbes PbO 488 °C) | |
| Blei(IV)-oxid | Umwandlung bei 550 °C in PbO | |
| Bleisulfid | 1112 °C | |
| | (sublimiert schon weit unter Schmelzpunkt) | |
| Bleisulfat | 1170 °C | |

4.4 Ergebnisse

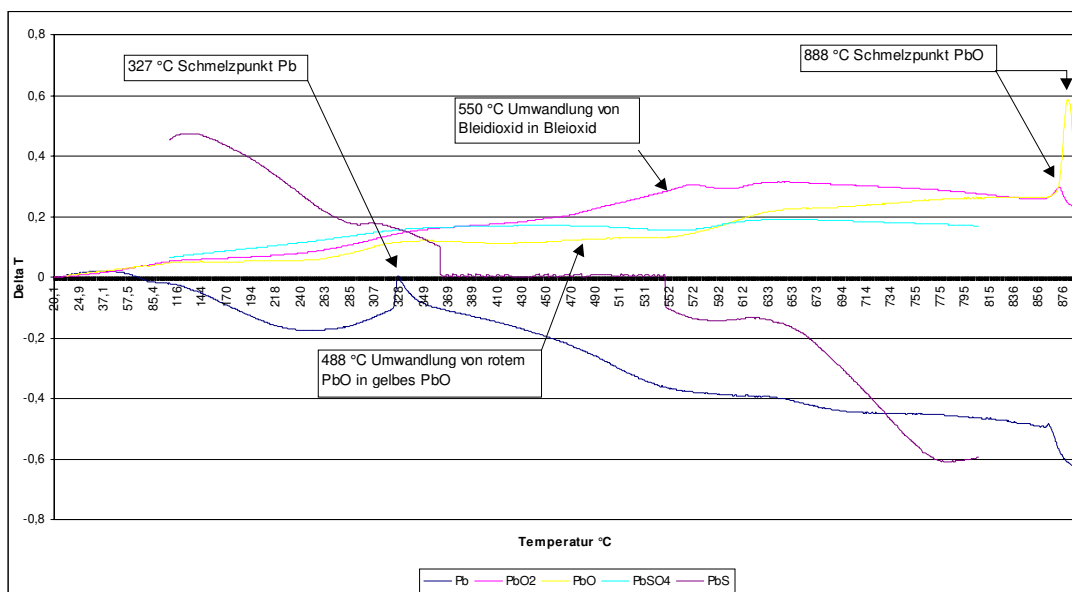
Für die Messungen mittels thermischer Analyse stand für die Problematik der Bleispezifizierung nur ein sehr begrenzter Zeitraum für die Nutzung des Gerätes der Anorganischen Institutes der Universität Köln zur Verfügung. In diesem knappen Zeitrahmen wurden die fünf einzelnen Spezies (Bleioxid, Bleidioxid, Bleisulfid, Bleisulfat und elementares Blei) und die zwei Realproben (Primärschlacke und Batteriepaste) unter inerten Bedingungen mit Argon als Schutzgas gemessen. Der Temperaturbereich ist durch den eingesetzten Ofen von 20 °C bis 890 °C mit einer Heizrate von 10 °C pro Minute festgelegt. Mit dem eingesetzten Gerät konnten die Differenz-Thermoanalyse und der Gewichtsverlust als Funktion der Temperatur simultan bestimmt werden.

Die erste Versuchsreihe wurde mit den reinen Bleispezies durchgeführt, um diese in Bezug auf ihr thermisches Verhalten zu charakterisieren.



Grafik 4.4.1. Darstellung des Gewichtsverlustes der fünf in den Realproben zu erwartenden Bleispezies. Die Messung wird in einem Temperaturbereich von 20 bis 890 °C mit einer Heizrate von 10 °C pro Minute durchgeführt.

Innerhalb des gemessenen Temperaturintervalles, das durch den eingesetzten Ofen sehr eingeschränkt ist, kommt es bei den einzelnen Bleispezies zu keinen nennenswerten Gewichtsverlusten, die aufgrund der hohen Siedepunkte auch nicht zu erwarten sind. Beim metallischen Blei wird innerhalb des Temperaturintervalles der Schmelzpunkt überschritten. Diese Phasenumwandlung wird nicht angezeigt, da sie mit keinem Gewichtsverlust verbunden ist. Eine Andeutung für eine Sublimation des Bleisulfides, die schon weit unter den Schmelzpunkt von 1112 °C eintreten soll, könnte der stetige leichte Abfall der Massenkurve ab ca. 600 °C sein, der aber keine qualitative und quantitative Relevanz hat. Die einzige konkrete Information liefert das Bleidioxid, welches von 420 °C bis 580 °C von 100 Massen-% auf ca. 93 Massen-% abfällt. Diese sieben Massen-% entsprechen der Abspaltung eines Sauerstoffatoms, also der Umwandlung von Bleidioxid in Bleioxid. Der Umwandlungspunkt liegt nach der Theorie [32] bei 550 °C, unter den Bedingungen, mit denen die Messungen durchgeführt worden sind beginnt die Transformation bei 420 °C und endet bei 580 °C.

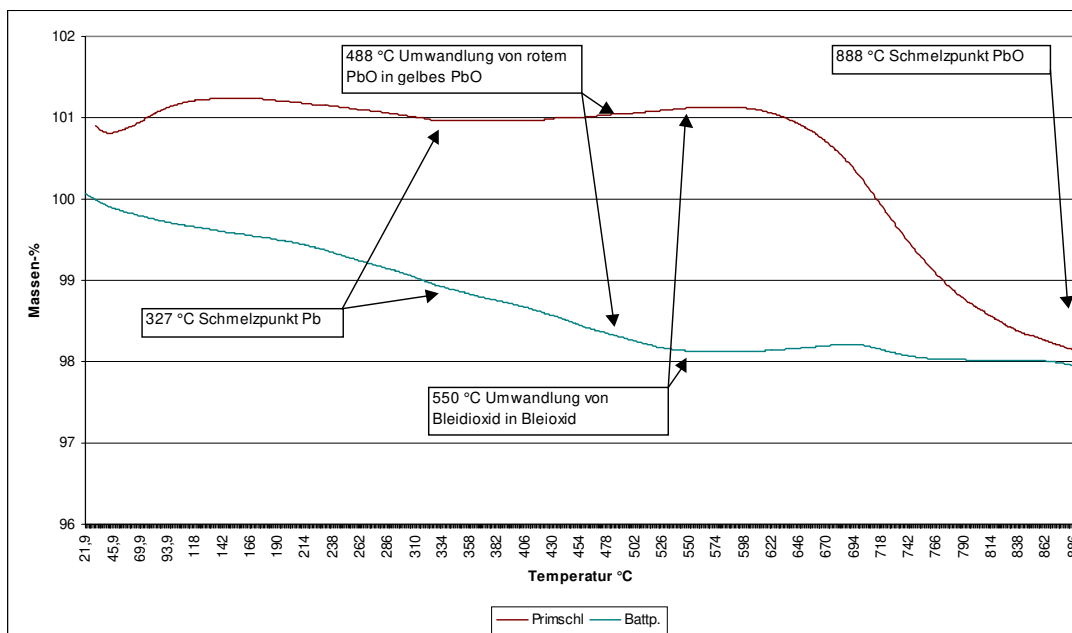


Grafik 4.4.2. Ergebnisse der Differenz-Thermo-Analyse. Es sind die Kurvenverläufe aller fünf Bleispezies aufgeführt.

Reine quantitative Messungen sind durch die Differenz-Thermoanalyse (DTA) nicht möglich. Aber in Verbindung mit dem Gewichtsverlust der Probe lassen sich qualitative Aussagen in bezug auf exo- und endotherme Effekte und mögliche chemische Reaktionen machen. Bei einer Temperaturzunahme der Spezies gegenüber der Inertsubstanz liegt ein exothermer, bei Temperaturabnahme ein endothermer Vorgang vor. Die charakteristischen Peakformen lassen Rückschlüsse auf die Art des Überganges zu. Bei scharfen Peaks handelt es sich um einen physikalischen Übergang, bei breiten Peaks mit runder Kuppel um eine chemische Veränderung und bei einer gezackten hinteren Flanke liegt eine Zersetzung vor. Die drei im Temperaturbereich liegenden Schmelzpunkte werden in der Grafik durch einen scharfen Peak, der einen physikalischen Übergang charakterisiert, sehr gut angezeigt. Daß sich das Bleidioxid im Bleioxid bei ca. 550 °C umwandelt, kann durch die identischen Schmelzpunkte beider Proben bei ca. 880 °C belegt werden, wobei die Abspaltung des Sauerstoffatoms in der DTA-Kurve signifikant nicht zu sehen ist.

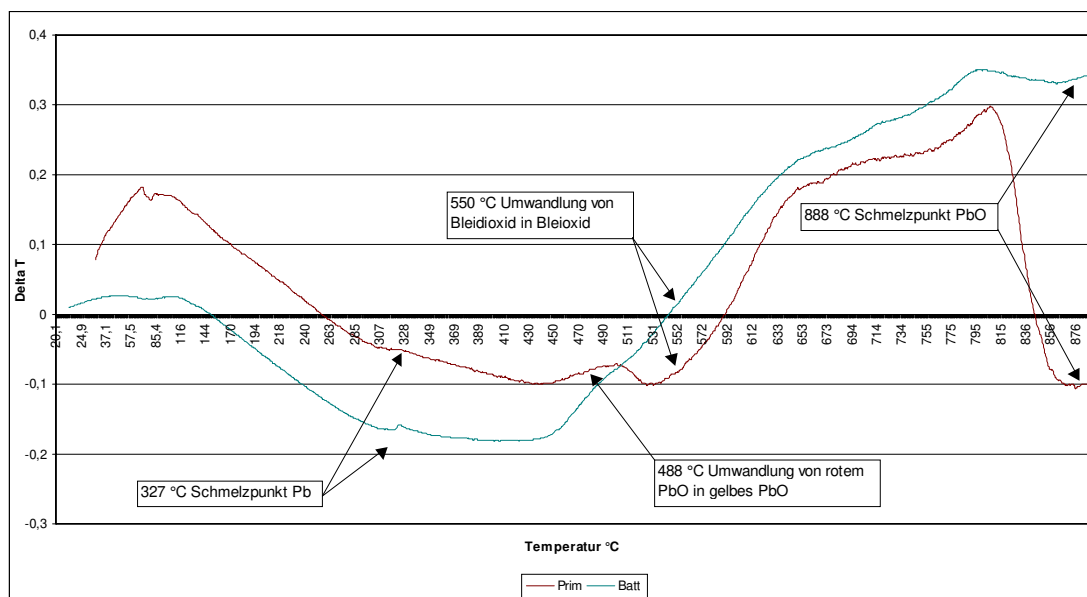
Werden Proben unter den obigen Bedingungen thermisch analysiert, dann sollte das Bleidioxid qualifiziert und quantifiziert und metallisches Blei zumindest qualifiziert werden. Bei Abwesenheit von Bleidioxid kann daneben noch Bleioxid anhand des Schmelzpunktes qualifiziert werden.

Folgend werden die beiden von Metaleurop in Nordenham zur Verfügung gestellten Proben unter den gleichen Bedingungen untersucht wie die einzelnen Spezies.



Grafik 4.4.3. Messung des Gewichtsverlustes der Primärschlacke und Batteriepaste im Temperaturbereich von 20 bis 890 °C unter Argonatmosphäre.

Die Hauptbestandteile der Batteriepaste sind nach der Röntgen-Pulver-Diffraktometrie Bleidioxid, metallisches Blei und Bleisulfat. Es kommt bei Messung der Probe zu einer Gewichtsabnahme von ca. 2 Massen-% über den gesamten Temperaturbereich. Werden diese 2 % dem abgegebenen Sauerstoff des Bleidioxides bei der Umwandlung in Bleioxid zugerechnet, so ergibt dies einen Gehalt von ca. 30 % Bleidioxid in der Probe. Dieser Wert liegt in der Nähe der 34 Massen-%, die jeweils von der Röntgen-Pulver-Diffraktometrie und der selektiven naßchemischen Trennung gefunden worden ist. Die Voraussetzung dieser Annahme ist, daß sich in der vorliegenden Matrix die Umwandlung des Bleidioxides in Bleioxid kontinuierlich über den gesamten Temperaturbereich hinzieht. Nach dem Umwandlungspunkt nimmt die Masse nicht weiter ab. Bei der Primärschlacke kommt es ab ca. 650 °C zu einer 3 %igen Abnahme des Gewichtes. Ein Erklärungsansatz wird nach der Betrachtung der Differenz-Thermoanalyse gegeben.



Grafik 4.4.4. Differenz-Thermo-Analyse der Primärschlacke und der Batteriepaste im Temperaturbereich von 20 bis 890 °C unter Argonatmosphäre.

Eine Information der Differenz-Thermoanalyse der Batteriepaste ist der kleine Peak bei ca. 330 °C, der auf Anwesenheit von metallischem Blei in der Probe hindeutet. Durch Verunreinigungen kommt es bei Gemischen zur Schmelzpunktniedrigung der einzelnen Spezies. Da in beiden Proben bei der hohen Temperatur Bleioxid vorliegt, kann der in beiden Kurven vorkommende Buckel ein Hinweis auf den Schmelzpunkt von Bleioxid sein, der unter diesen Bedingungen auf ca. 815 °C verringert worden ist. Die gleichzeitige Gewichtsabnahme um 3 Massen-% der Primärschlacke kann nicht erklärt werden, ist aber auch nicht einer Verbindung der noch in der Probe vorliegenden Elemente zuzuordnen, außerdem gibt sie keine verwertbaren Informationen zur Lösung des Problems. Bleisulfid, welches schon weit unter dem Schmelzpunkt sublimiert, kommt als Ursache für die Gewichtsabnahme der Primärschlacke ab 650 °C nicht in Frage, da mittels DTA-Messung beim reinen Bleisulfid eine negative Temperaturdifferenz gemessen wird.

4.5 Zusammenfassung und Ausblick

Die Messungen mittels thermoanalytischer Verfahren konnten nicht vollständig durchgeführt werden, da über einem längeren Zeitraum das Gerät des Anorganischen Instituts der Universität Hannover nicht betriebsbereit war. Die vorgenommenen Messungen wurden an Anorganischen Institut der Universität Köln durchgeführt, wo aufgrund hoher Auslastung nur eine sehr begrenzte Zeit zur Verfügung stand.

Ein großes Handicap des verwendeten Gerätes STA 409-C ist der zu geringe Temperaturbereich, der für die zu untersuchenden Spezies nicht ausreicht. Eine maximal mögliche Steigerung bis 2400 °C ist nach Aussage der Herstellerfirma Netsch ohne weiteres möglich. Damit wären die Schmelzpunkte aller fünf Spezies und die Siedepunkte von metallischem Blei und Bleioxid abgedeckt. Durch Kopplung eines Massenspektrometers könnten dann noch konkretere Ergebnisse erzielt werden, wobei vielleicht auch die anderen amorphen Verbindungen mit Aluminium, Calcium, Eisen, Zink und Silicium aufgeklärt werden könnten. Schwierigkeiten sind beim freigesetzten Bleidampf zu erwarten, der sich auf den Elektroden des Meßgerätes irreversibel absetzen könnte und hohe Reparatur- bzw. Betriebskosten verursacht.

Des weiteren gibt es die Möglichkeit, reduktiv oder oxidativ aufzuheizen. Beim oxidativen Modus könnten Informationen vom metallischen Blei und Bleisulfid gewonnen werden, beim reduktiven vom Bleidioxid und vielleicht vom Bleisulfat.

5. Zusammenfassung

Die Neuentwicklung eines Verfahrens zur metallischen Bleiherstellung, in dem Röst- sowie Reduktionsprozeß in einem Hochofen durchgeführt werden, erfordert eine begleitende Analytik, um die Zwischen-, End- und Abfallprodukte auf ihre qualitative und quantitative Zusammensetzung zu überprüfen. Der Hochofen wird mit sulfidischem Bleierz beschickt, diese wird mit Sauerstoff geröstet und danach mit Koks zum elementaren Blei reduziert. Um den optimalen Punkt zu treffen, an dem alles sulfidische Blei oxidiert worden ist und von dem an das Bleioxid mit Koks zum Metall reduziert werden kann, ist eine Kontrolle des Zwischenproduktes, Primärschlacke genannt, nötig. Es wurde ein Verfahren entwickelt, das über naßchemische Trennung und spektrometrische Detektion die in der Primärschlacke vorhandenen Bleiverbindungen spezifizieren kann, ohne daß für die Firma Metaleurop, Nordenham, größere Investitionen fällig werden, da das nötige Equipment im Betriebslabor zur Verfügung steht. Darüber hinaus wurde das Verfahren soweit erweitert, daß nicht nur das Zwischenprodukt Primärschlacke, sondern auch das Edukt Batteriepaste, bestehend aus Material alter Autobatterien, und das Abfallprodukt MHSS-Schlacke spezifiziert werden kann. Neben diesen konkreten Anwendungen wurden Tabellen aufgestellt, um schnell die geeigneten Lösungsmittel zur Trennung der unterschiedlichsten Bleispeziesgemische zu bestimmen.

Nachdem im ersten Schritt der Methodenentwicklung eine umfangreiche Suche nach geeigneten Lösungsmitteln, mit denen die entsprechende Bleispezies vollständig reagiert oder keine Reaktion zeigt, durchgeführt worden ist, zeigte sich im zweiten Schritt, daß sich nicht alle erfolgversprechenden Solventien auf binäre und komplexere Gemische übertragen lassen. Es bleiben daneben genügend Alternativen, um die Trennung dennoch erfolgreich durchzuführen.

Eine falsche Probenvorbereitung kann zu völlig anderen Ergebnissen führen, wie in den Kapiteln 3.4 und 3.5 gezeigt worden ist. Um das Analysenmaterial zu homogenisieren, wird bei festen Stoffen in fast allen Fällen die Rohprobe mit einer Mühle zerkleinert. Aber beim Mahlen der Probe auf kleine Korngrößen kommt es beim metallischen Blei zu einer oberflächlichen Reaktion, es wird bei Partikeln unter 25 µm mit Luftsauerstoff bis zu 35 % oxidisches Blei gebildet. Abhilfe durch Mahlen unter Schutzgas oder unter Schutzgas in der Kälte sind nicht möglich, da Blei zu einer duktilen Masse ausgewalzt wird. In der Kälte unter Schutzgas können zumindest für die

Röntgen-Pulver-Diffraktometrie geringe Mengen an feinem Kristallpulver erhalten werden, welches penibel unter Schutzgas aufbewahrt werden muß. Bei der Probenvorbereitung darf das zu analysierende Material nicht auf kleine Korngrößen gemahlen werden, da es sonst zu Veränderungen der Probe im Bezug auf das metallische Blei kommt (siehe Kapitel 3.4). Um trotz dieser Schwierigkeiten bei der selektiven Trennung repräsentatives Probenmaterial analysieren zu können, muß eine größere Menge an nicht gemahlener Rohprobe eingesetzt werden.

Bei der Übertragung der Ergebnisse der simulierten Speziesgemische auf die real anfallenden Proben kommt es bei der Primärschlacke zu einer weiteren Verringerung der möglichen Lösungsmittel. Durch Matrixbestandteile in der Probe laufen unerwünschten Nebeneffekte in einigen Medien ab. Hier zeigt sich der Vorteil der umfangreich zur Verfügung stehenden Solventien, die eine Trennung der Bleispezies auch in der Primärschlacke letztendlich ermöglichen. Die Batteriepaste bereitet keine weiteren Schwierigkeiten.

Neben der naßchemischen Speziierung von Bleiverbindungen wurden in dieser Dissertation umfangreiche Untersuchungen mittels Röntgen-Pulver-Diffraktometrie durchgeführt. Diese bei den Mineralogen und Festkörperchemikern etablierte Methode, um Festkörper zu identifizieren, wird in der analytischen Chemie noch recht selten eingesetzt. Begleitend zur naßchemischen Analytik lieferten die Beugungsbilder qualitative Informationen zur Absicherung des Verfahrens. Der Anwender kann aus der Differenz der Beugungsbilder der Urprobe und des nach dem Lösen verbliebenen Feststoffes erkennen, welche Spezies sich gelöst hat. Bei der Aufklärung der Oberflächeneffekte beim Mahlen von metallischem Blei leistete die Röntgen-Pulver-Diffraktometrie große Dienste. Durch die Pulveraufnahmen kann visuell die zunehmende Bildung von Bleioxid aus metallischem Blei bei abnehmender Korngröße sehr gut verfolgt werden; ohne diese Methodik wäre eine exakte Aufklärung nicht möglich gewesen.

Neben der reinen qualitativen Kontrolle durch die Röntgen-Pulver-Diffraktometrie kann ebenfalls eine quantitative Bestimmung der Massenanteile der Spezies vorgenommen werden. Eine Voraussetzung für die Quantifizierung ist eine vollständige qualitative Aufklärung der Probe. Die Intensitäten der Reflexe des Beugungsbildes sind proportional zu dem Anteil der in der Probe vorliegenden Spezies. Um die unterschiedlichen Kristallsysteme untereinander vergleichen zu können, wird eine Normierung mit Quarz oder Korund durchgeführt. Nach dieser Normierung können aus den

Beugungsbildern von Gemischen der Bleispezies die Massenanteile berechnet werden. Die quantitative Auswertung der Pulveraufnahmen von modellierten binären aber auch komplexeren Bleispeziesgemischen liefert sehr gute Ergebnisse. Bei der in einer definierten Kristallstruktur vorliegende Batteriepaste wird die Berechnung des Massenanteils an Bleispezies ebenfalls durchgeführt. Es kommt zu einer guten Übereinstimmung mit den naßchemisch gefundenen Ergebnissen.

An ihre Grenzen stößt die Röntgen-Pulver-Diffraktometrie, wenn Proben ganz oder teilweise in keiner definierten Kristallstruktur vorliegen. Die aus dem Hochofen direkt entnommene und schnell abgekühlte Primärschlacke sowie die MHSS-Schlacke weisen leider amorphe Anteile auf. Eine Quantifizierung ist nicht möglich, aber es können zumindest einige qualitative Informationen gewonnen werden.

Die thermoanalytische qualitative und quantitative Bestimmung der Bleispezies konnte aufgrund apparativer Schwierigkeiten nur an Rande angeschnitten werden. Es wurde jeweils eine Messung jeder Bleispezies und jeder Probe unter inerten Bedingungen bis 890 °C durchgeführt. Die gewonnenen Informationen aus den Realproben beschränken sich auf den Nachweis von metallischem Blei in der Batteriepaste durch Differenz-Thermo-Analyse und einige andere vage Hinweise, genaueres siehe Ausblick und Diskussion.

6. Ausblick und Diskussion

Mit der entwickelten Methode können alle bei der Herstellung von metallischem Blei in Nordenham anfallenden Edukte, Zwischen-, End und Abfallprodukte auf ihre Bleispezies qualifiziert und quantifiziert werden. Eine Erweiterung der Methode auf zusätzliche Bleiverbindungen ist möglich, aber zur Problemlösung nicht erforderlich.

Um die Thematik nicht nur auf die Prozeßsteuerung der Bleiherstellung zu beschränken, sondern auch auf andere Problematiken anwenden zu können, muß die Empfindlichkeit gesteigert werden. Die für dieses Verfahren sonst noch in Frage kommenden Proben wären Bodenproben, deren ökologische Bedenklichkeit geprüft werden muß. Da sich die Gehalte an Schwermetallen, explizit Bleispezies, im Boden im Spurenbereich bewegen, muß die Methode auch diese Spuren statistisch gesichert erfassen können. Eine Möglichkeit der Empfindlichkeitssteigerung könnte durch einen selektiven Löseschritt einer größeren Menge an Probe mit anschließender ionenchromatographischer Anreicherung des gelösten Bleis auf einer Säule darstellen. Eine weitere Möglichkeit wäre das Aufkonzentrieren des erhaltenen Filtrats durch Eindampfen, wobei aber auch die Matrixbelastung zunimmt.

Eine Automatisierung der selektiven Trennung ist dann möglich, wenn ein Reaktionsgefäß entwickelt werden kann, in dem die Probe unter Rückfluß, gegebenenfalls unter Argon, gekocht und nach dem Abkühlen die flüssige Phase restlos abgetrennt werden kann, z. B. ein Rundkolben mit einer verschließbaren Fritte am tiefsten Punkt. Eine Kopplung mit einem FIAS-System wäre dann ohne weiteres möglich, auch mit angekoppelter Anreicherung über eine Säule.

Die Rolle der Röntgen-Pulver-Diffraktometrie wird in der kommenden Zeit in der analytischen Chemie in bezug auf die Speziierung von Festkörpern weiter an Bedeutung gewinnen. Es lassen sich relativ leicht und zerstörungsfrei qualitative Informationen gewinnen und mit einiger Vorarbeit auch quantitative Zusammensetzungen berechnen. Zur Zeit ist nur eine Haupt- und Nebenbestandteilanalytik möglich. Aber sollte das für die Nachweisgrenze verantwortliche Untergrundrauschen durch die Röntgenröhre weiter gedämpft werden können, dann kann sicherlich auch Spurenanalytik durchgeführt werden. Dabei ist eine Spuren-Matrix-Trennung nicht nötig, da die Reflexe, auch der Hauptbestandteile, sehr schmal sind und selbst benachbarte kleine Reflexe nicht überlappt werden. Sollte diese Überlappung doch stattfinden, dann kann aufgrund der Auswahl mehrerer Reflexe, wie in Kapitel 2.2 angeführt, auf einen unge-

störten Peak ausgewichen werden. Um die Leistungsfähigkeit der quantitativen Analyse mittels Röntgen-Pulver-Diffraktometrie gegenüber anderen Verfahren unter Beweis zu stellen, sollte bei einer entsprechenden Fragestellung an einem Ringversuch teilgenommen werden.

Die Röntgen-Pulver-Diffraktometrie stößt an ihre Grenzen, wenn amorphe Anteile in der Probe vorliegen. Eine Möglichkeit auch amorphe Proben zu spezifizieren, bietet die X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy (XAFS), bei der die Schwingungsstruktur jenseits der Absorptionskante der Röntgenstrahlung ausgenutzt wird, da sie Informationen über die Art, den Abstand, die Anzahl und die Anordnung der Nachbaratome des absorbierenden Atoms enthält. Das auftreffende Röntgenquant wird von einem Elektron der inneren Schalen des Atoms absorbiert. Die austretende Photoelektronenwelle breitet sich gleichmäßig in alle Richtungen aus. Gleichzeitig treffen Photoelektronenwellen der Nachbaratome auf die Welle und es kommt zu Interferenzen, die die charakteristische Struktur jenseits der Absorptionskante ergeben[18]. Die Auswertung dieser Spektren ist auch für einfache Gemische sehr aufwendig und erfordert hohe Rechnerleistungen. Bei den komplexeren Proben, wie der Primärschlacke und der Batteriepaste, die an der Technischen Universität in Hamburg Harburg gemessen wurden, konnten zum jetzigen Zeitpunkt keine auswertbaren Ergebnisse erzielt werden.

Die thermoanalytischen Untersuchungen konnten nur sehr begrenzt durchgeführt werden, da der Zeitrahmen, in dem das Gerät zur Verfügung stand sehr begrenzt war. So konnten nur Messungen der Primärschlacke, Batteriepaste und der fünf Bleispezies unter inerten Bedingungen bis 900 °C durchgeführt werden. Da aber besonders die quantitativen Informationen auf der Ermittlung des Masseverlustes bei Verflüchtigung von Komponenten aus dem Gemisch basieren, könnte bei einem höheren Temperaturbereich, der nach der Herstellerfirma Netzsch je nach Ofen bis zu 2400 °C betragen kann, zumindest metallisches Blei und Bleioxid verdampft und somit quantifiziert werden. Auch ein Aufheizen unter oxidativen und reduktiven Bedingungen könnte weitere Informationen auf die Spezieszusammensetzung liefern. Weitergehend kann durch Kopplung mit einem Massenspektrometer eine qualitative Aufklärung der verflüchtigten Spezies erreicht werden. Besonders wichtig können diese Ergebnisse in Bezug auf die wenig aufgeklärten weiteren Bestandteile Aluminium, Calcium, Eisen, Zink und Silicium in der Primärschlacke sein.

A. Literaturverzeichnis

- [1] Allmann R.;
Röntgen-Pulver-Diffraktometrie, Claustaler Tektonische Hefte 29, Claustal, Sven von Loga, 1994
- [2] Blomberg G.;
chem. Weekblad **11**, (1914), 1030/4, 1031
- [3] Christen H.R., Meyer G.;
Allgemeine Anorganische Chemie, Band I, Salle + Sauerländer, 1. Auflage, Frankfurt, 1994
- [4] Clark J., Kern S.F.;
J. Phys. Chem, **64**, (1942), 1637
- [5] Davidson I., Thomas S.;
Analytica Chimica Acta **291** (1994) 277-286
- [6] DIN 32645;
Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze;
- [7] Doerffel K.;
Statistik in der analytischen Chemie, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 5. Aufl., Leipzig 1990
- [8] Eberius H., Kowalski H.G.;
Erzmetall, Bd. VII, **8**, 339-343
- [9] Fluch P.;
Mitteilung aus den Chemischen Laboratorium der Steyer-Werke, S. 371, (1928)
- [10] Fritsch AG;
Firmenschrift, Die Experten im Labor, Idar-Oberstein, 06.98
- [11] Garrels R.M.;
Econ. Geol. **36** (1941) 729/44
- [12] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie;
8 Auflage, Blei Teil B1
- [13] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie;
8. Auflage, Blei, Teil c – Lieferung 2 PbS
- [14] Heywang F., Schmiedel H., Süß J.;
Physik für technische Berufe, Handwerk und Technik, 28 Auflage, 1985

- [15] Hollemann A.F., Wiberg E.;
Lehrbuch der Anorganischen Chemie, W de Gruyter, 11 Auflage, Berlin, 1995
- [16] Howard P. H., Meylan W.M.;
Handbook of physical properties of organic chemicals, CRC Lewis Publishers,
New York 1997
- [17] Kersten M., Förstner U.;
Wat. Sci. Techn., Plymouth, Vol **18** pp, (1986), 121-130
- [18] Königsberger D.C., Prins R.;
X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXFAS
and XANES, John Wiley & Sons, New York, 1988
- [19] Kraft E., Kahles G.;
Erzmetall, Bd. XXII, **9**, 429-435
- [20] Krischner H.;
Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode, Vieweg Lehrbuch, 5. Auf-
lage, Braunschweig, 1994
- [21] LGA-Rundschau;
Landesgewerbeanstalt Bayern, 97, **1**, (1997), 7 ff
- [22] McIntosh D.H.;
Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 18, **12**, (1926), 1320
- [23] Merck AG;
Chemikalien/Reagenzien, Darmstadt, 1999
- [24] Müller M.;
Ermittlung von Stabilitätskonstanten einiger Komplexe des Kupfers, Dissertation,
Hannover, 1973
- [25] Netsch
Firmenschrift, Thermische Analyse, Netzsch Gerätebau GmbH, Selb/Bayern
- [26] Perlich J., Weiblen U.;
J. Phys. Chem. **46** (1942) 561-70 u. 567-8
- [27] Perrin D.D.;
Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Part B, Organic Ligands, Pergamon
Press Oxford, 1979
- [28] Rabald E.;
Symp. Nerazavejicich Ocelich, Prag 1961 (1963), 435-45 [dtsh.]

- [29] Reichard H-H.;
Chemiker-Ztg, **27** (1903) 943
- [30] Schwedt G.;
Taschenatlas der Analytik, Thieme Verlag, Stuttgart, 1992
- [31] Stoe & Cie GmbH;
Bedienungsanleitung STOE Transmissions-Diffraktometer-System Stadi P, Stoe & Cie GmbH, Hilpertstraße 10, D 64295 Darmstadt, 1996
- [32] Weast Robert C.;
Handbook of Chemistry and Physics, the Chemical Rubber Co, Cleveland, Ohio, 52 th E., 1971 – 1972
- [33] Welz B.;
Bevorzugte Einsatzgebiete der AAS und ICP-AES und ihre relativen Vorteile, Bodenseewerke Perkin-Elmer, Sonderdruck
- [34] Wünsch G.;
Statistische Begriffe und Verfahrensweisen in der Analytik, Hannover, 1995
- [35] Young R.S., Griffin C.;
Chemical Analysis in Extractive Metallurgy, London, 1971
- [36] Zeien H., Brümmer G. W.;
Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch. **59, I**, (1989), 505-509

Curriculum Vitae

Zur Person: Christian Kielhorn
geboren am 5. Mai 1967 in Hannover
ledig.

Hochschulbildung:

9/1996 – 6/1999 Promotion in der Analytischen Chemie bei Prof. Dr. Wunsch
Thema: Bleispeziierung in Hüttenprodukten
2/1996 – 8/1996 Diplomarbeit
Thema: Bestimmung der Halbmetalle Selen und Tellur in
einer Bleimatrix
1991 – 1996 Studium der Chemie an der Universität Hannover

Wehrdienst:

1990 – 1991 1. Flugabwehrregiment in der Bölcke-Kaserne in Langenhagen.

Schulbildung:

1983 – 1987 Besuch des Georg-Büchner-Gymnasiums in Seelze/Letter.
1977 – 1983 Orientierungsstufe und Realschule in Hannover/Ahlem.
1973 – 1977 Grundschule in Seelze/Almhorst.

Berufserfahrung:

1997 – 1990 Ausbildung zum Chemielaboranten bei der Firma Riedel-de
Haën in Seelze.
1996 – 1999 Wissenschaftlicher Mitarbeiter der Universität Hannover.

Hannover, Juni 1999

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich,

Christian Kielhorn, geboren am 5 Mai 1967 in Hannover

an Eides statt, daß ich die vorliegende Dissertation selbständig angefertigt, sowie alle Hilfsmittel angegeben und nur diese verwendet habe.

Hannover, Juni 1999

(Christian Kielhorn)