

HOCHSCHULE MERSEBURG

Fachbereich Ingenieur- und Naturwissenschaften

Masterarbeit

Entwicklung einer HF-freien Methode
zum Aufschluss von Si-haltigen Proben

vorgelegt von:

Student:	Andreas Schulze
Studiengang:	Umweltingenieurwesen
Fachsemester:	5
Matrikelnummer:	14120

27.05.2020

Inhalt

1	EINLEITUNG UND THEORETISCHE GRUNDLAGEN	1
1.1	Sauerstoffverbindungen des Siliziums	1
1.2	Fluorverbindungen des Siliziums	3
1.2.1	Siliziumtetrafluorid	3
1.2.2	Hexafluorokieselsäure und ihre Salze	4
1.3	Klassische Aufschlussmethoden für Silizium	5
1.3.1	Die Ineffizienz des Königswassers.....	5
1.3.2	Die Darstellung als Natriumsilikat.....	6
1.3.3	Der modifizierte Königswasseraufschluss mit Flusssäure.....	7
1.4	Die rechtliche Legitimation der methodischen Neuausrichtung	8
1.5	Der <i>In-situ</i>-Ansatz der ‚Thalenser‘ Methode	9
2	EXPERIMENTELLES VORGEHEN	10
2.1	Verwendete Reagenzien und Ausgangsstoffe	10
2.2	Verwendete Arbeitsgeräte	12
2.3	Methodisches Vorgehen des Aufschlusses	13
2.4	Wandel der Methodik und Probengruppierung	15
2.5	Die Methodenkennzeichnung	16
3	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	18
3.1	Vorversuche zur Löslichkeit von Calciumfluorid	18
3.2	Aufschlüsse von Aerosil 200	20
3.3	Aufschlüsse an Ferrosilizium-Pulvern	22
3.4	Aufschlüsse an Quarz-Standard	24
3.5	Aufschlüsse von SBA-15	26
3.6	Gesamtbetrachtung der Faktoren aller Aufschlüsse	28
4	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	33
5	LITERATURVERZEICHNIS	36
6	ANHANG	37

6.1	Methodenentwicklung und Versuchsreihenhistorie	37
6.1.1	Reaktionsansätzen und - parameter im Überblick	37
6.1.2	Die Kalibrationsstandard der ICP-OES.....	40
6.1.3	Messreihe A & B (erste Versuche mit Quarz)	41
6.1.4	Messreihe C, D & E (Synproportionierungsversuche).....	43
6.1.5	Messreihe F (Quarz und Eisen(II)-sulfat)	47
6.1.6	Messreihe G (Kolbenrückstände ohne SiO ₂).....	49
6.1.7	Messreihe H & J (Basisches Milieu und Aerosil)	49
6.1.8	Messreihe K & L (Erste Arbeit mit Nanopartikeln).....	52
6.1.9	Messreihe M & N (SBA-15-Filtrerrückstand).....	53
6.1.10	Messreihe N & O (Zweite Si-Messungen an SBA-15).....	55
6.2	Edukt - Einwaagen	56
6.3	Filtrerrückstandswägungen	69
6.4	ICP-OES-Messungen	75

Tabellenverzeichnis

<i>Tabelle 1.1: Löslichkeiten einiger Hexafluorosilikate</i>	4
<i>Tabelle 2.1: H- & P-Sätze der verwendeten Stoffe</i>	11
<i>Tabelle 2.2: Verwendete Gerätschaften für die Experimente</i>	12
<i>Tabelle 2.3: Beispiele für Methodenkenung</i>	17
<i>Tabelle 3.1: Edukteinwaagen für Löslichkeitsversuche</i>	19
<i>Tabelle 3.2: Eduktmengen für Aerosil-Aufschlüsse & Messwerte der ICP-OES</i>	21
<i>Tabelle 3.3: Eduktmengen für FeSi6.5-Aufschlüsse & Messwerte der ICP-OES</i>	23
<i>Tabelle 3.4: Eduktmengen für Quarz-Aufschlüsse & Messwerte der ICP-OES</i>	25
<i>Tabelle 3.5: Eduktmengen für SBA-15-Aufschlüsse & Messwerte der ICP-OES</i>	27
<i>Tabelle 3.6: Überblick wichtiger Aufschlussresultate in Abh. von Ausgangsmaterial und Aufschlussart</i>	28
<i>Tabelle 4.1: Abschließender Kommentar zu den verwendeten Ausgangsmaterialien</i>	33
<i>Tabelle 4.2: Untersuchte Reaktionsparameter für 0,42-0,58 mmol Siliziumdioxid in 100 mL Lösung</i>	34
<i>Tabelle 4.3: Empfohlene Reihenfolge beim Aufschluss</i>	34
<i>Tabelle 6.1: Methode 1 (S-Ca-Cl); Gewählte stöchiometrische Faktoren bei gegebener Materialeinwaage</i>	38
<i>Tabelle 6.2: Methode 2 (S-Ca-Cl-Fe₂); Gewählte stöchiometrische Faktoren bei gegebener Materialeinwaage</i> ..	38
<i>Tabelle 6.3: Methode 3 (S-Ca-Fe₀); Gewählte stöchiometrische Faktoren bei gegebener Materialeinwaage</i>	38
<i>Tabelle 6.4: Methode 4 (Na-N); Gewählte stöchiometrische Faktoren bei gegebener Materialeinwaage</i>	39
<i>Tabelle 6.5: Methode 5(S-N); Gewählte stöchiometrische Faktoren bei gegebener Materialeinwaage</i>	39
<i>Tabelle 6.6: Erster Ansatz für die ICP-OES-Kalibrationslösungen (Messreihe A-F)</i>	40
<i>Tabelle 6.7: Zweiter Ansatz für die ICP-OES-Kalibrationslösungen</i>	40
<i>Tabelle 6.8: Einwaagen für die Matrix-Stammlösung</i>	40
<i>Tabelle 6.9: Herstellung basischer ICP-OES-Standards</i>	40
<i>Tabelle 6.10: Messreihe A & B; Faktorenwahl M1-1(25) & M1-2(25); Aufschluss S-Ca-Cl</i>	42
<i>Tabelle 6.11: Versuchsplan für Messreihen A & B</i>	42
<i>Tabelle 6.12: Messreihe C, D & E, Faktorenwahl M2-1(25); Aufschluss S-Ca-Cl-Fe₂</i>	44
<i>Tabelle 6.13: Messreihe C, D & E; Faktorenwahl M3-1(25); Aufschluss S-Ca-Fe₀</i>	45
<i>Tabelle 6.14: Messreihe F; Faktorenwahl M2-2,-3 und -4(35); Aufschluss S-Ca-Fe₂</i>	48
<i>Tabelle 6.15: Versuchsplan der Messreihe F</i>	48
<i>Tabelle 6.16: Messreihe G; Faktorenwahl M1-3(0) und M1-4(0); Aufschluss S-Ca-Cl</i>	49
<i>Tabelle 6.17: Messreihe H; Faktorenwahl M4-1(35) und M4-2(35); Aufschluss Na-N</i>	50
<i>Tabelle 6.18: Messreihe J; Faktorenwahl M5-1(35) und M5-2(35); Aufschluss S-N</i>	50
<i>Tabelle 6.19: Überblick über die Messungen der Reihen H und J</i>	51
<i>Tabelle 6.20: Messreihe K; Faktorenwahl M5-1,-3 und -4(35), Aufschluss S-N</i>	53
<i>Tabelle 6.21: Messreihe L; Faktorenwahl M1-5,-6 und -7(35) und M5-2(35), Aufschluss S-Ca-Cl</i>	53
<i>Tabelle 6.22: EDX-Stempelproben der Filtrerrückstände [Molprozent der Elemente incl. Error]</i>	54
<i>Tabelle 6.23: Messreihe A; Edukteinwaagen (in Milligramm)</i>	56
<i>Tabelle 6.24: Messreihe B; Edukteinwaagen (in Milligramm)</i>	57
<i>Tabelle 6.25: Berechnete Einwaagen für Synproportionierung der Ferrosilika mit Eisen(III)-Ionen</i>	58
<i>Tabelle 6.26: Messreihe C, D & E; Einwaagen im KWV</i>	58
<i>Tabelle 6.27: Messreihe C, D & E; Edukteinwaagen (in Milligramm)</i>	59
<i>Tabelle 6.28: Messreihe F; Edukteinwaagen (in Milligramm)</i>	60
<i>Tabelle 6.29: Messreihe F; Edukteinwaagen (Fortsetzung) (in Milligramm)</i>	61
<i>Tabelle 6.30: Messreihe G; Einwaagen (in Milligramm)</i>	62
<i>Tabelle 6.31: Messreihe H & J; Edukteinwaagen (in Milligramm)</i>	63
<i>Tabelle 6.32: Messreihe H & J; Edukteinwaagen (Fortsetzung) (in Milligramm)</i>	64
<i>Tabelle 6.33: Messreihe K & L; Edukteinwaagen (in Milligramm)</i>	65
<i>Tabelle 6.34: Messreihe H & J; Edukteinwaagen (Fortsetzung)(in Milligramm)</i>	66
<i>Tabelle 6.35: Messreihe M & N; Edukteinwaagen (in Milligramm)</i>	67
<i>Tabelle 6.36: Messreihe O; Edukteinwaagen (in Milligramm)</i>	68
<i>Tabelle 6.37: Messreihe A & B; Filterauswaagen (in Gramm)</i>	69
<i>Tabelle 6.38: Messreihe C,D & E; Filterauswaagen (in Gramm)</i>	70
<i>Tabelle 6.39: Messreihe G; Filterauswaagen (in Gramm)</i>	70
<i>Tabelle 6.40: Messreihe F; Filterauswaagen (in Gramm)</i>	71
<i>Tabelle 6.41: Messreihe H & J; Filterauswaagen (in Gramm)</i>	72
<i>Tabelle 6.42: Messreihe K & L; Filterauswaagen (in Gramm)</i>	73

Tabelle 6.43: Messreihe M & N; Filterauswaagen (in Gramm)	74
Tabelle 6.44: Messreihe O; Filterauswaagen (in Gramm)	74
Tabelle 6.45: Messreihe A & B; ICP-OES-Messungen.....	75
Tabelle 6.46: Messreihe C, D & E; ICP-OES-Messungen.....	76
Tabelle 6.47: Messreihe F; ICP-OES-Messungen.....	77
Tabelle 6.48: Messreihe F; ICP-OES-Messungen (Fortsetzung).....	78
Tabelle 6.49: Messreihe H & J; ICP-OES-Messungen	79
Tabelle 6.50: Messreihe K & L; ICP-OES-Messungen	80
Tabelle 6.51: Messreihe L & N; ICP-OES-Messungen.....	81

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Aufschlusses und der Analyse.....	13
Abbildung 3.1: Filtrerrückstände in Abh. von Edukteinwaagen (Massen als geschichtete Säulen)	19
Abbildung 3.2: ICP-OES-Werte bei Aerosil (Siliziumkonzentrationen SOLL & IST).....	21
Abbildung 3.3: ICP-OES-Werte bei Ferrosilizium6.5 (Siliziumkonzentrationen SOLL & IST)	23
Abbildung 3.4: ICP-OES-Werte bei Quarz (Siliziumkonzentrationen SOLL & IST).....	25
Abbildung 3.5: ICP-OES-Werte bei SBA-15 (Siliziumkonzentrationen SOLL & IST)	27
Abbildung 3.6: Ergebnisse der Proben, sortiert nach Materialart.....	29
Abbildung 3.7: Ergebnisse der Proben, sortiert nach Methodenvarianten	29
Abbildung 6.1: FROST–Diagramm von Eisen.....	45

Gleichungsverzeichnis

(Gl. 1)	Kondensation von Monokieselsäure	1
(Gl.2) (Gl.3)	Deprotonierung von Monokieselsäure	2
(Gl.4) (Gl.5)	Protonierung von Monokieselsäure	2
(Gl. 6) (Gl. 7)	Bildung von $H_2[SiF_6]$ aus SiF_4	3
(Gl. 8) (Gl. 9)	Bildung von SiF_4 aus CaF_2	3
(Gl. 10)	Bildung von $H_2[SiF_6]$ aus SiO_2	3
(Gl. 11) (Gl. 12)	Rückbildung von SiF_4 aus $H_2[SiF_6]$	4
(Gl. 13) (Gl. 14) (Gl. 15)	Mechanismen im Königswasser	5
(Gl. 16)	Königswasserwirkung auf Ferrosilizium	5
(Gl. 17)	Zerfall von $SiCl_4$ zu SiO_2	5
(Gl. 18)	Bildung von Na_2SiO_3 mit $NaOH$	6
(Gl. 19)	Bildung von Na_2SiO_3 mit Na_2CO_3	6
(Gl. 20)	Bildung von SiF_4 aus SiO_2	7
(Gl. 21)	Stabilisierung von $H_2[SiF_6]$	7
(Gl. 22)	Dissoziation von $H_2[SiF_6]$	9
(Gl. 23)	Bildung von $(NH_4)_2[SiF_6]$ (Der Thalenser Ansatz)	9
(Gl. 24)	Bildung von $Fe[SiF_6] \cdot 6H_2O$ aus Fe	16
(Gl. 25)	Bildung von $Fe[SiF_6] \cdot 6H_2O$ aus $FeSO_4 \cdot 7H_2O$	16
(Gl. 26)	Bildung von $Na_2[SiF_6]$ mit NH_4F	17
(Gl. 27)	Bildung von $(NH_4)_2[SiF_6]$ mit NH_4F	17
(Gl.28)	Synproportionierung von Eisen(III)–Ionen und Ferrosilizium	58

1 Einleitung und Theoretische Grundlagen

1.1 Sauerstoffverbindungen des Siliziums

Die Begriffe und Strukturen des **Siliziumdioxids**, der **Silikate** und **Kieselsäure(n)** sind aufs engste miteinander verschachtelt.

Silizium in **Siliziumdioxid** kristallisiert mit der Koordinationszahl 4, tritt jedoch auch amorph auf. Es ist hochmolekular und äußerst reaktionsträge¹ [1]. *Frisch-gefällt und wasserfrei* ist es *amorph* und wegen seiner Oberfläche reaktiver als *auskristallisiertes SiO₂*. Außerdem hat es bei Zimmertemperatur eine höhere Wasserlöslichkeit² und kann auch leichter in Carbonatlösungen oder Laugen aufgenommen werden [2]. Beim Stehenlassen oder Erhitzen wird es aber auch durch Kondensation höhermolekularer - die Alkalilöslichkeit nimmt dadurch wieder ab [3].

Silizium tendiert stark zu tetraedrischen, sauerstoffhaltige Ionen - den **(Mono)Silikaten SiO₄⁴⁻**. Die damit verbundene **Monokieselsäure** hat eine große Neigung zur Wasserabgabe - ein exothermer und intermolekularer Vorgang (Gl. 1), bei dem es zur (Si-O-Si)-Brückenbildung³ kommt [1]:



Mit wachsender Molekülgröße nimmt die Wasserlöslichkeit ab. Säuert man also eine Orthosilikat-Lösung an, bleibt die Lösung anfangs klar, um dann zu gelatinieren. Die Wasserabgabe erfolgt ungeordnet. Das Kettenwachstum erfolgt dementsprechend uneinheitlich in sämtliche Richtungen und ist nur schwer lenkbar - es sei denn, dass die OH-Gruppierung durch Metalläquivalente ersetzt werden. Die Metallsalze der Kieselsäuren (**Silikate**) sind deswegen mit KZ 4 zu Sauerstoff zu finden. Speziell die Alkalisalzlösungen der Silikate nennt man **Wasserglas** [2].

Säuert man diese Lösungen an, entsteht freie Kieselsäure. Und kondensiert Die dann aus, entsteht gelartiges SiO₂·aq mit **Silanolgruppen (Si-OH)** und durch Wasserstoffbrückenbindungen angeschlossenes Wasser. Dieses amorphe, wasserhaltige Siliziumdioxid wird **Kieselgel** (auch **Silicagel**) genannt - ein mikroporöses Pulvermaterial, das in Perlen - oder auch Granulatform erhältlich. Mit einer Oberfläche von 700m²/g wird es gern als Adsorptionsmittel für Trocknungen im Labor eingesetzt. Seine Reaktivität übersteigt die von wasserfreiem SiO₂ [4]. Aber auch hier werden mit der Zeit die Silanol - zu **Siloxangruppen (Si-O-Si)** kondensieren. Glüht man Kieselgel, entsteht entwässertes SiO₂.

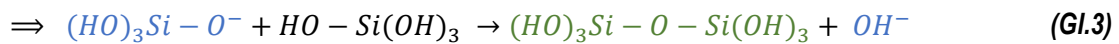
¹ $\Delta_f H = -911,6 \text{ kJ/mol}$

² **Amorph**: 2 mmol/L (vgl **Quarz**: 0,07 mmol/L)

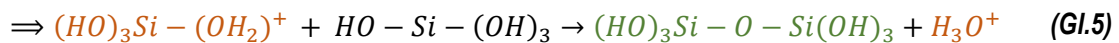
³ Der Grund: Silizium neigt (im Gegensatz zu Kohlenstoff) nicht zu $p_\pi-p_\pi$ -Doppelbindung.

Monokieselsäure liegt in neutraler Lösung undissoziiert vor. Sie kondensiert in Lösung bis zur max. Wasserlöslichkeit von amorphem SiO_2 (120 mg/L). Die Kondensationsgeschwindigkeit selbst steigt mit der Konzentration und der Temperatur und ist außerdem von der Acidität abhängig [1].

- Am geringsten die Geschwindigkeit bei **pH = 2**. Bei höherem oder geringerem Wert steigt sie wieder an.
- **Bei pH > 2** erfolgt zunächst eine **Deprotonierung** (Gl.2). Das entstandene *Trihydrogensilicat-Ion* reagiert dann mit einem benachbarten Kieselsäure-Molekül weiter. Es ersetzt dort eine komplette OH-Gruppierung (Gl.3). *Bei Raumtemperatur kann dieser Vorgang (je nach Konzentration) Stunde oder Tage dauern.*



- **Bei pH < 2** erfolgt hingegen zunächst eine **Protonierung** (Gl.4). Das gebildete Kation reagiert ebenfalls mit benachbarten Kieselsäuremolekül unter Abspaltung eines H_3O^+ - Ions (Gl.5). *Bei Raumtemperatur kann dieser Vorgang (je nach Konzentration) Minuten oder Sekunden dauern.*



1.2 Fluorverbindungen des Siliziums

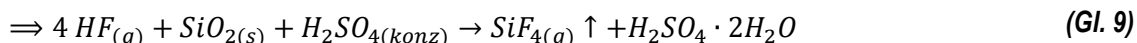
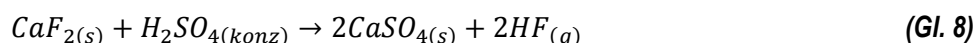
1.2.1 Siliziumtetrafluorid

Die Beständigkeit und Acidität der **Siliziumhalogenide** (SiX_4) nimmt allgemein innerhalb der 7. Hauptgruppe von Iod nach Fluor zu [3]. Die Affinität des Siliziums zu Sauerstoff lässt sie jedoch alle bei Wasserkontakt zu Kieselsäure und Halogenwasserstoff zerfallen.

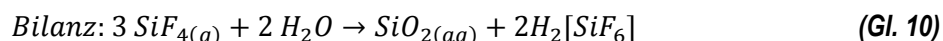
Siliziumtetrafluorid hat bei all dem eine Sonderstellung: Es kann bereits bei Zimmertemperatur gebildet werden. Außerdem ist SiF_4 eine Lewis-Säure und kann mit entsprechenden Donoren⁴ Addukte bilden, was ihm erlaubt, zu Hexahalognidosilizium(IV)-Komplexen weiter zu reagieren [2]. Als Gas bei Zimmertemperatur ist es farblos, stechend riechend und bildet einen dichten Nebel in feuchter Luft. So kommt es zur Hydrolyse und (unter günstigen Bedingungen) zur Reaktion mit einem Teil des bereits rückgebildeten Fluorwasserstoff zur Hexafluorokieselsäure (Gl. 6) (Gl. 7).



Im Labor kann SiF_4 gebildet werden, wenn Calciumfluorid schwefelsauer zersetzt wird (Gl. 8) (Gl. 9) und dabei im Kontakt mit Quarz steht. CaF_2 setzt dabei Fluorwasserstoff frei, welches das feste Siliziumdioxid halogeniert. Findet dies in trockener Umgebung statt, dann entweicht das Gas ungehindert. Beschleunigt wird dies durch die konzentrierte Schwefelsäure, die entstehendes Wasser entzieht (siehe (Gl. 8) (Gl. 9)) und somit die Rückreaktion unterbindet [1]:



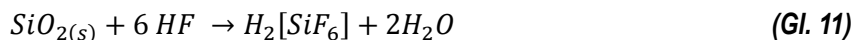
In wässriger Lösung wiederum würde natürlich durch den Wasserkontakt das gebildeten Halogenid wieder zu Siliziumdioxid reagieren. Allerdings entsteht es dann nicht quarzartig, sondern als gallertartige Kieselsäure und Flusssäure (siehe (Gl. 6) (Gl. 7)) Dabei fällt Hexafluorokieselsäure quasi als Nebenprodukt an (Gl. 10).



⁴ Fluoride, tertiären Aminen u.ä.

1.2.2 Hexafluorokieselsäure und ihre Salze

In wässriger Lösung dissoziiert Hexafluorokieselsäure recht gut (89,1 g in 100 mL), ohne dass Übermengen an HF freigesetzt werden. Sie ist allerdings nicht wasserfrei darstellbar.



- Beim **Eindampfen** oder Verdrängen aus ihren Salzen (z.B. durch Schwefelsäure) zerfällt sie sofort wieder (Gl. 12) in HF und SiF₄ [1].
 - Bei einer 13,3%igen Lösung entstehen die Zerfallsprodukte im Verhältnis 2:1.
 - Bei höherem Gehalt entsteht im Dampf mehr SiF₄ und die Lösung reichert sich mit HF an, was Glas ätzen könnte.
 - Bei niedrigerem Gehalt hydrolysiert SiF₄ bereits in der Lösung, wodurch sich dort SiO₂ anreichert und entsprechend mehr HF in die Dampfphase geht.

- Und ein versuchtes **Ausscheiden aus ihrer Lösung** durch Abkühlen führt nur zum Auskristallisieren eines *Dihydrat* - eines farblosen Oxoniumsalzes (bei 19°C) **(H₃O)₂[SiF₆]**.

Hexafluorokieselsäure ist stärker als Flusssäure - vergleichbar der Schwefelsäure⁵ [3]. Ihre Salze sind allgemein wasserlöslich und giftig⁶. Schwerlösliche Ausnahmen sind die Alkalisalze (außer Lithium) und die Bariumverbindung [5] [6] (siehe Tabelle 1.1)

Tabelle 1.1: Löslichkeiten einiger Hexafluorosilikate

Stoff	[g/100 mL]	[mmol/100 mL]	Stoff	[g/100 mL]	[mmol/ 100 mL]
K ₂ [SiF ₆]	0,177	0,8	Fe[SiF ₆] · 6H ₂ O	75,7	247,4
Na ₂ [SiF ₆]	0,762	4,1	Cu[SiF ₆]	81,6	396,8
Li ₂ [SiF ₆] · 2H ₂ O	73	380,2	Pb[SiF ₆]	222	635,6
Ca[SiF ₆]	0,518	2,8	Co[SiF ₆]	118	587,0
Ba[SiF ₆]	0,027	0,1	Mn[SiF ₆] · 6H ₂ O	140	458,9
Mg[SiF ₆]	30,8	185,1	(NH ₄) ₂ [SiF ₆]	18,6	104,4

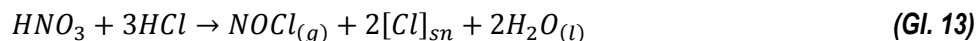
⁵ Bei einer Konzentration von 0,03 mol/L liegt der pH-Wert bei 1,6.

⁶ Bedauerlicherweise trifft dies besonders auf das Ammoniumsalz zu. In Form eines ungelösten, reinen Feststoffes ist er zwar nicht brennbar; seine Stäube gelten jedoch als tödlich. (Zerfallsprodukte: HF, SiF₄, NO_x)

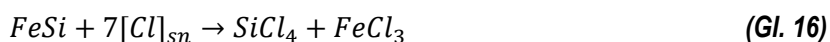
1.3 Klassische Aufschlussmethoden für Silizium

1.3.1 Die Ineffizienz des Königswassers

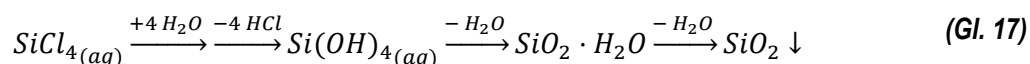
Im klassischen Kationentrennungsgang ist Königswasser eine der wichtigsten Aufschlussreagenzien. Dieses Säuregemisch ist für das aufzuschließende Material Lösungsmittel und Oxidationsmittel zugleich - enthält es doch Salpetersäure, Nitrosylchlorid und naszierendes Chlor:



Und Königswasser ist auch durchaus in der Lage, Silizium zu oxidieren [2]: Ein Ferrosilizium kann z.B. mit naszierendes Chlor (exotherm) reagieren, wodurch Siliziumtetrachlorid SiCl_4 entstehen würde:



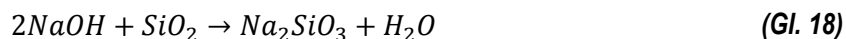
Allerdings lässt natürlich die Affinität des Siliziums zu Sauerstoff diese farblose Flüssigkeit sofort weiter reagieren: Sie hydrolysiert zunächst zur **Orthokieselsäure (H_4SiO_4)**. Diese kondensiert aus, so dass **Kieselgel** entsteht. Durch fortschreitende exotherme Abspaltung von Wasser kommt es dann zum Umbau sämtlicher Silanolgruppen (**Polyokieselsäure**), so dass ein Bodensatz aus **SiO_2** entsteht [4].



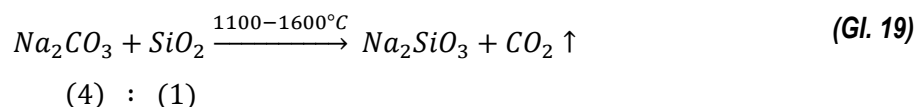
Silizium stellt also für den regulären Königswasseraufschluss ein Problem dar. Es kann nicht vollständig in Lösung gebracht werden.

1.3.2 Die Darstellung als Natriumsilikat

Siliziumdioxid ist formal das Anhydrid der Kieselsäure. Löslich ist es demzufolge in konzentrierter, heißer Natronlauge oder Sodalösung. Es kommt hierbei zur Salzbildung:



In ähnlicher Weise könnte man Siliziumdioxid auch mit Pottasche zum Schmelzen bringen. Das Freisetzen von CO_2 ist hier die Triebkraft zur Silikat-Bildung. [2] Dabei bestimmt das Mischungsverhältnis aus Pottasche und Quarz, wie viele Siloxanbrücken in der Schmelze (1600°C) gespalten werden und welche hoch- oder niedermolekulare Anionen (also Ortho- oder Metasilikate) entstehen.



Beide Methoden sind gangbar, jedoch auch problembehaftet:

- Beim **Auflösen in Lauge** ist der Erfolg stark von der Modifikation des SiO_2 abhängig. Außerdem nimmt er eine vergleichsweise große Menge Zeit in Anspruch, da die wässrige Alkalien selbst beim Kochen nur sehr langsam auf SiO_2 wirken. Und mit der Zeit setzt auch hier eine Kondensation („Alterung“) ein. Die Kieselsäure wird höher molekularer. Damit nimmt die Alkalilöslichkeit bei Stehenlassen wieder ab. [1]
- Das **Hydroxid- bzw. Carbonatschmelzen** der Siliziummaterialien ist im Gegensatz dazu leichter und effizienter. Allerdings erfordern Tiegelschmelzen eine entsprechende technische Ausrüstung im Labor. Und außerdem müssen die entstehenden Schmelzen nach dem Auskühlen weiterführend nasschemisch behandelt werden [2].

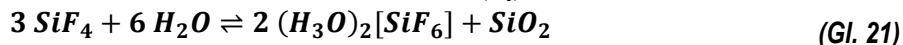
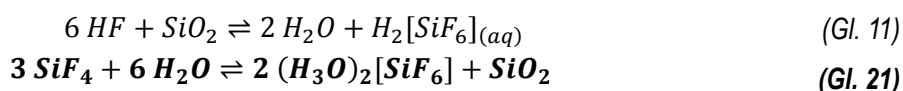
1.3.3 Der modifizierte Königswasseraufschluss mit Flusssäure

Flusssäure ist bekanntlich die einzige Säure, die Siliziumdioxid auflösen kann. Siliziumhaltige Verbindungen werden dementsprechend meistens mit einer Kombination aus Salpetersäure und Flusssäure (vergleichbar dem Königswasser) aufgelöst. Siliziumdioxid wird dabei in *Siliziumtetrafluorid* umgewandelt.



Dieser Aufschluss ist der effektivste aller Drei; er kann (bezüglich Siliziumdioxid) rückstandslos verlaufen. Aber auch hier kann es methodisch zu Komplikationen kommen: Das entstehende, gasförmige SiF₄ kann unter Wärmezufuhr bei seiner Entstehung aus der Flüssigkeit ausgetrieben werden. Durch diesen ungewollten Verlust kann bei einer anschließenden quantitativen Bestimmung der Siliziumwert in Lösung geringer als erwartbar erscheinen.

Das Ausgasen kann jedoch weitestgehend unterbunden werden, wenn SiF₄ in Lösung zur metastabilen, löslichen **Hexafluorokieselsäure** weiterregieren kann [3].



Die Stabilität des Flusssäureaufschlusses und seine Präzision erfordert also vom Anwender bedauerlicherweise das Arbeiten mit einem relativen Übermaß an Flusssäure. Und außerdem muss genau auf die Dosierung⁷ von aktivierender Wärme geachtet werden, um den Mechanismus vollständig und nicht in ungewollter Richtung ablaufen zu lassen.

⁷ Dauer, Temperaturbildung

1.4 Die rechtliche Legitimation der methodischen Neuausrichtung

Fluorwasserstoff (ob als Gas oder in gelöster Form) ist für die menschliche Physiologie in höchstem Maße gefährlich. Laut **GESTIS - Stoffdatenbank** [6] ist Flusssäure

- ein starkes Kontaktgift mit hoher Lipidlöslichkeit und Hautresorbierbarkeit
- Knochen schädigend (ggf. sind nur noch Amputationen lebensrettend)
- stark ätzend in seiner Wirkung
- Stoffwechsel- und enzymhemmend
- schädigend für das Nervensystem

Es sollte also der manuelle Einsatz und sogar der bloße menschliche Kontakt mit Fluorwasserstoff aus humanmedizinischen Gründen unbedingt vermieden werden!

Und die **Gefahrenstoffverordnung** (GefStoffV) [7] fordert

- nach § 8 Abs. 1 Nr. 6 die mengenmäßige Minimierung jedes eingesetzten Gefahrenstoffes an Arbeitsplätzen
- nach § 8 Abs. 1 Nr. 7 eine Weiterentwicklung jedes Verfahrens und Arbeitsprozesses mit Gefahrstoffeinsatz in Hinblick auf dessen Minimierung
- nach § 9 Abs. 2 Nr. 1 für jeden Gefahrenstoff (wenn möglich) dessen Vermeidung bzw. Ersatz im Arbeitsprozess durch einen Stoff mit geringerem Gefahrenpotential

Auch das **Bundesimmissionsschutzgesetz** (BImSchG) [8] fordert Das in allgemeiner Form in § 1 Abs. 1 und 2 von allen *genehmigungsbedürftiger Anlagen* (also auch Laboren).

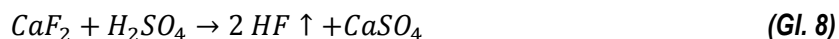
Somit ist jeder Betreiber eines nasschemischen Labors aufgerufen, eine potenziell gefährdende Methode durch eine andere zu ersetzen, wenn diese Alternative existiert und sie im Hinblick auf eingesetzte Edukte und entstehende Produkte ein geringeres Gefahrenpotential für die Allgemeinheit birgt.

Bezüglich Siliziumanalysen ist also die Erforschung und (bei erwiesener Robustheit) die spätere Anwendung einer neuen, flusssäure-freien Methode juristisch erwünscht.

1.5 Der *In-situ*-Ansatz der ‚Thalenser‘ Methode

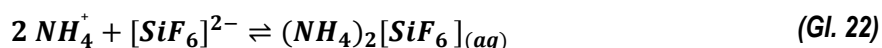
Grundsätzlich wird auch durch die neue Methode die Bildung eines gutlöslichen Endproduktes im sauren Milieu (also ein **Hexafluorosilikat**) angestrebt. Für die Bildung des Zwischenproduktes SiF_4 aus SiO_2 wird lediglich angenommen, dass Fluoridionen in Lösung zwar notwendig, deren konkrete Herkunft aber nahezu unbedeutend ist. Somit kann der manuelle, direkte Einsatz des Gefahrenstoffes Flusssäure umgangen werden. Dieser entstünde nur noch formal in einer Nebenreaktion, um dann punktgenau weiter zu reagieren und somit niemals aus dem Reaktionsraum auszutreten.

Calciumfluorid ist ein potenzieller Spender von Fluoridionen. Dieser Stoff stellt im unmittelbaren Kontakt keine nennenswerte Gefahr⁸ für den Anwender dar. Er kann an Luft durch Schwefelsäure zersetzt werden, wobei Fluorwasserstoff entsteht. Diese Reaktion hat durch die Bildung des leichtflüchtigen Gases HF eine hohe Triebkraft.



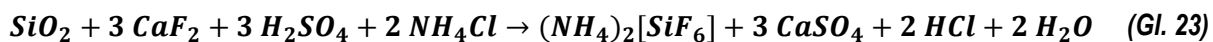
(Gl. 9)

Allerdings hat Calciumfluorid eine sehr geringe Wasserlöslichkeit. Diese steigt jedoch in Gegenwart von Ammoniumionen. Und deren Vorabpräsenz in Lösung würde außerdem die später entstehende $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ über eine Salzbildungsreaktion zusätzlich stabilisieren.



Mit Blick auf Handhabbarkeit und geringes Gefahrenpotential ist hier **Ammoniumchlorid** der bevorzugte Reaktionspartner.

Die angedachte Gesamtreaktion dieser Methode lautete demgemäß:



⁸ Keine GHS – Kennzeichnung erforderlich

2 Experimentelles Vorgehen

2.1 Verwendete Reagenzien und Ausgangsstoffe

Als Lösungsmittel kamen konzentrierte **HCl**, **HNO₃** und **H₂SO₄** zum Einsatz. Alle drei Flüssigkeiten wurden von der Firma *Merck* hergestellt. Gleiches gilt für die verwendeten Salze **NH₄Cl**, **NH₄F**, **CaF₂** und **FeSO₄·7H₂O**. **FeCl₃** ist ein Produkte der ABCR GmbH. Die **NaOH** - Pellets wurden von der Firma Roth hergestellt. Die H- und P-Sätze aller Edukte [6] sind in Tabelle 2.1 aufgeführt.

Als Ausgangsmaterialien wurden **Quarz-Pulver**, das Nanomaterial **SBA-15**, Pyrogene Kieselsäure (**Aerosil200™**) und vier verschiedene **Ferrosilizium - Pulver** verwendet. Ein weiterer Hilfsstoff war sog. **Carbonyleisenpulver** (FeC-99.7). Dabei wurden **Quarz** und **SBA-15** von der *Hochschule Merseburg (AK Prof. Kaluđerović)* zur Verfügung gestellt. Bei **FeSi15**, **FeSi30** und **FeSi45** handelt es sich um Produkte der *Mineralmühle Leun* (bezogen von der Tochterfirma *PMCtec GmbH* in Thale). **FeSi6.5**, **FeC - Pulver** und **Aerosil200** waren ebenfalls Materialproben aus Thale; als Hersteller sind hier jedoch die *JiangXi Yuean Superfine Metal Co.;Ltd.* in *Ganzhou, China*, die *Yuelong GmbH* aus *Frankfurt am Main* und die *Firma Evonik* in Essen zu listen.

Das Ausgangsmaterial **Quarz** wird als Massenprodukt hauptsächlich in Mehl-, Kies oder Sandform für Glas- und Keramikherstellung genutzt [1]. Verwendet wird es aber auch als Scheuer-, Schleif- und Poliermitteln. Wegen des piezoelektrischen Effekts spielt es auch eine tragende Rolle in der Hochfrequenz- und Ultraschalltechnik. Es wird normalerweise künstlich im Hydrothermalverfahren durch Umkristallisieren von natürlichem Quarzgestein im Druck-Autoklaven hergestellt.

Ferrosilika (FeSi) sind Produkte der Eisenmetallurgie [9]. Diese Vorlegierungen dienen der Herstellung von Stählen und Gusseisen. Silizium ist dabei wegen seiner Affinität zu Sauerstoff ein Desoxidationsmittel für Stähle [10]. Je höher der Siliziumgehalt im FeSi ist, desto niedriger sind Schmelzpunkt und Dichte der Legierung. Ferrosilizium bis ca. 15 Gew% Si wird im Hochofen aus Eisenerz und Quarz hergestellt. Höhere Gehälter benötigen einen Elektroniederschachtofen, in dem Quarz, Stahlschrott und Koks bzw. Holzkohle in Kontakt gebracht werden [2]. Als Pulver gewinnt man FeSi dann durch Hochdruckverdüsung der heißen Schmelzen mittels Wasserstrahl oder Inertgas.

Aerosil200 ist ebenfalls ein Stoff, der vorrangig in der Metallurgie - speziell der Pulvermetallurgie und Sintertechnik - eingesetzt wird [4]. Diese pyrogene Kieselsäure wird hergestellt, indem verdampftes SiCl₄ in einer Knallgasflamme zu synthetischem, amorphem SiO₂ hydrolysiert. Als Additiv (mit einem Gehalt von 99% SiO₂) steuert dieser Stoff die Dickflüssigkeit und das Fließverhalten (Rheologie) eines Gemisches. Seine Oberfläche ist von OH-Gruppen bedeckt. Durch mechanisches Rühren kann man

aufgebaute H-Brücken kurzzeitig brechen (und somit z.B. Lacken leichter verstreichen), die dann später bei fehlender Krafteinwirkung wieder entstehen und verfestigen.

SBA-15 gehört zu den mesoporösen Nanopartikeln auf Siliziumdioxid-Basis [11]. Hergestellt und verwendet wird er hauptsächlich für die Medizin. Seine innere Oberfläche ist modifizierbar, da die dortigen Silanolgruppen durch Organoalkoxysilane funktionalisiert und SBA-15 somit Trägerstoff für Arzneimittel verschiedenster Art werden kann.

Tabelle 2.1: H- & P-Sätze der verwendeten Stoffe

Stoff		Molare Masse [g/mol]	H- und P-Sätze
Quarz	<i>angenommen 46,75 Gew% Si</i>	60,09	n.g.
SBA-15			
Aerosil200			
FeSi 6.5	<u>6,45 Gew% Si</u>	n.g.	n.g.
HCl (konz.), p.A.		36,46	H290-H314-H335 P260-P280,P303+P361+P353, P304+P340+P310 P305+P351+P338
HNO₃ (konz.), p.A.		63,02	H272-H290-H314-H330, EUH071 P301+P330+P331
CaF₂, p.A.		78,10	n.g.
NH₄Cl, p.A.		53,49	H302-H319 P305+P351+P338
H₂SO₄, p.A.		98,08	H290-H314 P280-P301+P330+P331-P305+P351+P338-P308+P310
NH₄F, p.A.		37,04	H301+H311+H331 P280-P302+P352-P304+P340-P308+P310
NaOH-Pellets, p.A.		40,00	H290-H314 P280, P301+P330+P331, P305+P351+P338, P308+P310
FeSO₄·7H₂O, p.A.		277,90	H302-H319-H315 P305+P351+P338
FeCl₃, p.A.		162,2	H290-H302-H315-H318 P280-P305+351+338
Fe-C (99,7% Eisen-Anteil)		n.g.	n.g.

2.2 Verwendete Arbeitsgeräte

Für die Wägungen wurde eine **Analysenwaage** von *Satorius* benutzt (Anzeigengenauigkeit: $\pm 0,1$ mg). Edukteinwaagen geschahen auf gläsernen Wägeschiffchen; dosiert wurde mit metallischen Spateln. Die Filterpapiere (feucht oder trocken, mit oder auch ohne Rückstand) wurde dabei auf Petrischalen gelagert, die damit als Wägeschälchen dienten.

Die **Reaktionsgefäße** des Hauptaufschlusses waren meist 100 mL Maßkolben aus Polypropylen. Für höhere Maßvolumina bis 500 mL wurden im Hauptaufschluss ungebrauchte Getränke-Shaker mit grober Skalierung genutzt. Der Königswasservoraufschluss (Abk.: KWV) wurde in 500 mL Maßkolben aus Glas durchgeführt.

Erwärmt wurden die Reaktionsgefäße auf einer **Heizplatte** (bis 350). Die Kunststoffgefäße wurden dabei im magnet-gerührten Wasserbad temperiert - die Temperatur mittels Quecksilberthermometer überwacht.

Die Filtrate aus dem Reaktionsgefäß wurde in Reagenzgläschen mit Schraubverschluss gelagert und schließlich mittels **ICP-OES**⁹ und interner Geräte-Software ausgewertet.

Eine ausführliche Geräteliste ist in Tabelle 2.2 zu finden.

Tabelle 2.2: Verwendete Gerätschaften für die Experimente

Bezeichnung	Funktion / Verwendung
Spatel (Metall)	Wägung
Wägeschiffchen (Glas)	Wägung
Maßkolben, 100 mL (Polypropylen)	Reaktionsgefäß
Getränke – Shaker (Polypropylen)	Reaktionsgefäß, Filtratgefäß
Rundfilter, Faltenfilter (Zellstoff)	Filtration
Filtriergestell (Holz)	Filtration
Petrischalen (Glas)	Wägeschälchen
Trichter (Kunststoff)	Filtration
Probengläser mit Schraubverschluss (Kunststoff)	Filtrat-Gefäß
Weithalskolben (Glas)	Reaktionsgefäß
Maßkolben, 500 mL (Glas)	Reaktionsgefäß
Analysenwaage (<i>Satorius R 220D</i>)	Wägung
Heizplatten mit Magnetrührwerk (<i>Heidolph MR 3001</i>)	Temperierung
Rührfische (Metall, Keramik)	Temperierung
Wasserbäder (Glas)	Temperierung
Stativmaterial (Metall, Kunststoff)	Temperierung, Befestigung
Quecksilberthermometer (über 200°C)	Temperierung
Trocknungsschrank	Trocknung
ICP-OES (<i>PE Optima 7000 DV</i>), Software: <i>Winlab 32</i>	Konzentrationsmessung Silizium
Probensampler (Kunststoff)	Gruppierung der Reagenzgläschen
Siliziumstandard für ICP-OES (c = 1000 mg/L) (<i>Firma Fluka</i>)	Herstellung von Kal.-Standards

⁹ Abkürzung für: *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*

2.3 Methodisches Vorgehen des Aufschlusses

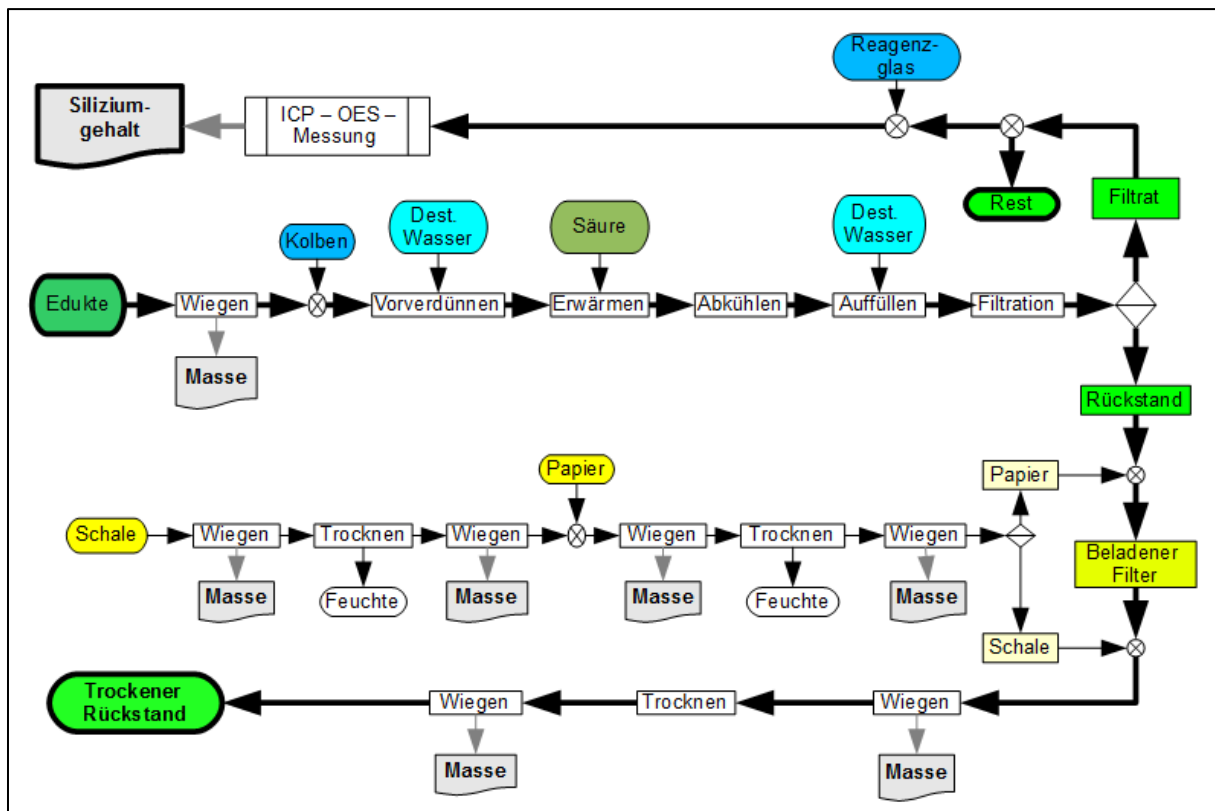


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Aufschlusses und der Analyse

Mit der Abbildung 2.1 soll in Form eines Flowcharts das prinzipielle Vorgehen des Thalenser Aufschlusses am Beispiel der Probe **150 L** erläutert werden.

- Mittels Analysenwaage wurden die pulvrigen Edukte auf dem Wägeschiffchen eingewogen: **35,40 mg Aerosil** als Ausgangsmaterial, **274,94 mg Flussspat** als Fluorid-Quelle, **374,41 mg Ammoniumchlorid** als Zusatzstoff. Die Einwaagen wurden protokolliert (siehe Tabelle 6.33), in den Maßkolben (PP) eingefüllt und das Gemisch mit etwa 75 – 80 mL destillierten Wassers vorverdünnt.
- Nach Zusatz von **1035 μL halbverdünnter Schwefelsäure**¹⁰ taucht man den Kolben in ein Wasserbad von etwa 80 und temperierte das Gemisch unverschlossen ca. 25 Minuten lang. Parallel dazu bestimmte man etappenweise die Trockenmasse von Filterpapier und Unterlage (Petrischale). Diese und die damit verbundenen weiteren Wägungen protokollierte man ebenfalls (Tabelle 6.42).
- **Das verschlossen-abgekühlte Gemisch** wurde bei Zimmertemperatur auf 100 mL aufgefüllt. Mit dieser Maßlösung wurden Filter, Trichter und ICP-OES-Probengläschen vorgespült und anschließend befüllt. Der Kolbeninhalt wurde schlussendlich vollständig durch den Filter gegossen, so dass der gesamte Rückstand im Filter landen konnte. Kolben und Filterkuchen wusch man außerdem mit destillierten Wasser nach.

¹⁰ 80 g halbverdünnte Säure ($\rho_{48} = 1,38 \text{ g/mL}$) ergaben sich aus 21,8 mL konz. H_2SO_4 ($\rho_{96} = 1,835 \text{ g/mL}$), die in 40,12 mL Wasser ($\rho = 0,997 \text{ g/mL}$) gelöst wurden.

- Das befüllte **Probengläschen** wurden auf dem Probensamplern der ICP-OES platziert, gemessen und mit WINLAB 32 ausgewertet. **Das überschüssige Filtrat**, die Spülflüssigkeit und die verbliebenen Probenreste aus dem Reagenzglas wurden nach der Messung gemeinsam in Kunststoffkanistern gesammelt und zur gesonderten Entsorgung gegeben.
- Der **Filter mitsamt gewaschenem Rückstand** wurde bis zur Massenkonzanz im Trockenschrank bei ca. 80 °C vom überschüssigem Wasser befreit. Da man bei dieser protokollierten, ofentrockenen Restmasse annehmen durfte, dass es sich um nicht-umgesetzte Edukte handelte, wurde diese Masse prozentual als Relativwert zur Eduktgesamteinwaage der Probe in Tabelle 3.2 (bzw. Tabelle 6.42) angegeben, um einen weiterführenden Eindruck vom Umsatz (Erfolg)¹¹ des Aufschlusses zu bekommen.
- Die **ICP-OES-Messung** selbst erfolgte gegen eine vorher aufgenommene Kalibrationskurve - eine Drei-Punkt-Kalibration mit saurem Silizium-Standard in proben-adäquater Matrixlösung (siehe Tabelle 6.7).
- Gemessen wurde auf zwei vorgewählten Emissionslinien des Siliziums: 212,4 & 251,6 nm (siehe Tabelle 6.50). Aus beiden Konzentrationsmesswerten wurde ein Mittelwert gebildet. Diesem Ist-Wert (konkret: 114,25 mg/L) wurde in der Tabelle der theoretische Maximalwert (Sollwert) gegenübergestellt, der sich gemäß des Siliziumgehalt des eingewogenen Aerosils in der Filtratlösung hätte wiederfinden lassen müssen (hier: 165,50 mg/L).
- Beide Werte wurden zwecks Anschaulichkeit auf gelöste Stoffmengen in 0,1 L zurückgerechnet und in der Übersicht in Tabelle 3.2 aufgeführt (also 0,407 und 0,589 mmol/ 0,1 L). Zusätzlich ist der Ist-Wert als prozentuales Äquivalent des Soll-Wertes angegeben. Ebenso sind in der Tabelle 3.2 alle Edukte mit ihren Stoffmengen und ihrem Stoffmengenverhältnis zu Aerosil (bzw. Siliziumdioxid) aufgeführt.

¹¹ Es waren - abzüglich des Eigengewichts von Filter und Schale - 185 mg Rückstand ausgemessen worden. Bei einer Eduktgesamteinwaage von 1370,3 mg (Tabelle 6.33) entspräche das etwa 13,5 Gew%. Zum Vergleich heranzuziehen sind 22,6 Gew%, die SiO₂ und CaF₂ als schwerlösliche Edukte in diesem Gemisch ausgemacht hatten. Damit kann man mutmaßen, dass fast 60 % dieser Eduktgruppe ungelöst geblieben sind.

2.4 Wandel der Methodik und Probengruppierung

Das Anliegen der vorliegenden Masterthesis hat sich im Laufe der Experimente gewandelt. Ursprünglich sollte der Thalenser Ansatz, der zunächst universell auf Siliziumdioxid in jedweder Modifikation anwendbar schien, lediglich in seinen bekannten Parametern optimiert werden, so dass er schlussendlich als *standard operating procedure* in der Anwender-Literatur hätte erscheinen können. Entsprechend wurde der Fokus anfangs auf effiziente Versuchsplanung und die Kenngrößen der Methodvalidierung und Optimierung gelegt [12]. Es hat sich jedoch schon nach einigen Messreihen gezeigt, dass der Aufschluss mit seinen gewählten Parametereinstellungen offensichtlich nur auf einen sehr kleinen Kreis an Ausgangsmaterialien anwendbar ist. Somit musste schlussendlich der Schritt aus der *Chemometrie* zurück in die Grundlagenforschung gemacht werden: Es musste der *Reaktionsmechanismus als solcher* näher geklärt werden. Dabei wurden der vormals angedachte Reaktionspfad immer wieder verlassen, die Parameter komplett neu gewählt oder ergänzt.

Die Proben wurden mit einer **fortlaufenden Nummer** versehen. Jede Nummer stand dabei für eine konkrete Versuchsparameterwahl (also: *Art und Menge der Edukte, Art der Erwärmung, Erwärmungstemperatur, mit oder ohne Voraufschluss*).

Der nachgestellten Buchstaben jeder Probe (z.B. *150 L*) ordnet die Probe zusätzlich einer Messreihe zu. **Messreihen** waren Gruppierungen, die entweder Proben gleichen Ausgangsmaterials und/oder gleicher Aufschlussmethodik kennzeichnen sollten.

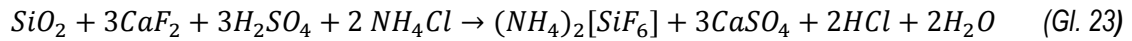
Meist wurden 10-40 Proben aufgeschlossen und ihre Filtrate in Reagenzglaschen gesammelt, bis alle aktuell zu testenden Parametervarianten durch mindestens eine Probe vertreten waren und damit **die Inbetriebnahmen und Nutzungen der ICP-OES** verhältnismäßig blieben. So konnten schlussendlich über 140 Messungen auf sieben Messtage konzentriert werden.

Nach jedem Messtag erfolgt eine ausführliche Zwischenauswertung der Ergebnisse und eine ebenso ausführliche Planung der nächsten Messreihe (meist gekennzeichnet mit einem neuem Buchstaben und neuer Parameterwahl).

Bemerkung: Eine ausführlichere Historie der Methodenentwicklung ist im Anhang 6.1 nachzulesen.

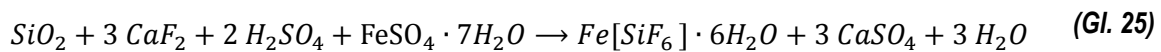
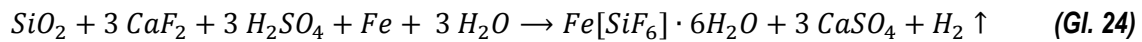
2.5 Die Methodenkennzeichnung

Im Kapitel 3 werden die Probennummern nicht nur nach Ausgangsmaterialien, sondern auch nach Aufschlussmethoden gruppiert. Diese Methoden sind mit Buchstabenkennungen versehen, die die unterschiedlichen Aufschlüsse verkürzt kenntlich machen sollen.

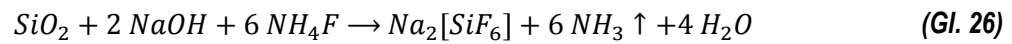


- Dass der Thalenser Aufschluss am besten an *Silizium der Oxidationsstufe +IV* versucht werden sollte, stand von Anfang an fest. Somit mussten Ausgangsstoffe *mit elementarem Silizium* - wie etwa Ferrosilizium - vorab *zu SiO₂ oxidiert* werden. Erfahrungsgemäß geschieht Dieses am besten mittels eines **Voraufschlusses mit Königswasser**. *Die Kennzeichnung für diese Vorbehandlung in der Methode ist ein linkständiges ‚v‘.*

Ab Messreihe C lag dann die Vermutung nah, dass statt des Ammonium- das Eisensalz der Hexafluorokieselsäure in Lösung gebildet worden sein könnte - dass sogar der Erfolg bzw. Misserfolg des Aufschlusses vom Gehalt eingeschlossenen Eisens in der aufzulösende Siliziumdioxid - Struktur abhängig sein könnte. Entsprechend wurde immer wieder versucht, Siliziumdioxid zur Sorption von Eisen anzuregen - entweder während seiner Entstehung im Voraufschluss oder während seiner angestrebten Zersetzung im Hauptaufschluss.



- War also **Eisen** in Oxidationsstufe 0, +II oder +III **im Voraufschluss** zugesetzt worden, dann wird die erste Kennung ergänzt: ‚v0‘ oder ‚v2‘ oder ‚v3‘.
- Wurde **Eisen** wiederum als zweiter Zusatzstoff **im Hauptaufschluss** zugefügt, dann erscheint rechtsständig entsprechend ein ‚Fe0‘ oder ‚Fe2‘ oder ‚Fe3‘.
- Die meisten Proben wurden im Hauptaufschluss sauer behandelt. Dieses saure Milieu ist maßgeblich dem **Schwefelsäurezusatz** zuzuschreiben. Einige wenige Proben waren jedoch alternativ mit **Natronlauge** behandelt worden. *Die Kennungen sind ‚S‘ bzw. ‚Na‘.*



- Der wohl alles entscheidende Faktor ist die genutzte **Fluoridionen-Quelle im Hauptaufschluss**. Dabei handelte es sich entweder um CaF_2 oder NH_4F (*Kennzeichnungen: ,Ca‘ oder ,N‘*).
- Für das Auflösen von Flussspat und das Bilden eines löslichen Hexafluorosilikats war von Anfang an der Zusatz von NH_4Cl geplant. (*Kennzeichnung ,Cl‘*).

Als Beispiele seien hier die Ferrosilizium-Proben **55D** und **134 H** aus Tabelle 3.3 angeführt.

Tabelle 2.3: Beispiele für Methodenkennung

Probe 55 D Material: FeSi6.5 Kennung: v-S-Ca-Fe2	Probe 133 H Material: FeSi6.5 Kennung: Na-N
<ul style="list-style-type: none"> • Diese Probe ist die 55. Parametereinstellung, die erdacht wurde. Sie gehört der Probenreihe D an. • Es fand ein Voraufschluss statt (dort kein weiterer Eisenzusatz) • Der Hauptaufschluss war schwefelsauer. • Calciumfluorid war der Fluorid-Donor. • (Es wurde kein NH_4Cl verwendet.) • Es wurde ein Eisen(II)-Salz im Hauptaufschluss zugesetzt. 	<ul style="list-style-type: none"> • Diese Probe ist die 133. Parametereinstellung, die erdacht wurde. Sie gehört der Probenreihe H an. • Es fand kein Voraufschluss statt. • Der Aufschluss geschah in Natronlauge. • NH_4F war der Fluorid-Donor. • (Es wurde kein NH_4Cl verwendet.) • Im Hauptaufschluss wurde keine zusätzlicheisen beigefügt.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Vorversuche zur Löslichkeit von Calciumfluorid

In den Filtrerrückständen¹² konnte immer wieder Calcium und Fluor in hohen Molprozenten gefunden¹³ werden. Und die Werte von Tabelle 3.1 der Löslichkeitsversuche von Calciumfluorid zeigen, dass der Rückstand bei den gewählten Parametereinstellungen auch ohne Siliziumdioxid in Lösung nie ganz verschwindet.

In Abbildung 3.1 sind die Zusammensetzungen der Probeneinwaagen aus Tabelle 3.1 zusätzlich als geschichtete Säulen dargestellt. Die in 100 mL gelösten Massen sind in Milligramm auf der Primärachse grob abzulesen. Die Sekundärachse gehört zu den Kolben-/Filtrerrückständen, die als Linie dargestellt sind. Ihre Werte sind prozentual in Relation zur Edukt-Gesamteinwaage abgetragen.

Die Löslichkeiten von $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ca}[\text{SiF}_6]$ liegen bei 1,48 und 2,48 mmol / 100 mL, die von CaF_2 bei 0,0205 mmol / 100 mL - ein Unterschied um zwei Zehnerpotenzen.

Damit dürfte der Rückstand auf ungelöstes Calciumfluorid zurückzuführen sein. Besonders zuträglich für die Löslichkeit bzw. das Verringern des Kolbenrückstandes ist ein relativer Überschuss an Ammoniumionen.

Entscheidend für die Reduktion von Rückstand ist also nicht so sehr die Säure (Gipsbildung), sondern vielmehr die Verbesserung der Löslichkeit von Calciumfluorid durch eine erhöhte Menge Ammoniumchlorid; der Rückstandsunterschied zwischen Probe **106 G** und **109 G** kann dies sehr gut demonstrieren.

¹² Siehe Anhang: Tabelle 6.30 und Tabelle 6.39

¹³ Diese qualitativen Nachweise wurden mit Hilfe einer EDX durchgeführt. Diese Befunde werden hier nur erwähnt, jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht weiterführend diskutiert.

Tabelle 3.1: Edukteinwaagen für Löslichkeitsversuche

Proben-Nr.	Eduktmassen [mg/0,1 L]			Eduktmengen [mmol/0,1 L]			Kenndaten des Hauptaufschlusses		
	H ₂ SO ₄	CaF ₂	NH ₄ Cl	H ₂ SO ₄	CaF ₂	NH ₄ Cl	Erwärmung Temp. [°C] [°C]	Art*	Filterrück- stand [Gew%]**
115 G	114,60	206,8	31,5	1,168	2,648	0,589	80	I	45,7
107 G	114,60	274,1	110,2	1,168	3,509	2,061	55	I	43,4
108 G	171,56	270,5	109,6	1,749	3,464	2,049	55	I	39,2
109 G	171,56	201,9	32,8	1,749	2,585	0,614	55	I	36,1
106 G	114,60	203,8	111,3	1,168	2,609	2,082	55	I	32,7
116 G	171,56	272,8	190,6	1,749	3,493	3,564	80	I	32,4
110 G	114,60	135,6	31,6	1,168	1,736	0,592	55	I	31,3
112 G	171,56	206,7	188,9	1,749	2,647	3,531	55	I	27,5
114 G	114,60	137,9	110,9	1,168	1,765	2,074	80	I	23,6
111 G	171,56	136,4	112,3	1,749	1,747	2,099	55	I	19,8
113 G	171,56	136,2	193,2	1,749	1,744	3,612	55	I	12,8

* I: Alle Pulver verdünnen auf 50 mL → 10 Min. Erwärmen → Zugabe Säure (Base) → 10 Min. Erwärmen → Auffüllen nach Abkühlung
 II: Alle Pulver verdünnen auf 70 mL → 10 Min. Erwärmen → Zugabe Säure (Base) → kein Erwärmen → Auffüllen nach Abkühlung
 III: Alle Pulver verdünnt auf 70 mL → Zugabe Säure (Base) → 25 Min. gemeinsames Erwärmen → Auffüllen nach Abkühlung
 *** Rückstand relativ zur Summe aller Edukteinwaagen

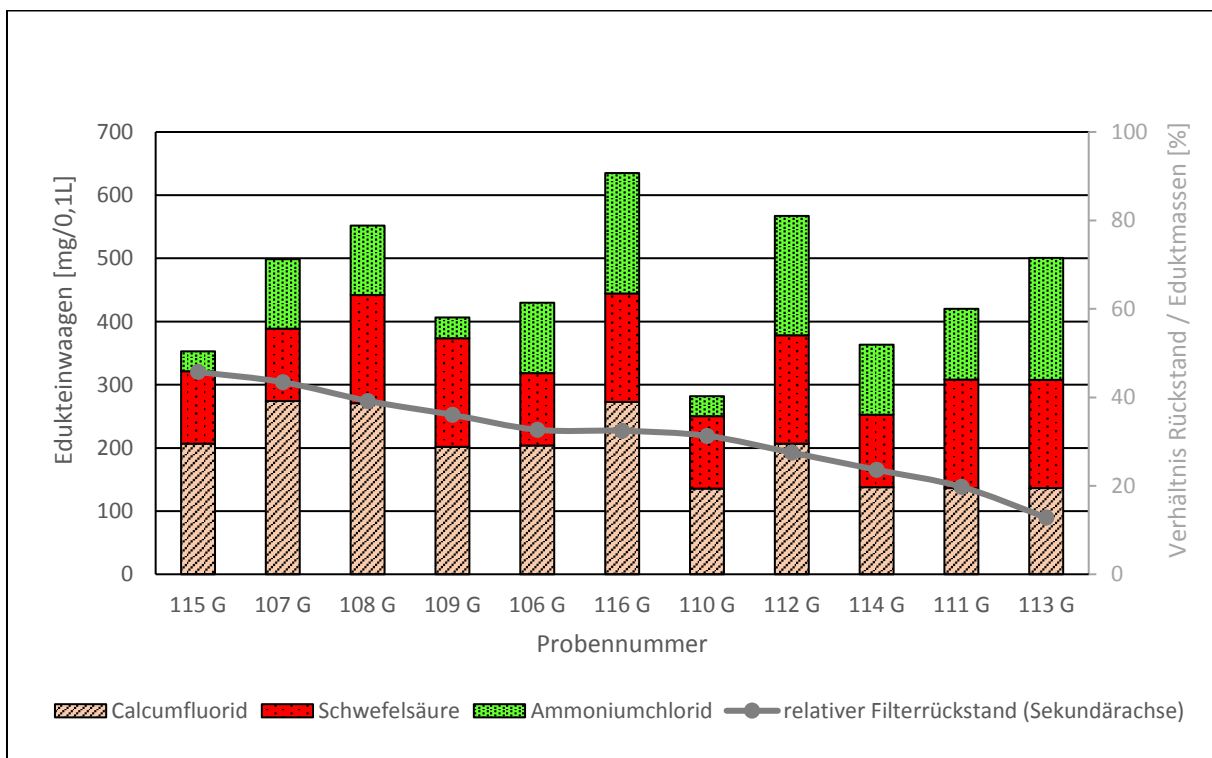


Abbildung 3.1: Filterrückstände in Abh. von Edukteinwaagen (Massen als geschichtete Säulen)

3.2 Aufschlüsse von Aerosil 200

Pyrogene Kieselsäure (Aerosil200™) wurde schwefelsauer sowohl mit Calciumfluorid als auch mit Ammoniumfluorid aufgeschlossen (*Kennung: S-Ca-Cl & S-N*). Ein dritter Aufschluss mit Ammoniumfluorid erfolgte im basischen Milieu (*Na-N*). Die wichtigsten Kennwerte sind in Tabelle 3.2 gelistet.¹⁴

Abbildung 3.2 stellt die in Tabelle 3.2 aufgeführten äquivalente Stoffmengen Silizium aus Aerosil zusammen mit dem wiedergefundenen Wert in der jeweiligen Probenlösung als Balkenpaar gemeinsam graphisch dar.

Man erkennt bei der Probengruppierung *S-N* (*Diagrammmitte*), dass scheinbar besonders die entfallene Hürde des Auflöses von Flusspat¹⁵ für besonders gute Ergebnisse bezüglich der Siliziumwiederfindung¹⁶ gesorgt hat.

Für die rückstandsbehafteten Aufschlüsse *S-Ca-Cl* (*rechts im Diagramm*) muss erwähnt werden, dass bedauerlicherweise ausgerechnet hier alle spät angesetzten Proben¹⁷ aus Zeit- und Kostengründen nicht mehr in der ICP-OES vermessen werden, obwohl gerade Aerosil grundsätzlich am besten für den ‚Thalenser‘ - Aufschluss zugänglich ist. Und ein Vergleich der Probe *142 ff* und *150 L* zeigt nochmals, dass zum einen die Menge Ammoniumchlorid entscheidend ist, um Flusspat in Lösung zu bringen, zum anderen aber auch die Säuremenge den Erfolg des Aufschlusses beeinflusst und dass somit auch die Variante mit Flusspat durchaus Entwicklungspotenzial hin zu einem rückstandsfreien Aufschluss birgt.

Die dritte Aufschlussgruppe *Na-N* (*rechts im Diagramm*) konnte (wie erwähnt) ohne Calciumeintrag im den Kolben untersucht werden. Es hat sich hier gezeigt, dass auch im basischen Milieu die Bildung von löslicher Silikate möglich ist. Allerdings scheint die Löslichkeit beider Salze¹⁸ verglichen mit den Ergebnissen im sauren Milieu eher geringer, wenn nicht sogar ein gewisse Stoffmenge beider gefällt im Filter verblieben ist oder hier statt der Fluor- die Sauerstoffhaltigen Silikate entstanden sein könnten.

¹⁴ **Einwaagen** in Tabelle 6.32 & Tabelle 6.33 ; **Rückstandsauswaagen** in Tabelle 6.41 & Tabelle 6.42 ; **ICP-OES-Messungen** in Tabelle 6.49 & Tabelle 6.50

¹⁵ Die sehr kleinen / negativen Rückstandsauswaagen im Anhang sind Rechenwerte, die wahrscheinlich aus einem Zersetzungsprozess des Filtermaterials beim Trocknen stammen könnten.

¹⁶ Äquivalenzwerte über 100% sind Ungenauigkeiten in der Einwaage und/oder der Kalibration.

¹⁷ Einwaagen der Messreihe O in Tabelle 6.36

¹⁸ Ammonium- und Natriumhexafluorosilikat

Tabelle 3.2: Eduktmengen für Aerosil-Aufschlüsse & Messwerte der ICP-OES

Proben-Nr.	Stoffmengenverhältnis zu Si				Eduktmengen im Hauptaufschluss [mmol] in 0,1 L					ICP-OES-Messung		Kenndaten des Hauptaufschlusses		
	H ₂ SO ₄	CaF ₂	NH ₄ Cl	Fe(II)	Si in Aerosil	H ₂ SO ₄	CaF ₂	NH ₄ Cl	Fe(II)	Si in Lösung		Erwärmung		Rückstand [Gew%] ***
	oder**	oder**				oder**	oder**			[mmol] in 0,1 L	Wiederfindung [%]	Temp. [°C]	Art*	
	NaOH	NH ₄ F	NaOH	NH ₄ F										
143 ff	0,99	2,97	1,23	1,00	0,586	0,581	1,743	0,719	0,589	0,024	4,1	78	I	23,2
142 ff	2,01	4,54	6,15	0,99	0,580	1,168	2,633	3,570	0,574	0,072	12,5	78	I	12,0
150 L	11,87	5,98	11,88	-	0,589	6,990	3,520	7,000	-	0,407	69,0	78	III	13,5
146 J	1,94	5,74	-	-	0,603	1,168	3,466	-	-	0,218	36,1	38	I	0,6
147 J	5,94	9,11	-	-	0,589	3,498	5,364	-	-	0,243	41,3	80	I	0,5
158 K	3,99	19,62	-	-	0,584	2,330	11,466	-	-	0,540	92,4	80	III	-1,3
157 K	7,94	12,92	-	-	0,587	4,660	7,586	-	-	0,581	99,0	74	III	-0,4
155 K	3,93	12,72	-	-	0,593	2,330	7,546	-	-	0,586	98,8	74	III	-1,4
156 K	7,98	19,41	-	-	0,584	4,660	11,339	-	-	0,613	104,9	80	III	-0,6
148 fj	1,98	6,00	-	0,99	0,591	1,168	3,544	-	0,584	0,202	34,2	80	I	1,8
144 H	2,02	5,97	-	-	0,577	1,165	3,445	-	-	0,059	10,2	40	I	10,3
145 H	3,90	11,97	-	-	0,598	2,331	7,157	-	-	0,072	12,1	78	I	5,4
149 fh	1,99	6,10	-	1,00	0,585	1,165	3,571	-	0,586	0,041	7,0	80	I	4,3

* I: Alle Pulver verdünnen auf 50 mL → 10 Min. Erwärmen → Zugabe Säure (Base) → 10 Min. Erwärmen → Auffüllen nach Abkühlung
 II: Alle Pulver verdünnen auf 70 mL → 10 Min. Erwärmen → Zugabe Säure (Base) → kein Erwärmen → Auffüllen nach Abkühlung
 III: Alle Pulver verdünnt auf 70 mL → Zugabe Säure (Base) → 25 Min. gemeinsames Erwärmen → Auffüllen nach Abkühlung

** Die Färbung der Ziffern richtet sich nach den verwendeten Edukten.

*** relativ zur Summe aller Edukteinwaagen

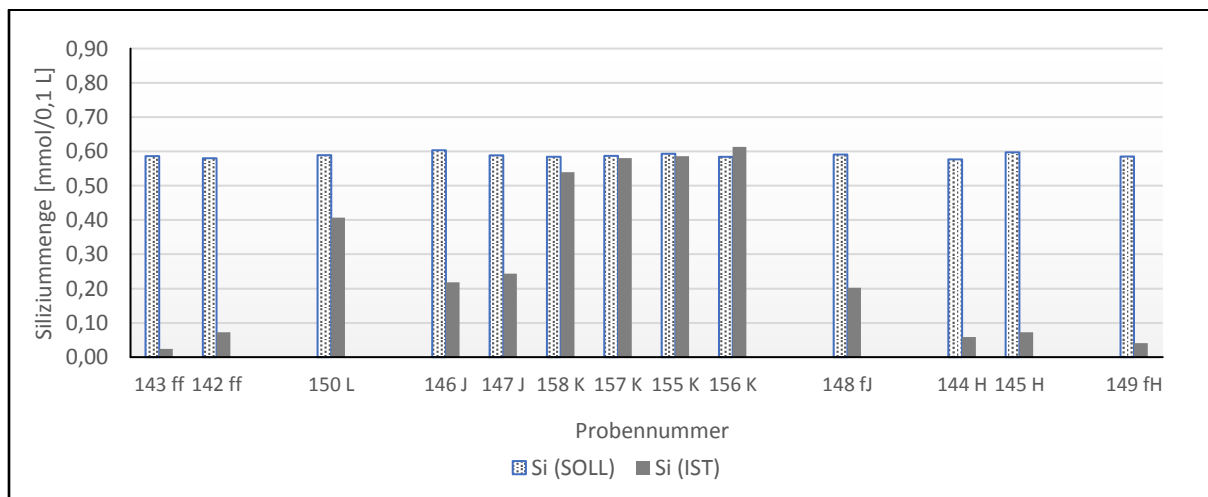


Abbildung 3.2: ICP-OES-Werte bei Aerosil (Siliziumkonzentrationen SOLL & IST)

3.3 Aufschlüsse an Ferrosilizium-Pulvern

Experimente mit Ferrosilika unterschiedlichen Siliziumgehaltes wurden unternommen. Jedoch ist ihre Auflösung in Königswasser äußerst aufwendig. Und da außerdem die praktische Bedeutung dieser Pulver mittlerweile zurückgegangen ist, wurde die Methodenentwicklung für die meisten dieser Materialien aus Zeitgründen nicht weiter fortgeführt¹⁹.

Ferrosilizium mit 6,5 Gew% war das einzige dieser Pulver, das mit Königswasser sehr leicht aufgeschlossen werden konnte und unlöslichen Niederschlag (Siliziumdioxid) zurückließ²⁰. Die wichtigsten Kennwerte aus dem Hauptaufschluss sind in Tabelle 3.3 aufgelistet. Abbildung 3.3 stellt die aufgeführten äquivalente Stoffmengen Silizium aus FeSi_{6.5} zusammen mit dem wiedergefundenen Wert in der jeweiligen Probenlösung als Balkenpaar gemeinsam graphisch dar.

Wie man schon Tabelle 6.27 im Anhang entnehmen kann, war die durch Filtration nutzbaren Mengen SiO₂ aus den Voraufschluss von FeSi_{6.5} nur halb so groß wie erwartet²¹. Und auch die Temperaturen, bei denen später die Hauptaufschlüsse abliefen, waren sehr unterschiedlich. Trotz all dem wurden die Erwartungswerte der Methoden **mit** Voraufschluss (*v-S-Ca-Cl* und *v-S-Ca-Fe2*) alle erstaunlich gut erreicht²². Hingegen lieferten Aufschlüsse im basischen Milieu (*Na-N*) ohne Voraufschluss trotz der Gegenwart freier Fluoridionen keine zufriedenstellenden Konzentrationen gelösten Siliziums.

Interessant ist in dieser Gruppierung der saure Aufschluss von Probe **59 D**, wo FeSi_{6.5} ohne Voraufschluss, ohne Ammoniumionen, aber mit Fe(II)-Zusatz Silizium *aus dem reinen Ausgangstoff* in Lösung gebracht werden konnte (*S-Ca-Fe2*). Auch die Proben **mit Voraufschluss**, geringeren Einwaagen und niedriger Aufschlusstemperatur (*v-S-Ca-Fe2*) konnten hier offenbar zur Komplexbildung mit Silizium bewegt werden. Die Bildung des Fe[SiF₆]·7H₂O im Zusammenspiel mit dessen hoher Löslichkeit scheint also eine echte Triebkraft für die hohen ICP-OES-Messwerte zu sein. Denkbar ist aber auch, dass anstelle der Löslichkeit das eingebrachte FeSO₄ einfach nur die Schwefelsäure bei der Zersetzung des Flussspates unterstützt hat.

¹⁹ **Einwaagen** in Tabelle 6.26 & Tabelle 6.27; **Rückstände** in Tabelle 6.38 & Tabelle 6.41 ; **ICP-OES-Messungen** in Tabelle 6.46

²⁰ **Einwaagen** in Tabelle 6.24Tabelle 6.26, Tabelle 6.27 & Tabelle 6.32 ; **Rückstände** in Tabelle 6.37, Tabelle 6.38 & Tabelle 6.41; **ICP-OES-Messungen** in Tabelle 6.45, Tabelle 6.46 & Tabelle 6.49

²¹ Die Einwaagen der Rohmaterialien waren so berechnet, dass der Aufschluss ergiebig für 25 mg SiO₂ sein müsste. Hier wirken offenbar die 12 mg/0,1L Mindestlöslichkeit bei Entstehung des Stoffes kontraproduktiv.

²² Äquivalenzwerte über 100% sind Ungenauigkeiten in der Einwaage und/oder der Kalibration.

Sicher ist, dass das SiO₂ aus den Voraufschlüssen wahrscheinlich mit Eisenionen verunreinigt ist und diese dadurch eine Oberfläche mitgestalten, die für den ‚Thalenser‘ Aufschluss sehr zugänglich ist.

Weiterführende Versuche mit Ammoniumfluorid an diesem Material wären hier aufschlussreich.

Tabelle 3.3: Eduktmengen für FeSi6.5-Aufschlüsse & Messwerte der ICP-OES

Proben-Nr.	Stoffmengenverhältnis zu Si				Eduktmengen im Hauptaufschluss [mmol] in 0,1 L					ICP-OES-Messung		Kenndaten des Hauptaufschlusses		
	H ₂ SO ₄	CaF ₂			Si in FeSi6.5 ****	H ₂ SO ₄	CaF ₂			Si in Lösung		Erwärmung		Massenanteil
	oder** NaOH	oder** NH ₄ F	NH ₄ Cl	Fe(II)		oder** NaOH	oder** NH ₄ F	NH ₄ Cl	Fe(II)	[mmol] in 0,1 L	Wiederfindung [%]	Temp. [°C]	Art*	Rückstand [Gew%]***
49 D	11,16	9,34	10,62	-	0,201	2,247	1,880	2,139	-	0,010	5,2	52	II	n.g.
Ref	10,55	8,81	9,78	-	0,355	3,749	3,130	3,474	-	0,085	24,0	21	I	10,3
38 D	8,49	7,11	8,20	-	0,265	2,247	1,882	2,169	-	0,208	78,6	52	I	n.g.
50 D	12,50	10,43	11,67	-	0,180	2,247	1,874	2,098	-	0,200	111,1	52	II	n.g.
39 D	18,75	15,73	17,92	-	0,120	2,247	1,885	2,148	-	0,193	161,1	52	I	n.g.
59 D	5,31	4,44	-	1,50	0,423	2,247	1,878	-	0,633	0,261	61,7	52	II	n.g.
55 D	8,04	6,65	-	2,25	0,280	2,247	1,859	-	0,630	0,182	65,3	22	II	n.g.
36 D	10,23	8,59	-	2,87	0,220	2,247	1,887	-	0,631	0,186	84,9	22	I	n.g.
37 D	10,47	8,85	-	2,96	0,215	2,247	1,899	-	0,635	0,212	98,9	50	I	n.g.
56 D	11,64	9,74	-	3,25	0,193	2,247	1,880	-	0,628	0,199	103,3	52	II	n.g.
133 H	4,67	14,60	-	-	0,249	1,165	3,641	-	-	0,002	0,8	80	II	23,5
134 H	4,90	14,56	-	-	0,238	1,165	3,462	-	-	0,002	1,0	80	II	25,2

* I: Alle Pulver verdünnen auf 50 mL → 10 Min. Erwärmen → Zugabe Säure (Base) → 10 Min. Erwärmen → Auffüllen nach Abkühlung
 II: Alle Pulver verdünnen auf 70 mL → 10 Min. Erwärmen → Zugabe Säure (Base) → kein Erwärmen → Auffüllen nach Abkühlung
 III: Alle Pulver verdünnt auf 70 mL → Zugabe Säure (Base) → 25 Min. gemeinsames Erwärmen → Auffüllen nach Abkühlung
 ** Die Färbung der Ziffern richtet sich nach den verwendeten Edukten.
 *** relativ zur Summe aller Edukteinwaagen
 **** Die errechnete Eduktmenge Silizium ergibt sich aus der vereinfachten Annahme, dass die Rückstandsauswaage aus dem Voraufschluss reines Siliziumdioxid ohne Einschlüsse sei.

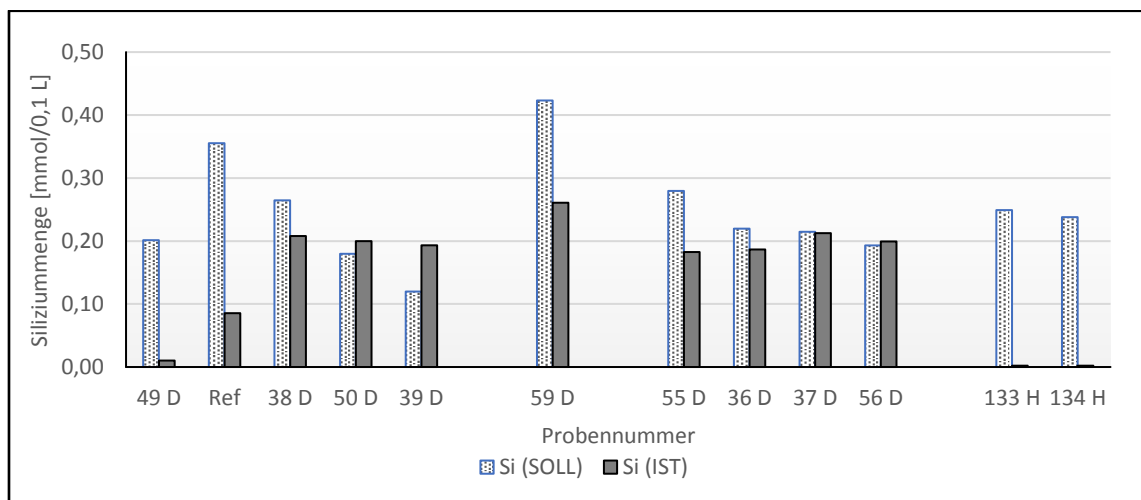


Abbildung 3.3: ICP-OES-Werte bei Ferrosilizium6.5 (Siliziumkonzentrationen SOLL & IST)

3.4 Aufschlüsse an Quarz-Standard

Quarz war das erste und zugleich auch am häufigsten beprobte Ausgangsmaterial der vorliegenden Arbeit²³. Und die ICP-OES-Ergebnisse fielen bei den gewählten Faktoreinstellungen über viele Versuchsreihen hinweg äußerst gering aus. Rückblickend wurden über einen sehr großen Probenanzahl hinweg die Reaktionspartner des Siliziumdioxid mengenmäßig zu zaghaft und zu bescheiden eingesetzt.

Die wichtigsten Kennwerte sind in Tabelle 3.4 aufgelistet. Aufgrund der hohen Probenanzahl mit diesem Material werden dort nur einige wenige Werte auszugsweise aufgelistet. Die meisten dieser Proben repräsentieren aus ihrer jeweiligen Methoden und Reihen die Höchstwerte.

Für die graphische Veranschaulichung der Wiederfindung von Silizium in Lösung musste in der zugehörigen Abbildung 3.4 die Vertikalachse logarithmisch skaliert werden, um überhaupt Soll- und Istwerte gemeinsam darstellen zu können.

Im sauren Milieu konnte ohne den Umweg der Flussspat-Zersetzung und durch den Einsatz hoher Fluoridmengen und Temperaturen von über 70°C (*S-N*) zumindest etwas mehr als ein Zehntel des Siliziums in Lösung gebracht und wiedergefunden werden. Ob gerade dieser Werte durch den Einsatz von Eisen(II)-sulfat hätte gesteigert werden können, konnte im Rahmen dieser Arbeit aus Zeitgründen²⁴ nicht mehr ermittelt werden.

Arbeiten im basischen Milieu erwiesen sich ebenfalls (wie auch später bei Aerosil 200) als prinzipiell möglich, aber nicht besonders effizient. Und auch hier bleibt ungewiss, ob sich nun Silikate oder Hexafluorosilikate in Lösung gebildet hatte.

²³ **Einwaagen** in Tabelle 6.23 bis Tabelle 6.36, außer Tabelle 6.30, Tabelle 6.32, Tabelle 6.35
Rückstände in Tabelle 6.37 bis Tabelle 6.42, außer Tabelle 6.39
ICP-OES-Messungen in Tabelle 6.45 bis Tabelle 6.50

²⁴ Probe 215 O in Tabelle 6.36 gibt eine mögliche Eduktmengenwahl für *Aerosil* an, die jedoch ebenso auf *Quarz* angewandt werden könnte.

Tabelle 3.4: Eduktmengen für Quarz-Aufschlüsse & Messwerte der ICP-OES

Proben-Nr.	Stoffmengenverhältnis zu Si				Eduktmengen im Hauptaufschluss [mmol] in 0,1 L					ICP-OES-Messung		Kenndaten des Hauptaufschluss		
	H ₂ SO ₄ oder**	CaF ₂ oder**	NH ₄ Cl	Fe(II)	Si in Quarz	H ₂ SO ₄ oder**	CaF ₂ oder**	NH ₄ Cl	Fe(II)	Si in Lösung [mmol] in 0,1 L	Wiederfindung [%]	Erwärmung		Massenanteil
	NaOH	NH ₄ F				NaOH	NH ₄ F					Temp. [°C]	Art*	Rückstand [Gew%] ^{***}
102 ff	1,47	5,87	3,46	1,47	0,597	0,877	3,506	2,063	0,877	4,E-07	0,0	54	I	35,5
84 ff	0,98	2,94	3,48	1,48	0,595	0,581	1,749	2,072	0,879	6,E-06	0,0	56	I	18,3
89 ff	2,96	2,93	3,46	1,96	0,596	1,764	1,745	2,061	1,168	1,E-04	0,0	58	I	17,8
78 ff	1,98	4,45	1,02	0,99	0,590	1,168	2,624	0,604	0,585	0,001	0,2	58	I	38,9
152 L	11,76	5,89	11,83	-	0,595	6,990	3,503	7,035	-	0,004	0,7	78	III	17,4
151 L	11,91	4,48	11,90	-	0,587	6,990	2,628	6,987	-	0,011	1,9	72	III	15,6
129 J	2,02	5,99	-	-	0,580	1,168	3,471	-	-	0,008	1,4	76	II	4,3
132 J*	5,82	8,89	-	-	0,601	3,498	5,343	-	-	0,016	2,7	72	I	4,0
159 K	3,94	12,76	-	-	0,592	2,330	7,551	-	-	0,048	8,2	74	III	6,6
161 K	7,91	13,08	-	-	0,589	4,660	7,701	-	-	0,079	13,4	74	III	2,9
160 K	7,81	18,93	-	-	0,596	4,660	11,291	-	-	0,087	14,5	80	III	3,1
162 K	4,00	19,60	-	-	0,583	2,330	11,427	-	-	0,088	15,1	80	III	3,7
121 H	1,91	5,56	-	-	0,609	1,165	3,386	-	-	0,003	0,4	70	II	0,3
123 H*	1,99	5,88	-	-	0,585	1,165	3,443	-	-	0,004	0,6	70	I	2,2
124 H*	3,80	8,87	-	-	0,613	2,330	5,434	-	-	0,003	0,5	70	I	2,4

* I: Alle Pulver verdünnen auf 50 mL → 10 Min. Erwärmen → Zugabe Säure (Base) → 10 Min. Erwärmen → Auffüllen nach Abkühlung

II: Alle Pulver verdünnen auf 70 mL → 10 Min. Erwärmen → Zugabe Säure (Base) → kein Erwärmen → Auffüllen nach Abkühlung

III: Alle Pulver verdünnt auf 70 mL → Zugabe Säure (Base) → 25 Min. gemeinsames Erwärmen → Auffüllen nach Abkühlung

** Die Färbung der Ziffern richtet sich nach den verwendeten Edukten.

*** Rückstand relativ zur Summe aller Edukteinwaagen

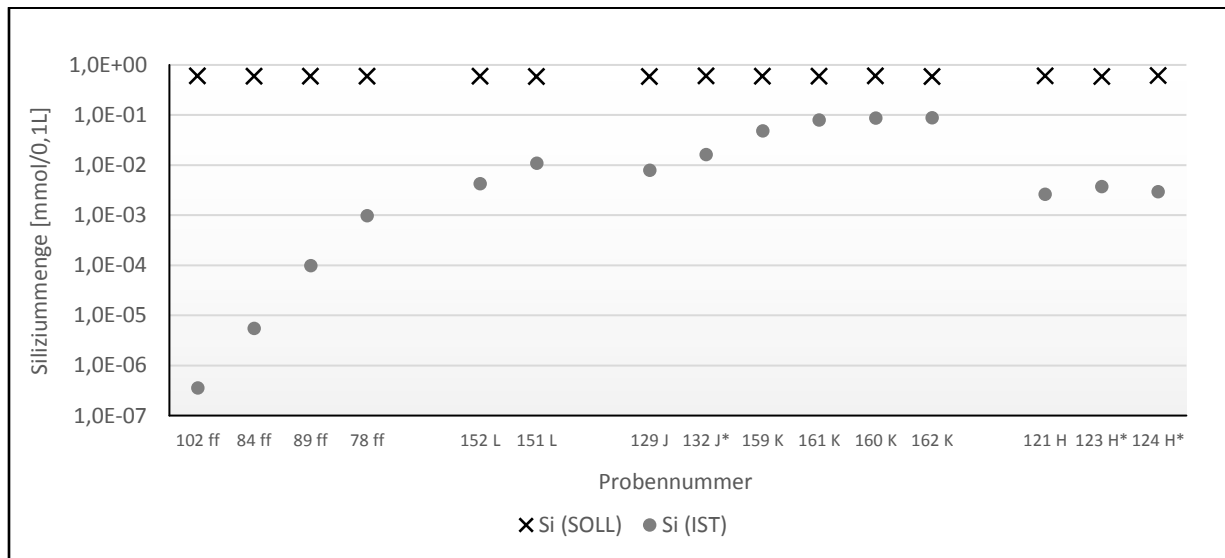


Abbildung 3.4: ICP-OES-Werte bei Quarz (Siliziumkonzentrationen SOLL & IST)

3.5 Aufschlüsse von SBA-15

Die wichtigsten Kennwerte aus dem Hauptaufschluss der Nanopartikel²⁵ sind in Tabelle 3.5 aufgelistet. Abbildung 3.5 stellt die aufgeführten äquivalente Stoffmengen Silizium aus SBA-15 dem wiedergefundenen Wert in der jeweiligen Probenlösung als Balkenpaar graphisch dar. Alle Proben der ‚Thalenser‘ Methode (*S-Ca-Cl*) in der Tabelle sind nach Wiederholungsmessungen gruppiert.

Die ersten Ergebnisse der Messreihe *L* waren überraschend hoch ausgefallen. Mit einer derart guten Aufschliessbarkeit schienen die Nanopartikel zunächst eher dem Aerosil als dem Quarz nahezustehen. Die ICP-OES-Messwerte innerhalb des Probentripels (*187 L*, *188 L*, *189 L*) waren jedoch derart unterschiedlich, dass mit der Probennummer *190* eine weitere Versuchsreihe gestartet wurde. Ziel war es, die Ergebnisse der Proben ab Nummer *153* zu reproduzieren und zu überprüfen, ob dort ebenfalls derartige Schwankungen bezüglich des IST-Wertes auftreten konnten.

Diese Wiederholungsmessungen waren jedoch sogar noch zwei Zehnerpotenzen geringer – damit bewegten sich die Ergebnisse wieder in der Größenordnung von aufgeschlossenen Quarz-Proben. Auch war ein leichter Anstieg des Filtrerrückstandes erkennbar.

Zunächst wurde vermutet, dass die neue Charge SBA-15 mit einem anderen Material verwechselt worden war. Auch war zu vermuten, dass das SBA-15 ab einer bestimmten Korngrößenklasse zum passivieren seiner Oberfläche durch Sorption mit Reaktionsprodukten neigen und dadurch im Filtrat die Anreicherung von Silizium ausgeblieben sein könnte.

Die naheliegendste Ursache scheint jedoch im Wechsel des Filtermaterials für den Kolbenrückstand zu liegen: SBA-15 kann zwar unter bestimmten Bedingungen agglomerieren und an seiner Oberfläche Metallionen chemisorbieren. Aber die Korngröße unbeladener Nanopartikel liegt hier bei etwa 600 nm. Hingegen haben gebräuchliche Filterpapiere für Labore eine Porengröße zwischen 2000-11000 nm.

Damit sind die schwankenden Silizium-Messwerte im angesprochenen Probentripel erklärbar: In der ICP-OES wurde statt homogenen *Lösungen* inhomogene *Suspensionen* eingesprüht, was die Siliziummesswerte zu einer Zufallsgröße hat werden lassen. Und wenn nicht in weiteren Untersuchungen nachgewiesen werden kann, dass in Calciumfreien Aufschlüssen (*S-N*) keine Nanopartikel im Filtrat landen, dann sind auch die guten Ergebnisse der Messreihe *K* in Tabelle 3.5 keine solide Bestätigung für die Anwendbarkeit des Aufschlusses.

²⁵ **Einwaagen** in Tabelle 6.33 bis Tabelle 6.36; **Rückstände** in Tabelle 6.42 bis Tabelle 6.44 ; **ICP-OES-Messungen** in Tabelle 6.50 und Tabelle 6.51

Tabelle 3.5: Eduktmengen für SBA-15-Auflösungen & Messwerte der ICP-OES

Proben-Nr.	Stoffmengenverhältnis zu Si				Eduktmengen im Hauptaufschluss [mmol] in 0,1 L					ICP-OES-Messung		Kenndaten des Hauptaufschlusses		
	H ₂ SO ₄ oder** NaOH	CaF ₂ oder** NH ₄ F	NH ₄ Cl	Fe(II)	Si in SBA-15	H ₂ SO ₄ oder** NaOH	CaF ₂ oder** NH ₄ F	NH ₄ Cl	Fe(II)	Si in Lösung [mmol] in 0,1 L	Wiederfindung [%]	Erwärmung Temp. [°C]	Art*	Massenanteil Rückstand [Gew%]**
	153 L	11,93	4,52	11,99	-	0,586	6,990	2,649	7,024	-	0,299	51,0	72	III
187 L	11,97	4,51	12,01	-	0,584	6,990	2,633	7,009	-	0,391	67,0	78	III	13,9
188 L	11,92	4,48	11,95	-	0,587	6,990	2,629	7,009	-	0,256	43,7	78	III	14,0
189 L	12,02	4,49	12,04	-	0,581	6,990	2,613	7,000	-	0,095	16,3	78	III	12,6
167 L	11,94	6,11	11,94	-	0,585	6,990	3,575	6,987	-	0,088	15,1	56	III	25,8
154 L	11,79	5,90	11,87	-	0,593	6,990	3,497	7,040	-	0,293	49,4	78	III	16,2
196 N*	13,09	6,53	13,11	-	0,534	6,990	3,485	7,001	-	0,005	0,9	76	III	20,8
170 L	14,81	5,92	11,87	-	0,590	8,739	3,490	7,005	-	0,265	44,9	78	III	15,4
198 N*	15,14	6,06	12,10	-	0,578	8,753	3,504	6,992	-	0,003	0,6	78	III	17,3
200 N*	16,07	8,02	16,08	-	0,435	6,990	3,489	6,992	-	0,003	0,6	81	III	17,9
168 L	11,95	5,99	15,92	-	0,585	6,990	3,507	9,315	-	0,213	36,4	78	III	16,4
197 N*	10,99	5,52	14,67	-	0,636	6,990	3,507	9,331	-	0,002	0,3	78	III	19,5
171 L	8,08	4,04	8,07	-	0,866	6,990	3,495	6,981	-	0,302	34,9	76	III	17,7
169 L	11,98	9,01	12,05	-	0,584	6,990	5,256	7,032	-	0,221	37,9	76	III	22,8
199 N*	11,73	8,82	11,79	-	0,596	6,990	5,257	7,025	-	0,003	0,5	81	III	26,1
179 LF	12,21	6,09	12,35	2,05	0,572	6,990	3,484	7,067	1,174	0,095	16,6	74	III	16,0
177 K	7,92	19,40	-	-	0,589	4,660	11,416	-	-	0,391	66,5	50	III	3,4
163 K	4,00	12,93	-	-	0,582	2,330	7,522	-	-	0,399	68,6	74	III	1,8
165 K	7,85	12,73	-	-	0,593	4,660	7,553	-	-	0,423	71,3	74	III	1,0
164 K	8,08	19,93	-	-	0,577	4,660	11,499	-	-	0,448	77,7	80	III	0,3
176 K	11,88	19,28	-	-	0,590	7,010	11,378	-	-	0,454	76,9	76	III	0,3
166 K	4,02	19,53	-	-	0,580	2,330	11,330	-	-	0,465	80,1	80	III	1,3
175 K	7,99	25,94	-	-	0,583	4,660	15,132	-	-	0,546	93,5	78	III	n.g.
173 K	7,81	18,75	-	-	0,597	4,660	11,191	-	-	0,551	92,3	78	III	n.g.
174 K	5,33	13,07	-	-	0,874	4,660	11,423	-	-	0,599	68,6	76	III	1,1
180 KF	11,89	19,29	-	2,00	0,588	6,990	11,340	-	1,176	0,310	52,7	74	III	1,0
178 KH	4,67	19,40	-	-	0,588	2,745	11,397	-	-	0,256	43,59	76	III	11,8

* I: Alle Pulver verdünnen auf 50 mL → 10 Min. Erwärmen → Zugabe Säure (Base) → 10 Min. Erwärmen → Auffüllen nach Abkühlung
 II: Alle Pulver verdünnen auf 70 mL → 10 Min. Erwärmen → Zugabe Säure (Base) → kein Erwärmen → Auffüllen nach Abkühlung
 III: Alle Pulver verdünnt auf 70 mL → Zugabe Säure (Base) → 25 Min. gemeinsames Erwärmen → Auffüllen nach Abkühlung
 ** Die Färbung der Ziffern richtet sich nach den verwendeten Edukten.
 *** Rückstand relativ zur Summe aller Edukteinwaagen

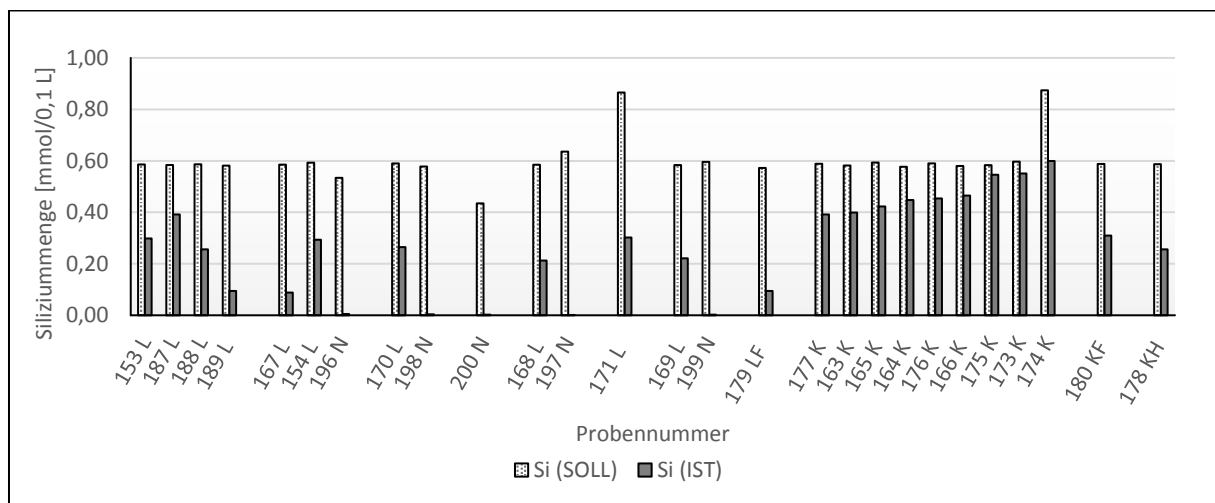


Abbildung 3.5: ICP-OES-Werte bei SBA-15 (Siliziumkonzentrationen SOLL & IST)

3.6 Gesamtbetrachtung der Faktoren aller Aufschlüsse

Tabelle 3.6: Überblick wichtiger Aufschlussergebnisse in Abh. von Ausgangsmaterial und Aufschlussart

Proben-Nr. und Methodenkennung		Stoffmengenverhältnisse zu Silizium				ICP-OES-Messung			Kenndaten des Hauptaufschlusses		
		Material	H ₂ SO ₄ oder*	F [CaF ₂] oder*	NH ₄ Cl	Fe Fe(II) Fe(III)	Silizium- Sollwert	Silizium – Istwert	Wieder- findung [%]	Erwärmung	Massenanteile
			NaOH	F [NH ₄ F]			[mmol/0,1 L]			Temp. [°C]	Rückstand [Gew.%]**
149 fh	Na-N-Fe2		1,99	6,10	-	1,00	0,585	0,041	7,0	80	4
145 H	Na-N		3,90	11,97	-	-	0,598	0,072	12,1	78	5
142 ff	S-Ca-Cl-Fe2		2,01	9,08	6,15	0,99	0,580	0,072	12,5	78	12
148 fJ	S-N-Fe2		1,98	6,00	-	0,99	0,591	0,202	34,2	80	2
150 L	S-Ca-Cl	Aerosil	11,87	11,95	11,88	-	0,589	0,407	69,0	78	14
158 K	S-N		3,99	19,62	-	-	0,584	0,540	92,4	80	-1
155 K	S-N		3,93	12,72	-	-	0,593	0,586	98,8	74	-1
157 K	S-N		7,94	12,92	-	-	0,587	0,581	99,0	74	0
156 K	S-N		7,98	19,41	-	-	0,584	0,613	104,9	80	-1
59 D	S-Ca-Fe2		5,31	8,87	-	1,50	0,423	0,261	61,7	52	n.g.
37 D	v-S-Ca-Fe2		10,47	17,69	-	2,96	0,215	0,212	98,9	50	n.g.
56 D	v-S-Ca-Fe2	FeSi6.5	11,64	19,48	-	3,25	0,193	0,199	103,3	52	n.g.
50 D	v-S-Ca-Cl		12,50	20,86	11,67	-	0,180	0,200	111,1	52	n.g.
39 D	v-S-Ca-Cl		18,75	31,46	17,92	-	0,120	0,193	161,1	52	n.g.
61ff	S-Ca-Cl-Fe2		2,93	8,78	3,43	1,95	0,598	0,001	0,2	56	16
24B	S-Ca-Cl		2,94	5,92	4,94	-	0,424	0,001	0,3	50	11
66ff	S-Ca-Cl-Fe2		1,97	8,86	5,95	0,99	0,592	0,002	0,4	56	28
57C	S-Ca-Fe2		5,27	8,82	-	1,51	0,427	0,002	0,4	54	n.g.
58C	S-Ca-Fe3		5,22	8,73	-	1,23	0,430	0,002	0,4	54	n.g..
121 H	Na-N	Quarz	1,91	5,56	-	-	0,609	0,003	0,4	70	0
123 H*	Na-N		1,99	5,88	-	-	0,585	0,004	0,6	70	2
129 J	S-N		2,02	5,99	-	-	0,580	0,008	1,4	76	4
151 L	S-Ca-Cl		11,91	8,95	11,90	-	0,587	0,011	1,9	72	16
162 K	S-N		4,00	19,60	-	-	0,583	0,088	15,1	80	4
213 O	S-N		11,90	9,30	-	-	0,587	n.g.	n.g.	78	2
Die Werte der SBA-15-Messungen werden hier nur gelistet, jedoch nicht weiter gewertet.											
178 KH	Na-N		4,67	19,40	-	-	0,588	0,256	43,6	76	12
187 L	S-Ca-Cl		11,97	9,02	12,01	-	0,584	0,391	67,0	78	14
179 LF	S-Ca-Cl-Fe2	SBA-15	12,21	12,17	12,35	2,05	0,572	0,095	16,6	74	16
175 K	S-N		7,99	25,94	-	-	0,583	0,546	93,5	78	-1
174 K	S-N		5,33	13,07	-	-	0,874	0,599	68,6	76	1
180 KF	S-N-Fe2		11,89	19,29	-	2,00	0,588	0,309	52,7	74	1

* Die Färbung der Ziffern richtet sich nach den verwendeten Edukten.

** Rückstand relativ zur Summe aller Edukteinwaagen

Tabelle 3.6 fasst die wichtigsten Messwerte und Kenndaten der Abschnitte 3.1 bis 3.5 zusammen. In Abbildung 3.6 und Abbildung 3.7 werden die Stoffmengenverhältnisse aus Tabelle 3.6 als geschichtete Säulen dargestellt. Ihre Werte sind auf der Primärachse grob abzulesen. Die Sekundärachse gehört dem wiedergefundenen Siliziumanteil, der als Linie dargestellt sind. Die Skalierung ist logarithmiert, um alle Werte gemeinsam anzeigen zu können.

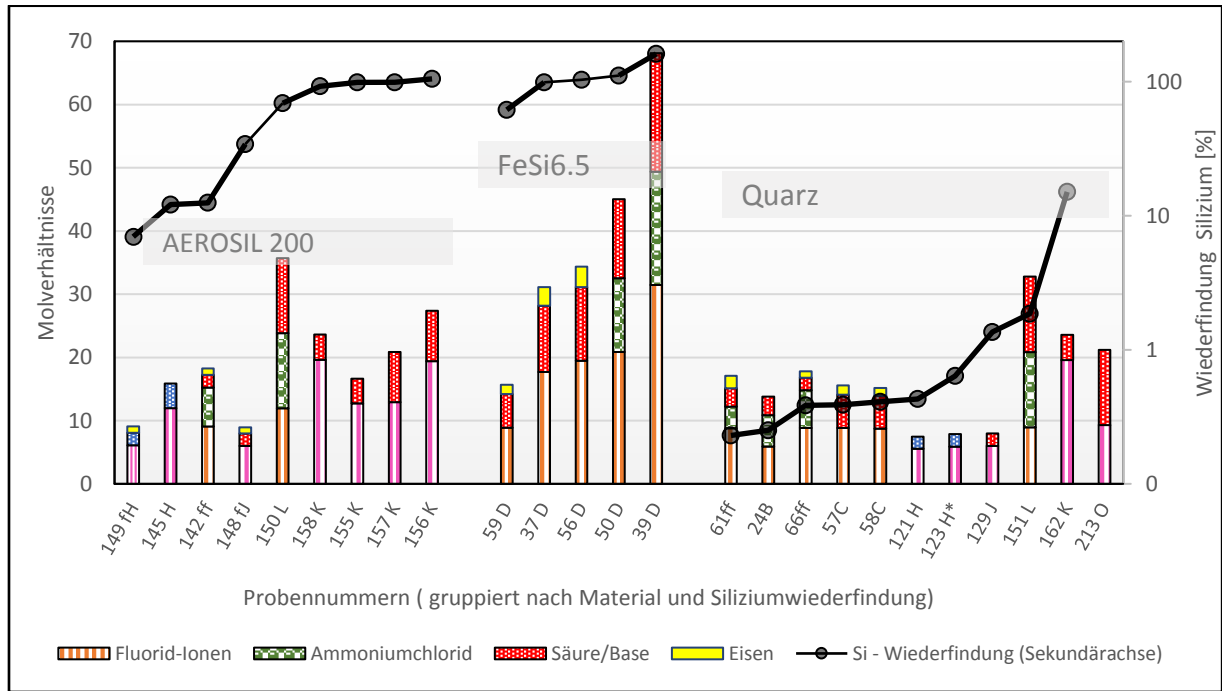


Abbildung 3.6: Ergebnisse der Proben, sortiert nach Materialart

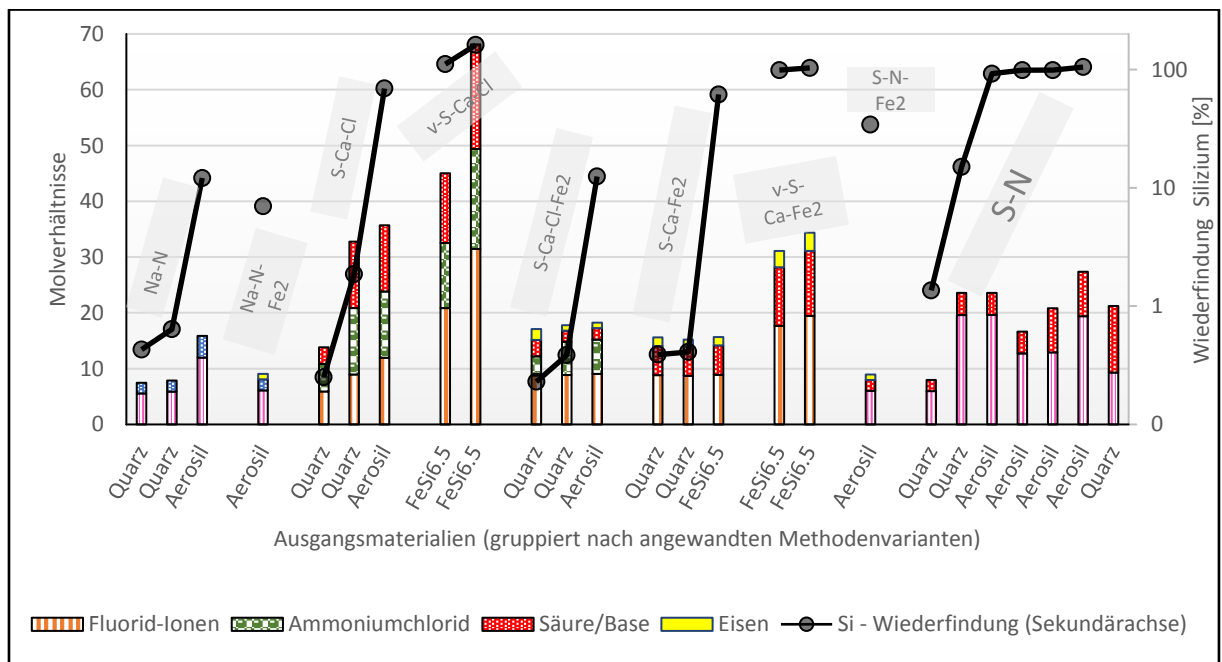


Abbildung 3.7: Ergebnisse der Proben, sortiert nach Methodenvarianten

Die Daten lassen einige Schlussfolgerungen zu:

(1) **Eisen** scheint eine Rolle für die Bildung des löslichen Hexafluorosilikats zu spielen. Wenn das SiO_2 bereits Eisen in seiner Struktur eingebunden hat, benötigt es scheinbar kein weiteres Eisen im Aufschluss.

- Bei $\text{FeSi}_{6.5}$ (Abbildung 3.6) liegt die Wiederfindung immer über 50% - egal, ob das Material vorab mit Königswasser aufgeschlossen wurde oder nicht.
- Quarz kann nicht zur Sorption von Eisen gebracht werden - die verbesserte Wiederfindung von Probe **24 B** verglichen mit **57 C** ist kaum nennenswert.
- Ob Aerosil dies kann, geht aus den Proben **149 fH** (basisch) und **148 fJ** (sauer) nicht hervorgehen - die bessere Wiederfindung ist eher dem pH-Wert zuzuschreiben.

(2) In der Frage ‚ H_2SO_4 oder NaOH ‘ liegen nur verwertbare Ergebnisse für Quarz und Aerosil vor:

- In Abbildung 3.7 (links) liegt der Siliziumwert von Quarz (Na-N) unter dem von Aerosil (Na-N-Fe2). Und dieser letzte Wert kann sogar bei höherer Fluoridmenge noch gesteigert werden (siehe Aerosil in Na-N). Sie liegen jedoch recht niedrig.
- Vergleicht man in Abbildung 3.6 jedoch die Aerosil-Proben **149 fH** (basisch) mit **148 fJ** (sauer) und die Quarz-Proben **123H*** (basisch) und **129J** (sauer), dann sind im **sauren** Milieu die Wiederfindungen eine Zehnerpotenz höher.
- Die Aufschlussarbeiten sollten also unbedingt im Säuren durchgeführt werden.

(3) Die notwendige Menge Schwefelsäure hängt von der **verwendeten Fluorid-Quelle** ab:

- In den Aerosil-Proben **150 L** und **155 K** (Tabelle 3.6) wurden vergleichbare Stoffmengen Fluoridionen eingesetzt. Jedoch konnte bei der NH_4F -Probe **155 K** mit nur 1/3 der Schwefelsäure eine 30% höherer Siliziumwert in Lösung erreicht werden.
- Die Aerosil-Proben **148 fJ** und **142 ff** wurden mit der gleichen Säuremenge behandelt. Jedoch konnte bei der NH_4F -Probe **148 fJ** mit nur 2/3 der vergleichbaren Fluoridmenge ein fast dreimal so hoher Siliziumwert erreicht werden.

- Konkret zeigt Aerosil-Probe **155 K**, dass ein Stoffmengenverhältnis $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{NH}_4\text{F}$ von rund 3,9 : 12,7 bereits genügen kann, um eine fast 100%ige Wiederfindung zu bekommen.
- Lösliches Fluorid muss also mit seiner Stoffmenge die Säure nur um das 1,5-fache übersteigen.
- Für Quarz und FeSi6.5 können keine verlässlichen Aussagen gemacht werden, da bei Quarz die Siliziumwerte nur unter 20% blieben und bei FeSi6.5 die Referenzmessungen fehlen.

(4) Bei allen **Aufschlüssen mit NH_4F statt CaF_2** sind bessere Siliziumwerte erreichbar - und dies schon bei geringeren Stoffmengen Fluorid:

- Die Quarz-Proben **129 J** und **151 L** in Abbildung 3.6 lieferten bei gleichen Temperatur ähnliche Ergebnisse.
 - **129 J** benötigte aber nur etwa die 2-fache Menge Säure und die 6-fache Menge (leichtlöslicher) Fluoridionen.
 - Probe **151 L** verbrauchte hingegen die 12-fache Menge Säure und die 9-fache (schwerlöslichen) Menge Fluorids (incl. 12facher Äquivalenzmenge NH_4Cl) verbrauchte.
- Dieses beschriebene Phänomen darf für alle drei untersuchten Materialien als gültig angenommen werden.
- Aufschlüsse mittels NH_4F verlaufen in schwefelsaurem Milieu besser als im Basischen. (siehe *Na-N* und *S-N* bei Aerosil und Quarz in Abbildung 3.7)

(5) Bezüglich **NH_4Cl bei CaF_2 -Einsatz** lassen sich nur wenige Feststellungen machen:

- Aerosil schneidet gegenüber Quarz bei gleichen Bedingungen besser ab (siehe **S-Ca-Cl** in Abbildung 3.7), weil es hauptsächlich eine bessere Oberflächenbeschaffenheit hat. NH_4Cl sorgt lediglich für eine bessere Auflösung von CaF_2 .
- Vorversuch **113 G** (Tabelle 3.1) hat gezeigt, dass bei doppelter Stoffmenge NH_4Cl nur noch etwa die halbe Menge potenziellen Rückstands (CaF_2) auftritt.
- Quarz-Probe **151 L** und die Aerosil-Probe **150 L** (in Abbildung 3.6) lieferten die akzeptabelsten Ergebnisse.

- Deshalb sollte die Stoffmenge NH_4Cl mindestens der von H_2SO_4 entsprechen.

(6) Bei der **allgemeinen Aufschliessbarkeit der Materialien** lässt sich folgendes feststellen:

- Die Schichtsäulen in der Mitte von Abbildung 3.7 (*S-Ca-Cl-Fe2* gegen *S-Ca-Fe2*) zeigen, dass Aufschlüsse bei **Quarz** stets schlechtere Wiederfindungen ergeben als **Aerosil**.
- **FeSi6.5** übertraf in diesen Experimenten beide Materialien (siehe *150 L, 50 D & 151 L* in Abbildung 3.6) - wahrscheinlich sowohl durch die erleichterte Bildung von Eisenhexafluorosilikat als auch durch seine geringeren Rückstandseinwaagen (Sollwerte).
- **Bei Quarz** kann jedoch die Wiederfindung gesteigert werden - durch höhere Temperaturen und größere Mengen Aufschlussmitteln (siehe *S-Ca-Cl* in Abbildung 3.7). Jedoch wurden aus Zeitgründen (siehe Probe *213 O* Tabelle 6.36) keine Experimente mit derart hohen Stoffmengen an Reaktionspartnern durchgeführt/vollendet wie bei den anderen drei Ausgangsmaterialien. Es bleibt also bis dato unklar, ob Wiederfindungen über 20% möglich sind.
- **SBA-15** hat (siehe Tabelle 3.6 und 3.5) wie auch alle anderen Materialien in NH_4F -Aufschlüssen bessere Auflösbarkeit (geringeren Filtrerrückstand) und bessere Wiederfindungen gezeigt als in CaF_2 -Aufschlüssen. Da die Filtrate jedoch wahrscheinlich Suspensionen waren, sind die Messergebnisse der ICP-OES vakant. Nur wenn einige dieser Filtrate nachweislich keine kolloiden Flüssigkeiten wären, könnte eine quantitative Messwertdiskussion stattfinden.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Jahre 2014 wurde in Thale (Sachsen-Anhalt) die eingangs beschriebene Methode der Hexafluorosilikat-Darstellung mittels HF-freier Aufschluss erdacht und im kleinen innerbetrieblichen Rahmen erprobt. In der vorliegenden Masterthesis sollte Diese für die wissenschaftliche Fachwelt nachträglich verifiziert und optimiert werden.

Wie sich jedoch gezeigt hat, war dieser Aufschluss noch nicht auf alle siliziumhaltigen Materialien anwendbar, so dass in dieser Arbeit nur einige erste Untersuchungen bezüglich seiner Effizienz an ausgewählten Materialien angestellt werden konnten.

Untersucht wurden die pulvrigen Ausgangsmaterialien Quarz, Aerosil200, SBA-15 und einige Ferrosilika mit verschiedenen Si-Anteilen, wobei nur FeSi6.5 erfolgreich aufgeschlossen werden konnte. Lag dabei Silizium nicht isoliert und in oxidiert Form vor, wurde es vorab als Rückstand eines Königswasseraufschlusses aus dem Material herausgelöst (siehe auch Tabelle 4.1).

Tabelle 4.1: Abschließender Kommentar zu den verwendeten Ausgangsmaterialien

SBA-15	<ul style="list-style-type: none"> • Problem: Nanopartikel diffundieren durch Filterpapier • daher bisher nur als Suspension im Filtrat gemessen • keine valide Reproduzierbarkeit der Wiederfindung
Aerosil200	<ul style="list-style-type: none"> • Sehr gut aufschliessbar • Wiederfindung > 90% realisierbar
Quarz	<ul style="list-style-type: none"> • schwer löslich (bisher nur 20% Wiederfindung) • dringender Optimierungsbedarf
FeSi6.5	<ul style="list-style-type: none"> • Mit Voraufschluss bei unter 350°C aufschliessbar • Wiederfindung > 90% realisierbar • ABER: unklare Zusammensetzung des Rückstandes im Voraufschluss

Die Einwaage bewegten sich im Konzentrationsbereich von 25-35 mg Siliziumdioxid (bzw. 0,42-0,58 mmol) in 100 mL Lösung. Diesem Pulver wurde ein Fluoridionen-Spender im Kolben beigemischt - entweder CaF₂ oder NH₄F. Um die Löslichkeit von CaF₂ zu erhöhen und das Ammoniumsalz der H₂[SiF₆] darzustellen, wurde NH₄Cl verwendet. Hinzu kam bei einigen Proben Eisen(II)-sulfat, um alternativ Eisenhexafluorsilikat entstehen zu lassen. Das Pulvergemisch wurde im Kolben vorverdünnt, dann der Reaktionsstarter (H₂SO₄ oder NaOH) zugesetzt (siehe Tabelle 4.2)

Tabelle 4.2: Untersuchte Reaktionsparameter für 0,42-0,58 mmol Siliziumdioxid in 100 mL Lösung

Reaktionspartner	Wertebereich der Parameter (Stöch. Vielfaches von SiO ₂)		Gefundenes optimales Molverhältnis bei Verwendung von	
	Minimum	Maximum	CaF ₂	NH ₄ F
H ₂ SO ₄ (halbverdünnt)	1-fach	15-fach	<u>12-fach</u>	<u>4-fach</u>
Natronlauge	2-fach	4-fach	Kein Optimum	
NH ₄ Cl	1-fach	16-fach	<u>12-fach</u>	entfällt
CaF ₂	3-fach	9-fach	<u>9-fach</u>	entfällt
NH ₄ F	6-fach	19,5-fach	entfällt	<u>18-fach</u>
Eisen(II)-Salz	1-fach	2-fach	<u>2-fach</u>	
Aufschlusstemperatur	Minimum	Maximum	gefundenes Optimum	
	20°C	80°C	<u>70-80°C</u>	

Es folgte ein gemeinsames Erwärmen im Wasserbad und Auffüllen auf 100 mL bei Zimmertemperatur. Die Flüssigkeit wurde vom Kolbenrückstand filtriert und mittels ICP-OES auf gelöstes Silizium untersucht (siehe Tabelle 4.3)

Tabelle 4.3: Empfohlene Reihenfolge beim Aufschluss

Aufschlussreihenfolge	Erkenntnisse und Empfehlungen
1. Einwaage aller Pulver	<ul style="list-style-type: none"> • mindestens auf 0,1mg genau einwiegen
2. Vorverdünnung mit Wasser	<ul style="list-style-type: none"> • 75-80 mL empfohlen
3. Säurezusatz	<ul style="list-style-type: none"> • Halbverdünnte Säure (keine Hitzebildung) • mit Eppendorf-Pipette
4. Erwärmen im Wasserbad	<ul style="list-style-type: none"> • KEIN Vorwärmen der Pulverlösung! Nur gemeinsames Erwärmen nach Säurezusatz • Dauer: mindestens 25 Minuten
5. Abkühlen und Auffüllen	<ul style="list-style-type: none"> • auf Zimmertemperatur
6. Filtrieren	<ul style="list-style-type: none"> • Filterpapier im Trockenschrank bei maximal 70°C (sonst Oxidationsgefahr und Verfälschung der Auswaage) • Nicht machbar bei Nanopartikeln
7. ICP-OES-Messung	<ul style="list-style-type: none"> • Kalibrationslösungen sollten ähnlich Matrix haben wie Probenlösungen

Aus den Experimenten haben sich **dreizehn Pfade für weiterführende Versuchsreihen** ergeben:

1. Verwendbarkeit von **HCl** als Alternative zu H_2SO_4 (Verzichtbarkeit von Sulfationen)
2. Verwendung von **FeCl₂** statt FeSO_4 (Verzichtbarkeit auf Sulfationen)
3. Untersuchung des gebildeten SiO_2 aus dem Königswasser auf Einschlüsse von **Fremd-Ionen**
4. **Filtratuntersuchung** auf Stoffmengenverhältnis von $\text{Fe}[\text{SiF}_6]$ zu $(\text{NH}_4)_2[\text{SiF}_6]$ zu $\text{Ca}[\text{SiF}_6]$
5. Aufschlüsse von **Quarz** bei höheren Stoffmengen der Reaktionspartner
6. Suche nach der **maximal aufschliessbaren Menge** Siliziumdioxid in 100 mL
7. Ausführlichere Untersuchung der Unsicherheitsfaktoren **Spülverlust und Wägefehler**
8. Untersuchungen bei höheren **Aufschlussstemperaturen** und längeren **Aufschlusszeiten**
9. Aufschlüsse **weiterer Ausgangsmaterialien** (mit oder ohne Voraufschluss)
10. Suche nach anderen Möglichkeiten der Filtration (spezielle für Untersuchbarkeit von **SBA-15**)
11. Weiterführende **Optimierung** des Aufschlusses mit **CaF₂** parallel zu NH_4F
12. Qualitative **Untersuchung der Filtrerrückstände** aller aufgeschlossener und aufschliessbarer Ausgangsstoffe
13. Einsatz von mechanischen **Schwenken/Rühren** beim Hauptaufschluss (Wirkung auf den Rückstand)

Die Ergebnisse und Optima, die vor allem in Tabelle 4.2 als Zusammenfassung gegeben werden, decken nur einen eher bescheidenen Untersuchungsbereich aller entscheidenden Faktoren ab, lassen dadurch aber auch noch sehr viel Raum für Interpretationsmöglichkeiten des ablaufenden Mechanismus und sollen somit alle Interessenten zu weiteren Ringversuchen an anderen Materialien und zur fortwährenden Erkundung der Einflussfaktoren animieren.

5 Literaturverzeichnis

- [1] A. F. Hollemann, E. Wilberg und W. Nils, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101. verbesserte & stark erweiterte Auflage Hrsg., Berlin: Walter de Gruyter Verlag, 1995, pp. 905-953.
- [2] R. Steudel, Chemie der Nichtmetalle, 2. Auflage 1998 Hrsg., Walter-de-Gruyter Lehrbuch, pp. 491-511.
- [3] L. Koldiz, Anorganische Chemie (in 2 Teilen), 3. Auflage 1990 Hrsg., Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, pp. 380-390.
- [4] M. Binneweis, M. Finze und M. Jüchel, Allgemeine und anorganische Chemie, 3. Auflage 2016 Hrsg., Springer Spektrum, pp. 517-520.
- [5] C. Rissom, (Dissertation) Untersuchung zur Abtrennung von Hexfluorosilicat aus Ätzbädern, Freiberg: Technische Universität Bergakademie Freiberg, 2013.
- [6] IFA, „GESTIS - Stoffdatenbank,“ [Online]. Available: <https://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-stoffdatenbank/index.jsp>. [Zugriff am 20 April 2020].
- [7] Bundesanstalt_für_Arbeitsschutz_und_Arbeitsmedizin, „gesetze-im-internet.de,“ 29 März 2017. [Online]. Available: http://www.gesetze-im-internet.de/gefstoffv_2010/GefStoffV.pdf. [Zugriff am 4 März 2018].
- [8] Bundesministeriums_der_Justiz_und_für_Verbraucherschutz, „gesetz-im-internet.de,“ 8 April 2019. [Online]. Available: <http://www.gesetze-im-internet.de/bimSchG/BImSchG.pdf>. [Zugriff am 1 Mai 2020].
- [9] „chemie.de,“ [Online]. Available: <https://www.chemie.de/lexikon/Ferrosilicium.html>. [Zugriff am 1 Mai 2020].
- [10] K. -. H. Thomas und M. Merkel, Taschenbuch der Werkstoffe, 6. Auflage 2003 Hrsg., Leipzig: Fachbuchverlag Leipzig, pp. 158-171,378-406.
- [11] G. N. Kaluderovic und K. N. Z., „Silicon-based nanotheranostics,“ *Nanoscale* 2017, pp. 12821-12829, 10 Augsut 2017.
- [12] M. Otto, Chemometrie - Statistik und Computereinsatz in der Analytik, 1. Auflage Hrsg., Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1997, pp. 89-134.
- [13] H. -. J. Nölte, ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker, 1. Auflage 2002 Hrsg., Weinheim: Wiley-VCH Verlags GmbH.
- [14] S. & Atkins, „Wikipedia Commons,“ [wikipedia.org](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Frost_diagram_for_iron.png), 20 April 2016. [Online]. Available: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Frost_diagram_for_iron.png. [Zugriff am 29 April 2020].
- [15] D. e.V., DIN 38406-3:2003-03, Berlin: Beuth Verlag GmbH, 2003.

6 Anhang

6.1 Methodenentwicklung und Versuchsreihenhistorie

6.1.1 Reaktionsansätzen und -parameter im Überblick

Im Laufe der Untersuchungen wurden verschiedene Reaktionsansätze für den Hauptaufschluss konzipiert. Und Diese wurden auf unterschiedlichen Parameterentstellungen getestet.

Ausgangspunkt war immer die Einwaage des aufzuschließenden Materials. Diese betrug entweder 25 oder 35 mg Siliziumdioxid für 100 mL Lösung. Die Mengen (bzw. Einwaagen und Volumina) der anderen Reaktionsteilnehmer richteten sich daran aus. Ihre Mengen (Parametereinstellungen) waren demgemäß entweder stöchiometrisch oder (mehrfach) überstöchiometrisch.

- Der erste, untersuchte Mechanismus (*S-Ca-Cl*) war der ‚Thalenser‘ Ansatz (M1) - die Darstellung des Ammoniumhexafluorosilikats mittels Flussspat-Zersetzung. Zählt man die Messreihe **G** (also die Löslichkeitsuntersuchungen für Flussspat) mit, dann kommt dieser Mechanismus auf 7 verschiedene Parametereinstellungen. (Tabelle 6.1)
- Der zweite Mechanismus (*S-Ca-Cl-Fe2*) war der Gedanke, dass stattdessen das Eisensalz der Hexafluorokieselsäure gebildet wurde bzw. gebildet werden sollte, wobei Ammoniumchlorid (wie auch beim ersten Mechanismus) als Unterstützung der Löslichkeit des Flussspates mitgeführt wurde. Die Eisen(II)-Ionen sollten dabei durch **FeSO₄-Zusatz in Lösung** eingebracht werden. (siehe Tabelle 6.2)
- Der dritte Mechanismus (*S-Ca-Fe0*) ersetzte lediglich das Eisen(II)-sulfat durch Carbonyleisenpulver und vertraute auf das Oxidationsvermögen der überschüssigen Schwefelsäure. (Tabelle 6.3)
- Mechanismus Vier und Fünf (*Na-N* und *S-N*) verwendeten statt Flussspat Ammoniumfluorid, um möglichst wenig Rückstand im Filter zu bekommen. Nummer Vier wechselte dafür mit Hilfe von Natronlauge ins basische Milieu und hoffte auf eine Verdrängungsreaktion von Ammoniak, während Nummer Fünf weiterhin im schwefelsauren blieb. (siehe Tabelle 6.4 und Tabelle 6.5)

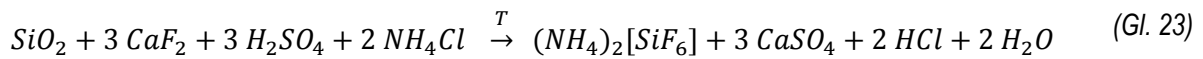


Tabelle 6.1: Methode 1 (S-Ca-Cl); Gewählte stöchiometrische Faktoren bei gegebener Materialeinwaage

Ansatz	SiO ₂		NH ₄ Cl	CaF ₂	H ₂ SO ₄	Temp. [°C]
M1-1 (25)	25 mg	1	2	3	3	20
M1-2 (25)		1	5	4,5	5,4	50
M1-3 (0)	0 mg	Vor- versuche	2	3	3	55
M1-4 (0)			5	4,5	5,4	80
M1-5 (35)	35 mg	1	2	3	3	80
M1-6 (35)		1	12	4,5	12	80
M1-7 (35)		1	16	9	15	80

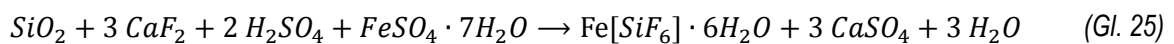


Tabelle 6.2: Methode 2 (S-Ca-Cl-Fe2); Gewählte stöchiometrische Faktoren bei gegebener Materialeinwaage

Ansatz	SiO ₂		NH ₄ Cl	CaF ₂	H ₂ SO ₄	FeSO ₄ · 7H ₂ O	Temp. [°C]
M2-1 (25)	25 mg	1	3,5	4,5	5,4	1,5	20
M2-2 (35)	35 mg	1	1	3	1	1	50
M2-3 (35)		1	3,5	4,5	2	1,5	80
M2-4 (35)		1	6	6	3	2	80

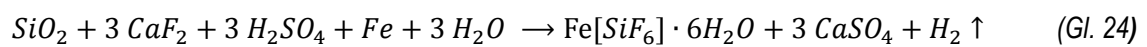


Tabelle 6.3: Methode 3 (S-Ca-Fe0); Gewählte stöchiometrische Faktoren bei gegebener Materialeinwaage

Ansatz	SiO ₂		CaF ₂	H ₂ SO ₄	FeC (99,7%)	Temp. [°C]
M3-1 (25)	25 mg	1	4,5	8,1	1,5	50

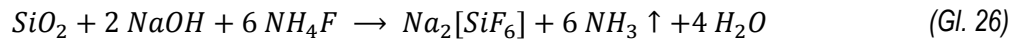


Tabelle 6.4: Methode 4 (Na-N); Gewählte stöchiometrische Faktoren bei gegebener Materialeinwaage

Ansatz	SiO ₂	NH ₄ F	NaOH	Temp. [°C]	
M4-1 (35)	35 mg	1	6	2	40
M4-2 (35)		1	9	4	80

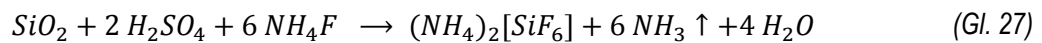


Tabelle 6.5: Methode 5(S-N); Gewählte stöchiometrische Faktoren bei gegebener Materialeinwaage

Ansatz	SiO ₂	NH ₄ F	H ₂ SO ₄	Temp. [°C]	
M5-1 (35)	35 mg	1	6	2	40
M5-2 (35)		1	9	6	80
M5-3 (35)		1	12,6	4	80
M5-4 (35)		1	19,5	8	80

Verändert wurde neben der Aufschlusstemperatur im Wasserbad auch

- die Dauer der Erwärmung (erst 15 Min., später 25 Min.)
- (zeitweilig auch) die Art der Wärmezufuhr (konstant oder nur vorwärmend bis zur Säurezugabe)
- Vorverdünnung der Edukte (erst 50 mL, später 75 mL)
- Zeitpunkt der Säurezugabe (nach 10 Min. Vorerwärmung der Eduktsuspension ODER gemeinsam nach Vorverdünnung)

Diese Auswahl wurde in den Tabellen des Abschnitts 3 unter der Bezeichnung ‚Art der Erwärmung‘ in den Nummer I, II bzw. III verkürzt aufgeführt, wobei (III) sich schlussendlich als die Beste erwies:

75 mL Vorverdünnung und kont. Erwärmen aller Edukte bei 80 über mind. 25 Minuten

6.1.2 Die Kalibrationsstandard der ICP-OES

Für die Siliziummessungen in der ICP-OES mussten vorab Kalibrationskurven für die einzelnen Analyten aufgenommen werden. Kalibrationspunkte wurden durch drei Kalibrationslösungen unterschiedlicher Siliziumkonzentrationen gesetzt. (Tabelle 6.6)

Aufgrund der äußerst schlechten Messergebnisse in der Reihe **F** (siehe Tabelle 6.47) wurden neue Standards hergestellt, die eine Matrix vergleichbar der einer Probenzusammensetzung ergeben sollten. Dafür wurden 500 mL einer Matrix-Stammlösung hergestellt, mit deren Hilfe kleine Mengen alter Lösungen für neue Standards verdünnt werden konnten²⁶. (Tabelle 6.7 Tabelle 6.8)

Für die Arbeiten in basischer Lösung in Messreihe **H** (siehe Tabelle 6.31) wurden (zwecks Kompensation des Alkali-Effekts [13]) zwei Standards mit NaOH-Matrix angesetzt (Tabelle 6.9).

Tabelle 6.6: Erster Ansatz für die ICP-OES-Kalibrationslösungen (Messreihe A-F)

Bezeichnung	Blank	10 ppm (Std.1)	100ppm (Std.2)
Hergestellt als	100 mL dest. Wasser	1 mg Si – Std. auf 100 mL verdünnt	10 mg Si – Std. auf 100 mL verdünnt

Tabelle 6.7: Zweiter Ansatz für die ICP-OES-Kalibrationslösungen

Bezeichnung	Blank	2,5 ppm (Std.1')	25 ppm (Std.2')
Hergestellt als 100 mL	25 mL dest. Wasser + 75 mL Matrix	25 mL Std.1 + 75 mL Matrix	25 mL Std.2+ 75 mL Matrix

Tabelle 6.8: Einwaagen für die Matrix-Stammlösung

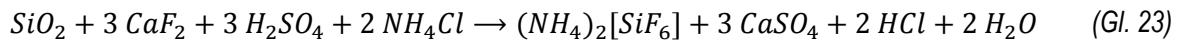
Stoff	CaF ₂	NH ₄ Cl	H ₂ SO ₄ (halbverdünnt)	FeSO ₄ · 7 H ₂ O
Menge in 500 mL Stammlösung	<u>1364,15 mg</u>	<u>728,06 mg</u>	<u>1727 µL</u>	<u>1624,61 mg</u>
Resultierende Menge in 75 mL	(204,7 mg)	(109,2 mg)	(259 µL)	(243,7 mg)

Tabelle 6.9: Herstellung basischer ICP-OES-Standards

Bezeichnung	Lauge	Blank	10ppm Si basisch
Hergestellt als	1048,7 mg NaOH (s), verdünnt auf 0,1 L	4445 µL Lauge, verdünnt auf 0,1 L	4445 µL Lauge + 1 mL Si – Standard, verdünnt auf 0,1 L

²⁶ Die Zusammensetzung der Matrix-Lösung orientierte sich am Mittelpunkt des Hyperwürfels und verwendete auch Restmengen der alten Kalibrationsstandards, um Kosten zu sparen.

6.1.3 Messreihe A & B (erste Versuche mit Quarz)



Mit Blick auf die Reaktionsgleichung des **Thalenser Aufschlusses (S-Ca-Cl)** ergab sich ursprünglich für eine vollwertige Methodenoptimierung ein *Versuchsplan mit fünf Faktoren auf zwei Stufen*²⁷, dessen Proben für ICP-OES-Messungen hätten angefertigt werden müssen.

- Von diesem Plan wurde jedoch frühzeitig wieder abgegangen, da die Filtrerrückstände auffällig in ihren Auswaagen den Einwaagen des Flussspates folgten. Damit stand schon vor den ICP-OES-Messungen zu befürchten, dass die Zersetzung der beiden schwerlöslichen Edukte unvollständig verlaufen sein könnte, damit alle Messungen mit hoher Quarz-Einwaage²⁸ von vornherein unbrauchbar waren und vorab verworfen werden konnten.
- Mit Hoffnung auf statistische Verwertbarkeit der kleineren Quarz-Einwaagen wurde somit aus dem *2⁵⁻¹-Halbzellenplan mit Einfachbestimmungen* ein **vollständiger 2⁴-Versuchsplan mit Doppelbestimmung** jeder Faktorkombination angefertigt²⁹. (siehe Tabelle 6.11)
- Jedes fertige Pulvergemisch dieser Reihen wurde hier mit vorerst nur 50 mL destillierten Wassers vorverdünnt. Die Temperierung erfolgte bei gleicher Zusammensetzung (siehe Tabelle 6.23 und Tabelle 6.24) sowohl bei Zimmertemperatur als auch bei 50.
- Um Klarheit über die Grenzen der Löslichkeit zu bekommen, wurde außerdem ein Kolben stöchiometrisch, aber in 10facher Menge eingewogen. (Probe E). Dessen Rückstand wurde mitsamt Filter in einem Tiegel verascht und gewogen. *Die Wägungen sind ebenfalls in Tabelle 6.24 zu finden. Jedoch wurde diese Probe nicht vermessen, da aufgrund der hohen Fluoridmenge in Lösung Schäden an den Wänden der ICP-OES-Fackel befürchtet wurden.*

Um die Untersuchungsergebnisse aus Thale (August 2014) zu replizieren, wurden außerdem einige Ferrosilika mit Königswasser vorbehandelt (**v-S-Ca-Cl**).

²⁷ Vier Edukte & die Temperatur, Stufen kodiert auf die Werte -1 und +1

²⁸ 50 statt nur 25 mg (als Faktoreinstellung +1 und -1)

²⁹ Reihe **B** ist also lediglich die Wiederholung von Reihe **A**. Die Nummerierung der Proben folgt dem fortlaufenden Gemischentwurf der ursprünglichen Liste. In den Tabellen der Reihen **A** und **B** sind die Proben jedoch nach Temperaturpaaren (F4) neu geordnet.

Der Löseversuch blieb jedoch bei FeSi15, FeSi30 und FeSi45 augenscheinlich erfolglos. Es konnte jedoch **FeSi6.5** im 500 mL-Maßkolben auf der Heizplatte oxidiert und der Niederschlag provisorisch im handelsüblichen Getränke-Shaker aufgelöst werden.

Tabelle 6.10: Messreihe A & B; Faktorenwahl M1-1(25) & M1-2(25); Aufschluss S-Ca-Cl

Ansatz	Stoffe		SiO ₂	NH ₄ Cl	CaF ₂	H ₂ SO ₄	Temp. [°C]
	Molare Masse	[g/mol]	60,09	53,49	78,1	98,08	
M1-1 (25)	Versuchsplan-Codierung (-1)		1	2	3	3	20
	Stoffmenge (mind.)	[mmol]	0,416	0,832	1,248	1,248	
	Einwaage (mind.)	[mg]	25,00	44,51	97,48	122,42	
	Volumen (48%; 1,38 g/mL)	[µL]					
M1-2 (25)	Versuchsplan-Codierung (+1)		1	5	4,5	5,4	50
	Stoffmenge (mind.)	[mmol]	0,416	2,080	1,872	2,247	
	Einwaage (mind.)	[mg]	25,00	111,27	146,22	220,35	
	Volumen (48%; 1,38 g/mL)	[µL]					

Tabelle 6.11: Versuchsplan für Messreihen A & B

Proben-Nr.		F1	F2	F3	F4
17	A/B	-1	-1	-1	-1
2	A/B	-1	-1	-1	+1
3	A/B	+1	-1	-1	-1
20	A/B	+1	+1	+1	+1
5	A/B	-1	-1	+1	-1
6	A/B	-1	+1	+1	+1
23	A/B	-1	+1	+1	-1
24	A/B	-1	+1	-1	1
25	A/B	+1	+1	-1	-1
10	A/B	+1	+1	-1	+1
27	A/B	+1	-1	+1	-1
28	A/B	-1	-1	+1	+1
13	A/B	+1	+1	+1	-1
14	A/B	+1	-1	+1	+1
15	A/B	-1	+1	-1	-1
32	A/B	+1	-1	-1	+1

In den ICP-OES-Messungen (Tabelle 6.45) erkennt man, dass die Aufschlüsse des **Quarz-Standards** in den Faktoreinstellungen M1-1(25) und M1-2(25) vollständig misslungen waren:

- In fast allen Proben lag Silizium bis zu 99,5% unter seinem Erwartungswertes. Und die Mittelwerte der Doppelbestimmung haben mitunter eine rel. Standardabweichung von über 20%.

- Derartige Werte und (Un-)Genauigkeiten sind typisch für Messsignale im Rauschbereich eines Analyten. Eine statistische Auswertung der Faktorenwirkung war somit unsinnig.
- **Einzig** in der *höheren Temperatur* konnte man einen **positiven Einfluss** auf die Ausbeute Silizium **erkennen**.

Im Gegensatz dazu war der Aufschluss bei **FeSi6.5** mit 50% Erwartungswert vergleichsweise geglückt. Dies hat zweierlei gezeigt:

- Zum einen hat sich die Anwendbarkeit der Methode zumindest bei diesem Material mit Blick auf die Erprobung in Thale 2014 hiermit nachträglich bestätigt - es fehlt ihr lediglich die universelle Anwendbarkeit auf andere Ausgangsmateriale.
- Zum anderen war die bestehende ICP-OES-Methode für die Silizium-Bestimmung (incl. ihrer Kalibrationsstandards) grundsätzlich geeignet.

Eine Fortführung der Untersuchungen war somit möglich.

6.1.4 Messreihe C, D & E (Synproportionierungsversuche)

Die Reihen *A* und *B* hatten für die Anwendung der Thalenser Methode einen scharfen Kontrast herausgearbeitet: Der Quarz-Standard war geradezu immun gegen die Aufschlussbemühungen; hingegen war das im KW-Voraufschluss aus FeSi6.5 gebildete Siliziumdioxid um den Faktor 100 besser aufzulösen.

- Somit musste im Folgenden die Frage geklärt werden, ob der Reaktionsmechanismus bezüglich SiO₂ modifikationsselektiv ist oder ob z.B. ein **Kontakt von Quarz mit Eisen in einem KW-Voraufschluss** die Modifikation günstig für den In-Situ-Aufschluss verändern könnte und ob nicht gerade auch FeSi6.5 beim Voraufschluss Eisen in sein gebildetes Siliziumdioxid eingebunden und deshalb leichter aufschliessbar war. (*v2-S-Ca-Cl* und *v0-S-Ca-Cl*) Für die Klärung dieser ersten Vermutung wurden nochmals die Faktoreneinstellung *M1-2 (25)* genutzt (siehe Tabelle 6.10).
- Eine zweite naheliegende Vermutung (*S-Ca-Cl-Fe2*) aus den vorangegangenen Versuchen war, dass durch die Präsenz von Eisen (nicht wie vermutet das Ammonium- sondern) das **Eisensalz** der **Hexafluorokieselsäure** gebildet worden sein könnte. Ein Zusatz von Eisen(II)-Ionen im

Hauptaufschluss hätte also ggf. die Aufschliessbarkeit des Quarz-Standards verbessern können. Damit wäre die befürchtete Modifikationsabhängigkeit unterminiert gewesen. Ausgehend von diesem neuen Reaktionsmechanismus wurde für den Hauptaufschluss die Faktoreneinstellung *M2-1(25)* entwickelt und getestet. (Tabelle 6.12)

- Die dritte Frage (*S-Ca-Fe0*), die sich daraus ergab, war, ob man nicht auch schon das vorhandene Oxidationspotential des Reaktionsgemisches nutzen könnte - ob also für die Eisenkomplexbildung nicht auch schon der *Zusatz metallischen Eisens* genügen würde. Mit den Einstellung *M3-1(25)* und etwas Carbonyleisenpulver wurde dieser Frage nachgegangen. Durch die erwartete Wasserstoff-Gasentwicklung war jedoch eine verdrängende (schleppende) Wirkung auf das Zwischenprodukt Fluorwasserstoff aus der Flüssigphase zu befürchten, was die Hexafluorosilikat-Ausbeute hätte schmälern können. (Tabelle 6.13)
- Der vierte Gedanke (*v3-S-Ca-Cl*) befasste sich speziell mit der Weigerung des FeSi45 zur SiO₂-Bildung, die (bei 350 Aufschlussstemperatur im Voraufschluss) in einem scharfen Gegensatz zur Oxidierbarkeit des FeSi6.5 stand: Beide Pulver unterschieden sich lediglich durch die Verdüsung ihrer Metallschmelzen³⁰. Der Grund konnte also nur in ihrer Oberflächenbeschaffenheit liegen. Metallisches Eisen und Eisen(III)-Ionen haben laut ihrem FROST- Diagramm [14] (Abbildung 6.1) die Möglichkeit, in saurem Milieu zu Eisen(II)-Ionen zu synproportionieren. Demgemäß wurde FeCl₃ im KW-Voraufschluss zugesetzt, auf dass dadurch die Oxidation des Eisens im FeSi45 angestoßen bzw. unterstützt werden möge. (Tabelle 6.25)

Tabelle 6.12: Messreihe C, D & E, Faktorenwahl M2-1(25); Aufschluss S-Ca-Cl-Fe2

Ansatz	Stoffe		SiO ₂	NH ₄ Cl	CaF ₂	H ₂ SO ₄	FeSO ₄ ·7H ₂ O
	Molare Masse	[g/mol]	60,1	53,5	78,1	98,1	277,97
M2-1 (25)	Überstöchiometrischer Faktor		1	3,5	4,5	5,4	1,5
	Stoffmenge (mind.)	[mmol]	0,416	1,456	1,872	2,247	0,624
	Einwaage (mind.)	[mg]	25,00	77,89	146,22	220,35	173,43
	Volumen (48%; 1,38 g/mL)	[µL]				333	

³⁰ Das Erste entsteht durch einen Hochdruckwasserstrahl, das Zweite durch Verdüsen mit Inertgas. Entsprechend unterscheiden sich beide in ihrem Sauerstoff-Gehalt. Beide Anteile liegen laut CoA mit 0,38 und 0,25% aber nur geringfügig auseinander.

Tabelle 6.13: Messreihe C, D & E; Faktorenwahl M3-1(25); Aufschluss S-Ca-Fe0

Ansatz	Stoffe		SiO ₂	CaF ₂	H ₂ SO ₄	FeC (99,7%)
	Molare Masse	[g/mol]	60,1	78,1	98,1	55,9
M3-1 (25)	Überstöchiometrischer Faktor		1	4,5	8,1	1,5
	Stoffmenge (mind.)	[mmol]	0,416	1,872	3,370	0,624
	Einwaage (mind.)	[mg]	<u>25,00</u>	<u>146,22</u>	<u>330,52</u>	<u>34,96</u>
	Volumen (48%; 1,38 g/mL)	[μ L]			<u>499</u>	

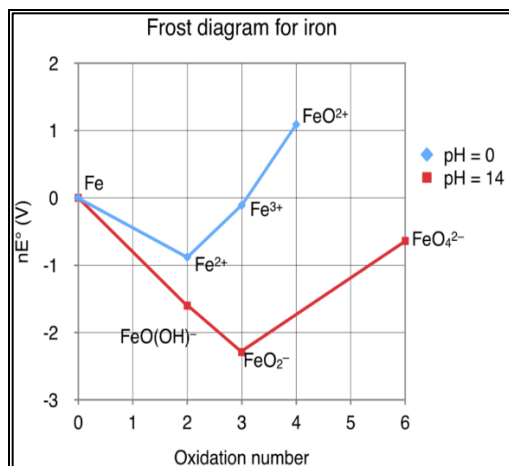


Abbildung 6.1: FROST-Diagramm von Eisen

Alle vier Ansätze wurden in den Proben der Reihen **C**, **D** und **E** verstreut und kombiniert verfolgt. Die Buchstaben **C**, **D** und **E** standen hierbei stellvertretend für die untersuchten Ausgangsmaterialien Quarz, FeSi_{6.5} und FeSi₄₅. Die Faktorenkombinationen waren bezüglich Siliziumdioxid alle überstöchiometrisch. Bei allen Voraufschlüssen wurde diesmal mit unverdünntem Königswasser gearbeitet. Die Hauptaufschlüsse geschahen bei 50. (Tabelle 6.26)

Nach dem heißen Königswasseraufschluss sollten die Niederschläge abfiltriert und anschließend mitsamt dem Filter in den PP-Kolben (**34 C - 46 E**) aufgeschlossen werden. Konkret: Calciumfluorid und der jeweilige zweite Hilfsstoff (eisenhaltig) wurden vorab eingewogen, dann der Filter mit Niederschlag und ca. 50 mL destilliertes Wasser beigelegt und anschließend im Wasserbad bei 50 erwärmt. Nach Erreichen der Temperatur wurde dann die halbverdünnte Schwefelsäure eingimpft, das Gemisch ca. 10-15 Minuten weiter erwärmt nach Abkühlung auf 100 mL aufgefüllt und abfiltriert.

Ursprünglich waren alle drei Messreihen (**C**, **D** & **E**) als Doppelbeprobungen angedacht. Aus der Befürchtung heraus, dass die freigesetzten Fluoridionen möglicherweise als Fluorwasserstoff aus dem Kolben flüchten und damit die vollständige Bildung der Fluorosilikate schmälern würden, ging man

dazu über, die Wiederholungsversuche (**47 C - 59 E**) mit 70 mL Wasser bis auf 50 zu erwärmen, dann aber nach Säure-Impfung **unvermittelt** alles zu verschließen und während des Abkühlens reagieren zu lassen.

Somit wurden hier erstmalig die Vorverdünnung und die Art der Wärmedosierung zu einem fünften und sechsten Untersuchungsaspekt einer Messreihen.

Aus den **ICP-OES-Messungen** (Tabelle 6.46) hat sich mehreres ergeben.

- Zum einen kann Quarz (**1. Vermutung**) im bereits oxidierten Zustand im KW-Voraufschluss nicht zur Umstrukturierung und zur Einbindung von Eisen bewegt werden kann. Und da sich die Siliziumkonzentrationen in Lösung mit hoher und niedriger Einwaage³¹ nicht nennenswert unterschieden, konnte man daraus nur schließen, dass bei der Faktoreneinstellung *MI-2(25)* für dieses Ausgangsmaterial keine besseren Konzentrationswerte / Löslichkeiten erreicht ließen.
- Auch hat sich gezeigt, dass im Hauptaufschluss der Zusatz eines Eisen(II)-Salz einen höheren, der Zusatz elementaren Eisens einen niedrigeren Siliziumwert in Lösung hervorruft. Das bedeutet zum einen, dass (**3. Vermutung**) freiwerdender Wasserstoff tatsächlich eine schleppende Wirkung auf gelöste Fluorwasserstoff – Gas hat, zum anderen (**2. Vermutung**) aber auch die gute Löslichkeit von Eisenhexafluorosilikat grundsätzlich eine Treibkraft für das Auflösen von SiO₂ zu sein scheint - und dies prinzipiell unabhängig davon, ob nun das Eisen bereits oxidiert vorliegt oder nicht.
- Bezüglich der **4. Vermutung** konnte man erkennen, dass das Angebot einer *Synproportionierung des Eisens im Voraufschluss* von keinem der Ferrosilika angenommen wurde bzw. sich nachfolgend keine Verbesserung der Siliziumlöslichkeit erkennen ließ.

Und um einerseits die Reaktion vollständiger vorantreiben zu können, ohne dabei unbeabsichtigt Fluorwasserstoff auszutreiben, wurde für die folgenden Reihen die Variante des fortlaufenden Erwärmung bei hohen Temperaturen festgelegt, gleichzeitig aber das Volumen der Vorverdünnung im Kolben von 50 auf 70-75 mL angehoben. Außerdem wurde für die kommenden ICP-OES-Messungen die Anzahl der aufzunehmenden Kalibrationskurven (Wellenlängen) auf die zwei Besten reduziert, um den Messaufwand und den Gasverbrauch zu verringern.

³¹ *Hohe Einwaage* meint hier eine Einwaage von 25 mg Quarz ohne Voraufschluss. *Niedrige Einwaage* meint die Restmenge SiO₂, die nach Voraufschluss als Rückstand im Filter blieb (ca. 3–15 mg).

6.1.5 Messreihe F (Quarz und Eisen(II)-sulfat)

Für die Versuchsreihe *F* wurde der methodische Ansatz der Darstellung des löslichen Eisensalzes weiterverfolgt (*S-Ca-Cl-Fe2*). Um die Löslichkeit des Calciumfluorids zu verbessern wurde der Einsatz von Ammoniumchlorid nach dem Muster der vorangegangenen Reihen beibehalten. Dadurch sollte dem Mechanismus nach wie vor die Möglichkeit offengehalten werden, mit dem Quarz auch das Ammoniumsalz ausbilden zu können.

Die Einwaage des Ausgangsmaterials wurde hier erstmalig auf 35 mg festgelegt (Tabelle 6.14) Mit den vier Reaktionspartnern & der Temperatur waren fünf Faktoren auszumachen, die es zu variieren galt. Da hier bei den Faktorenwirkungen mit Nichtlinearitäten gerechnet werden konnte, musste ein **dreistufiger Plan nach Box-Behnken**³² [12] erstellt werden (Tabelle 6.15) (Tabelle 6.28)

Die erste ICP-OES-Messung dieser Reihe geschah am 12.09.2019. Sie wurde vorzeitig abgebrochen, da die Messwerte der Proben nach erfolgreicher Kalibration negativ waren³³. Um die hergestellten Proben dennoch verwenden zu können, wurden neue Kalibrationsstandards hergestellt, deren Matrix den Inhaltsstoffen der Proben *61-105 ff*³⁴ ähnlicher waren. (siehe Abschnitt 6.1.2)

Die ICP-OES-Messung wurde am 23.09.19 wiederholt (Tabelle 6.47). Die Messreihe F muss als Misserfolg in Bezug auf das Optimierungsvorhaben gewertet werden, da keiner der Siliziumwerte über 1 mg/L bzw. über 1 % vom Erwartungswert liegt.

³² Bei fünf Faktoren auf drei Stufen nach diesem Versuchsschema waren das zum einen 40 mittige Messungen auf den Kanten des fünfdimensionalen Versuchsraumes (Hyperwürfel) und zum anderen eine Dreifachmessung im Würfelzentrum (Probe *67, 76 & 91*) um die Ungenauigkeit der Methode abzuschätzen.

³³ Das bedeutete, dass selbst das Blank-Signal intensiver war als das höchste Probensignal.

³⁴ Die Bezeichnung *ff* kennzeichnet lediglich, dass hier schlussendlich der Box-Benken-Plan statt des ursprünglichen voll-faktoriellen zweistufigen Versuchsplans (Buchstabe *f*) verwendet wurde.

Tabelle 6.14: Messreihe F; Faktorenwahl M2-2,-3 und -4(35); Aufschluss S-Ca-Fe2

Ansatz	Stoffe		SiO ₂	NH ₄ Cl	CaF ₂	H ₂ SO ₄	FeSO ₄ · 7H ₂ O	Temp. [°C]
	Molare Masse	[g/mol]	60,1	53,5	78,1	98,1	277,9	
M2-2 (35)	Versuchsplan - Kodierung (-1)		1	1	3	1	1	40
	Stoffmenge (mind.)	[mmol]	0,582	0,582	1,747	0,582	0,582	
	Einwaage (mind.)	[mg]	<u>35,00</u>	<u>31,16</u>	<u>136,47</u>	<u>57,13</u>	<u>161,87</u>	
	Volumen (48%, 1,38 g/mL)	[µL]				<u>86</u>		
M2-3 (35)	Versuchsplan - Kodierung (0)		1	3,5	4,5	2	1,5	60
	Stoffmenge (mind.)	[mmol]	0,582	2,039	2,621	1,165	0,874	
	Einwaage (mind.)	[mg]	<u>35,00</u>	<u>109,05</u>	<u>204,71</u>	<u>114,26</u>	<u>242,80</u>	
	Volumen (48%, 1,38 g/mL)	[µL]				<u>172</u>		
M2-4 (35)	Versuchsplan - Kodierung (+1)		1	6	6	3	2	80
	Stoffmenge (mind.)	[mmol]	0,582	3,495	3,495	1,747	1,165	
	Einwaage (mind.)	[mg]	<u>35,00</u>	<u>186,93</u>	<u>272,94</u>	<u>171,38</u>	<u>323,73</u>	
	Volumen (48%, 1,38 g/mL)	[µL]				<u>259</u>		

Tabelle 6.15: Versuchsplan der Messreihe F

Proben-Nr.	P1	P2	P3	P4	P5	Proben-Nr.	P1	P2	P3	P4	P5		
61	ff	0	0	+1	0	+1	81	ff	-1	0	+1	0	0
62	ff	0	0	0	+1	+1	82	ff	0	0	0	-1	+1
63	ff	0	-1	0	-1	0	83	ff	0	0	0	-1	-1
64	ff	+1	0	0	+1	0	84	ff	-1	0	-1	0	0
65	ff	0	0	-1	0	+1	85	ff	+1	+1	0	0	0
66	ff	0	+1	0	0	-1	86	ff	0	0	+1	-1	0
67	ff+	0	0	0	0	0	87	ff	0	+1	0	-1	0
68	ff	+1	0	0	-1	0	88	ff	-1	+1	0	0	0
69	ff	0	-1	-1	0	0	89	ff	-1	0	0	0	+1
70	ff	0	0	-1	0	-1	90	ff	-1	0	0	+1	0
71	ff	0	0	0	+1	-1	91	ff+	0	0	0	0	0
72	ff	+1	0	0	0	-1	92	ff	+1	-1	0	0	0
73	ff	0	+1	0	0	+1	93	ff	0	+1	-1	0	0
74	ff	0	0	-1	+1	0	94	ff	-1	0	0	0	-1
75	ff	0	-1	+1	0	0	95	ff	0	+1	+1	0	0
76	ff+	0	0	0	0	0	96	ff	+1	0	0	0	+1
77	ff	0	-1	0	+1	0	97	ff	0	0	+1	+1	0
78	ff	0	-1	0	0	-1	98	ff	-1	-1	0	0	0
79	ff	+1	0	+1	0	0	99	ff	-1	0	0	-1	0
80	ff	0	-1	0	0	+1	100	ff	0	0	+1	0	-1
81	ff	-1	0	+1	0	0	101	ff	0	0	-1	-1	0
82	ff	0	0	0	-1	+1	102	ff	+1	0	-1	0	0
83	ff	0	0	0	-1	-1	103	ff	0	+1	0	+1	0
84	ff	-1	0	-1	0	0	104	ff+	-1	-1	-1	-1	-1
85	ff	+1	+1	0	0	0	105	ff+	+1	+1	+1	+1	+1

6.1.6 Messreihe G (Kolbenrückstände ohne SiO₂)

In dieser Messreihe sollte abseits der Methodenoptimierung der Effekt der Ausfällung von Gips bzw. die vollständige Löslichkeit von Calciumfluorid in den gewählten Parametern (Tabelle 6.16) der Messreihe *F* nachvollzogen werden, um eine mögliche Ursache für die niedrigen Siliziumwerte zu finden.

Über die Analyse der Auswaagen der Filtrerrückstände (Tabelle 6.39) konnte gezeigt werden, dass sich durch erhöhte Präsenz von Ammoniumionen die Löslichkeit fällbarer oder schwerlöslicher Calciumverbindungen tatsächlich merklich erhöht.

Tabelle 6.16: Messreihe G; Faktorenwahl M1-3(0) und M1-4(0); Aufschluss S-Ca-Cl

Ansatz	Stoffe		SiO ₂	NH ₄ Cl	CaF ₂	H ₂ SO ₄	Temp. [°C]
	Molare Masse	[g/mol]	60,09	53,49	78,1	98,08	
M1-3 (0)	Stöchiometrischer Ansatz			2	3	3	55
	Stoffmenge (mind.)	[mmol]		0,832	1,248	1,248	
	Einwaage (mind.)	[mg]		44,51	97,48	122,42	
	Volumen (48%, 1,38 g/mL)	[µL]				185	
M1-4 (0)	Stöchiometrischer Ansatz			5	4,5	5,4	80
	Stoffmenge (mind.)	[mmol]		2,080	1,872	2,247	
	Einwaage (mind.)	[mg]		111,27	146,22	220,35	
	Volumen (48%, 1,38 g/mL)	[µL]				333	

6.1.7 Messreihe H & J (Basisches Milieu und Aerosil)

Bei den vorangegangenen Faktorenwahl lag der Siliziumhöchstwert in Lösung bei Quarz immer zwischen 0,6 und 0,8 mg/L. Und die Löslichkeitsuntersuchungen von Reihe *G* hatten die Vermutung nahegelegt, dass im Filtrationsrückstand unabsichtlich Siliziumdioxid vom entstehendem Gips umschlossen und mit ausgefällt worden sein könnte.³⁵

Aus diesem Grund wurde in den Reihen *H* und *K* erstmalig versucht, rückstandsfreie Mechanismen zu erproben (Tabelle 6.31 und Tabelle 6.32) Es sollte also kein schwerlöslicher Calciumsalz zum Einsatz kommen oder gar entstehen können. Als Fluoridionen-Quelle wurde hier erstmalig **Ammoniumfluorid** verwendet - ein gutlöslicher, aber auch instabiler Gefahrenstoff, dessen direkter manueller Einsatz bis dato (eingedenk der allgemeiner Zielstellung) immer vermieden wurde.

³⁵ Erst später fiel der Verdacht auf ungelösten Flussspat als Rückstand und Ursache des schlechten Si-Wert in Lösung.

Damit ließen sich zwei neue Reaktionsansätze formulieren - für Arbeiten im **basischen (Na-N)** und im **sauren Milieu (S-N)**. (Tabelle 6.17 und Tabelle 6.18)

Die Löslichkeiten beider Hexafluorosilikate unterscheiden sich zwar um mehr als eine Zehnerpotenz³⁶, lagen jedoch in beiden Fällen (ausgehend von den gewählten Eduktkonzentrationen) für wässrige Lösungen in akzeptablen Größenordnungen.

Da beide Mechanismen praktisch noch unerforscht waren, jedoch schon gewisse Erkenntnisse aus den letzten Reihen gewonnen werden konnte, gab es hier neben der Wahl der Eduktmengen auch wieder die Frage nach der Temperatur und der Wärmeführung³⁷ zu klären.

Tabelle 6.17: Messreihe H; Faktorenwahl M4-1(35) und M4-2(35); Aufschluss Na-N

Ansatz	Stoffe		SiO ₂	NH ₄ F	NaOH	Temp. [°C]
	Molare Masse	[g/mol]	60,09	37,04	40,00	
M4-1(35)	stöchiometrischer Faktor		1	6	2	40
	Stoffmenge (mind.)	[mmol]	0,582	3,495	1,165	
	Einwaage (mind.)	[mg]	35,00	129,45	46,59	
	1048,7 NaOH in 100 mL	[µL]			4443	
M4-2(35)	überstöchiometrischer Faktor		1	9	4	80
	Stoffmenge (mind.)	[mmol]	0,582	5,242	2,330	
	Einwaage (mind.)	[mg]	35,00	194,17	93,18	
	1048,7 NaOH in 100 mL	[µL]			8886	

Tabelle 6.18: Messreihe J; Faktorenwahl M5-1(35) und M5-2(35); Aufschluss S-N

Ansatz	Stoffe		SiO ₂	NH ₄ F	H ₂ SO ₄	Temp. [°C]
	Molare Masse	[g/mol]	60,09	37,04	98,08	
M5-1 (35)	stöchiometrischer Faktor		1	6	2	40
	Stoffmenge (mind.)	[mmol]	0,582	3,495	1,165	
	Einwaage (mind.)	[mg]	35,00	129,45	114,26	
	Volumen (48%, 1,38 g/mL)	[µL]			172	
M5-2 (35)	überstöchiometrischer Faktor		1	9	6	80
	Stoffmenge (mind.)	[mmol]	0,582	5,242	3,495	
	Einwaage (mind.)	[mg]	35,00	194,17	342,77	
	Volumen (48%, 1,38 g/mL)	[µL]			517	

³⁶ Für (NH₄)₂[SiF₆]: 104 mmol / 100 mL ; für Na₂[SiF₆]: 4,05 mmol / 100 mL

³⁷ Nur Vorwärmen (reine Aktivierung) oder kontinuierliches Erwärmen während der Reaktion

Bei den Messreihe **H** und **J** wurde neben den beiden Ausgangsmaterialien Quarz und Ferrosilizium 6.5 auch erstmalig pyrogene Kieselsäure (Aerosil 200) untersucht.³⁸ Da die Messungen dieses ‚neuen‘ Materials nach den Maßgaben der Reihe F bislang nicht erfolgt waren, wurden nachträglich zwei Referenzprobe Aerosils mit Calciumfluorid und Eisen(II)-sulfat aufgeschlossen, um einen Vergleich mit allen ICP-OES-Werten der aktuellen und vergangenen Reihen zu haben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden alle Proben vorab in Tabelle 6.19 zusammengefasst dargestellt.

Tabelle 6.19: Überblick über die Messungen der Reihen H und J

Probennummer	Edukt	Basizität	Wärmeführungsart ³⁹		Fluorid-Quelle	Eisen-einsatz	Wiederfindung (Si)
117 H	Quarz. mit NH ₄ F	mäßig	40	Methode II	min. NH ₄ F	ohne	0,38 %
118 H		stark			max. NH ₄ F		0,52 %
119 H		mäßig	40	Methode I	min. NH ₄ F		0,57 %
120 H		stark			max. NH ₄ F		0,49 %
121 H		mäßig	80	Methode II	min. NH ₄ F		0,43 %
122 H		stark			max. NH ₄ F		0,43 %
123 H		mäßig		Methode I	min. NH ₄ F		0,64 %
124 H		stark			max. NH ₄ F		0,48 %
133 H	FeSi6.5 mit NH ₄ F	mäßig	80	Methode II	min. NH ₄ F	ohne	0,83 %
134 H				Methode I			0,97 %
144 H	Aerosil	mäßig	40	Methode III	min. NH ₄ F	ohne	10,22 %
145 H		stark	80				12,11 %
149 fH		mäßig	80				FeSO ₄
Probennummer	Edukt	Acidität	Wärmeführungsart		Fluorid-Quelle	Eisen-einsatz	Wiederfindung (Si)
129 J	Quarz. mit NH ₄ F	mäßig	76	Methode II	min. NH ₄ F	ohne	1,36 %
130 J		stark	72		max. NH ₄ F		2,40 %
131 J		mäßig	76	Methode I	min. NH ₄ F		1,53 %
132 J		stark	72		max. NH ₄ F		2,71 %
142 ff	Aerosil mit CaF ₂	mäßig	80	Methode I	CaF ₂ , viel NH ₄ Cl	FeSO ₄	12,47 %
143 ff		schwach	50		min. CaF ₂ , min. NH ₄ Cl		4,08 %
146 J	Aerosil	mäßig	38°C	Methode III	min. NH ₄ F	ohne	36,14 %
147 J		stark	80		max. NH ₄ F		41,30 %
148 fJ		mäßig	80		min. NH ₄ F		FeSO ₄

³⁸ Ebenso wurden hier auch die anderen Ferrosilika untersucht. Aufgrund der schlechten Auflösung wurden diese Proben jedoch nicht vermessen.

³⁹ Methode I: 70 mL Vorverdünnung aller Pulvereinwaagen → 10 min Erwärmen ohne Säure / Base
→ dann Säure(Base) zusetzen und GEMEINSAMES Erwärmen (10min) → abkühlen lassen
Methode II: Vorverdünnen + Erwärmen → Säure(Base) zusetzen OHNE weiteres Erwärmen
Methode III: gemeinsames Vorverdünnen und Erwärmen aller Reaktionsteilnehmer

Mit Blick auf die ICP-OES-Messungen (Tabelle 6.49) konnte mehreres festgestellt werden.

- Zum ersten bringt die Methode (III) des gemeinsamen, langen Erwärmens aller Reaktionsteilnehmer in Vorverdünnung die besten Ergebnisse.
- Außerdem war tatsächlich die Oberfläche (Modifikation) des Siliziumdioxids ausschlaggebend für den Erfolg des Mechanismus: Die Ergebnisse gelösten Siliziums von Aerosil und Quarz unterscheiden sich in beiden Milieus um eine Zehnerpotenz.
- Was wiederum das Milieu selbst angeht, so erkennt man, dass ein Arbeiten in Lauge grundsätzlich möglich ist, jedoch die Siliziumwerte im Säuren bis zu dreimal höher ausfallen.
- Und die Bildung von Eisenhexafluorosilikat scheint grundsätzlich nur im Säuren möglich zu sein. Im Basischen fiel Eisen im Bodensatz aus und band dabei wahrscheinlich auch Silizium in diesen Niederschlag ein, was den Konzentration in Lösung deutlich verminderte.

6.1.8 Messreihe K & L (Erste Arbeit mit Nanopartikeln)

Die Bildung löslicher Siliziumkomplexe hatte sich in den vorangegangenen Messreihen im basischen Medium als machbar erwiesen - allerdings in nennenswerten Umfang ausschließlich bei **Aerosil 200**. Der **Quarz**-Standard wiederum war bei den gewählten Edukt Einwaagen weder im sauren noch im basischen Milieu nennenswert löslich.

Erstmalig wurde **SBA-15** mit den beiden anderen verfügbaren SiO₂-Materialien aufgeschlossen und verglichen (siehe Tabelle 6.33).

Die Messreihen K und L waren schwefelsaure Aufschlüsse mit nochmals gesteigerten Eduktmengen. Reaktionsweg **K** war der fällungsfreie Reaktionsweg (**S-N**, Tabelle 6.20) und Reaktionsweg **L** der fällungsbehaftete (**S-Ca-Cl**, Tabelle 6.21).

Die große Überraschung der ICP-OES-Messung (Tabelle 6.50) war, dass **SBA-15** in puncto Zugänglichkeit (**S-Ca-Cl**) dem Aerosil200 näherzustehen schien als dem Quarz. Und die Arbeit mit Ammoniumfluorid (**S-N**) hatten sich bis zu dieser Messreihe hin zwar immer als erfolgreich erwiesen, sollte jedoch nur die Grenzen des Möglichen für den Mechanismus der Hexafluorosilikat-Bildung aufzeigen. Für die angestrebte SOP sollte jedoch immer noch das ungefährlichere **Calciumfluorid** bevorzugt werden.

Tabelle 6.20: Messreihe K; Faktorenwahl M5-1,-3 und -4(35), Aufschluss S-N

Ansatz	Stoffe		SiO ₂	NH ₄ F	H ₂ SO ₄	Temp. [°C]
	Molare Masse	[g/mol]	60,09	37,04	98,08	
M5-1(35)	stöchiometrischer Faktor		1	6	2	80
	Stoffmenge (mind.)	[mmol]	0,582	3,495	1,165	
	Einwaage (mind.)	[mg]	35,00	129,45	114,26	
	Volumen (48%; 1,38 g/mL)	[µL]			172	
M5-3(35)	überstöchiometrischer Faktor		1	12,6	4	80
	Stoffmenge (mind.)	[mmol]	0,582	7,339	2,330	
	Einwaage (mind.)	[mg]	35,00	271,84	228,51	
	Volumen (48%; 1,38 g/mL)	[µL]			345	
M5-4(35)	überstöchiometrischer Faktor		1	19,5	8	80
	Stoffmenge (mind.)	[mmol]	0,582	11,358	4,660	
	Einwaage (mind.)	[mg]	35,00	420,70	457,02	
	Volumen (48%; 1,38 g/mL)	[µL]			690	

Tabelle 6.21: Messreihe L; Faktorenwahl M1-5,-6 und -7(35) und M5-2(35), Aufschluss S-Ca-Cl

Ansatz	Stoffe		SiO ₂	NH ₄ Cl	CaF ₂	H ₂ SO ₄	Temp. [°C]
	Molare Masse	[g/mol]	60,09	53,49	78,1	98,08	
M1-5(35)	stöchiometrischer Faktor		1	2	3	3	50
	Stoffmenge (mind.)	[mmol]	0,582	1,165	1,747	1,747	
	Einwaage (mind.)	[mg]	35,00	62,31	136,47	171,38	
	Volumen (48%; 1,38 g/mL)	[µL]				259	
M1-6(35)	überstöchiometrischer Faktor		1	12	4,5	12	80
	Stoffmenge (mind.)	[mmol]	0,582	6,990	2,621	6,990	
	Einwaage (mind.)	[mg]	35,00	373,87	204,71	685,53	
	Volumen (48%; 1,38 g/mL)	[µL]				1035	
M1-7(35)	überstöchiometrischer Faktor		1	16	9	15	80
	Stoffmenge (mind.)	[mmol]	0,582	9,319	5,242	8,737	
	Einwaage (mind.)	[mg]	35,00	498,49	409,41	856,91	
	Volumen (48%; 1,38 g/mL)	[µL]				1294	

6.1.9 Messreihe M & N (SBA-15-Filtrerrückstand)

Für die weiterführende, qualitative Einschätzung des Aufschlusses sollte statt des Filtrates der Filtrerrückstand untersucht werden. (Tabelle 6.35)

Da man dort Calcium in Form von Gips vermuten konnte, wurde der Rückstand zunächst in einer erhöhten Menge warmen Wassers und Salzsäure aufgelöst, um sämtliches Calcium in Lösung zu bringen. Der Nachweis und die Mengenbestimmung sollten dann als Wasserhärte [15] erfolgen.

Allerdings widersetzte sich der Niederschlag⁴⁰ jeglichen Löseversuchen; die pH-Wert-Einstellung und EDTA-Titration mit Farbumschlag waren erfolglos.

Aus diesem Grund sollte der Niederschlag mittels EDX-Analyse⁴¹ untersucht werden. Da sich der Rückstand aufgrund seiner Partikelgröße einer Homogenisierung durch Mörsern entzog, konnten die untersuchten Stempelproben für quantitative Aussagen nicht genutzt werden. Es konnte durch die Bildgebung und Analyse (Tabelle 6.22) lediglich gezeigt werden,

- dass die Partikel sehr divers in ihrer Gestalt - also ein Gemisch verschiedener Stoffe - waren.
- dass zwar markant Calcium, aber dafür kein Schwefel (also kein Gips) der Oberfläche abgelagert war
- ein hohes Maß an Fluor und Sauerstoff gegenüber Silizium und Calcium erkennbar war.

Eine künftige (im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführte) kristallographische Auswertung könnte demgemäß zu dem Ergebnis führen, dass es sich hier wahrscheinlich um Gemenge aus nicht-umgesetztem **Calciumfluorid** und mit **Silikat- bzw. Fluorosilikat-beladenen Nanopartikeln** handeln sollte.

Tabelle 6.22: EDX-Stempelproben der Filtrerrückstände [Molprozent der Elemente incl. Error]

Proben – Nr.	Hauptelemente		Halogene		weitere Elemente		
	<u>Si</u>	<u>Ca</u>	<u>F</u>		<u>S</u>	<u>N</u>	<u>O</u>
192M	<u>8.2</u> ±6 %	<u>13.9</u> ±3 %	<u>24.7</u> ±11 %		-	-	<u>53.3</u> ±11 %
193M	<u>4.5</u> ±6 %	<u>25.7</u> ±2%	<u>33.1</u> ±11 %		<u>0.1</u> ±37%	-	<u>30.5</u> ±12 %
194M	<u>0.5</u> ±7 %	<u>8.8</u> ±2 %	-		<u>0.01</u> ±27%	<u>43.6</u> ±11,5 %	<u>9.4</u> ±13%
195M	<u>3.2</u> ±7 %	<u>52.5</u> ±2 %	-		<u>0.2</u> ±34 %	-	<u>43.6</u> ±13 %
196N	<u>1.3</u> ±9 %	<u>21.4</u> ±12 %	<u>69.5</u> ±10 %		-	-	<u>7.3</u> ±15%
196N	<u>6.5</u> ±7 %	<u>20.6</u> ±3 %	<u>27.2</u> ±12%		<u>0.2</u> ±34 %	-	<u>45.1</u> ±12 %
197N	<u>4.5</u> ±6 %	<u>17.9</u> ±2 %	<u>32.1</u> ±11 %		-	-	<u>35.9</u> ±11 %
198N	<u>6.4</u> ±7 %	<u>38.8</u> ±2 %	<u>14.1</u> ±14 %		-	-	<u>40.1</u> ±13%
199N	<u>15.6</u> ±5 %	<u>7.2</u> ±3 %	<u>10.4</u> ±12 %		-	-	<u>61.3</u> ±10 %
200N	<u>4.0</u> ±6 %	<u>19.9</u> ±2 %	<u>28.1</u> ±11 %		-	-	<u>41.4</u> ±11 %

⁴⁰ Proben **190**, **192** & **193M** werden mit ihren Einwaagen nicht gelistet.

⁴¹ EDX steht für *energy dispersive X-ray spectroscopy*.

Die Arbeit geschah mittels Standardfreier Elektronenstrahlmikroanalyse. Gemessen wurde durch ein computergesteuertes Raster-Elektronenmikroskop der Firma TESCAN, *Model VEGA3*, W-REM Serie.

6.1.10 Messreihe N & O (Zweite Si-Messungen an SBA-15)

Für die letzte ICP-OES-Messung wurden in den Reihe *N* und *O* neunzehn neue Proben angefertigt (Tabelle 6.35 und Tabelle 6.36), von denen jedoch aus Zeitgründen nur die Reihe *N* analysiert wurde.

- Vier Proben (*177 K - 180 KF*), die in der vorangegangenen Messung (Tabelle 6.50) mangels Gases nicht mehr analysiert werden konnten, wurden nachgeholt bzw. als Referenz wiederholt. Ihr Wert hat sich dabei bestätigt (Tabelle 6.51). Damit war auch die Funktionalität des ICP-OES zu Beginn dieser Messreihe gegeben gewesen.
- Die drei folgenden Proben (*187 L, 188 L & 189 L*) waren ein Dreifachbestimmung der Parameter (*S-Ca-Cl, Ml-7(35)*), die bereits in Probe *153 L* erfolgreich für SBA-15 erprobt wurde.
- Die letzten fünf Proben (*196 N - 200 N*) waren Einzelwiederholungen von *154 L* und *168-170 L*.

Die ICP-OES-Messungen der Filtraten *196-200 N* waren erschreckend niedrig. Statt Werten zwischen 36–49 % des Silizium-Höchstwertes waren hier weniger als 1% zu finden - Werte, die eher an Reaktionsversuche mit Quarz-Standard erinnern. Das stellte die Ergebnisse der Reihe *K* und *L* massiv infrage, da die Aufschlüsse anscheinend unter unveränderten Vorgaben geschahen.

Die Idee vertauschter Ausgangsmaterialien oder Herstellungsfehler der neuen, verwendeten SBA-15-Charge wurden ausgeschlossen. Auch korngößenabhängiges Coating der Partikel (Passivierung) konnte zwar (siehe EDX) vermutet, aber nicht die Ursache dieses gewaltigen Unterschiedes im Gehalt gelösten Siliziums sein.

Schlussendlich konnte Fehler nur in der Verwendung anderen Filterpapiers bei der Abtrennung des Rückstandes vom Filtrat liegen: **Unbeladenes SBA-15** hat eine Korngröße von etwa 600 nm, die **verschiedenen Filterpapiere** jedoch Porengrößen zwischen 2000-11000 nm. Höchstwahrscheinlich wurde also - je nach Intensivität des Nachwaschens des Filterkuchens und dem gewählten Filterpapier und seiner Durchlässigkeit - Nanopartikel ins Filtrat gespült.

Damit sind auch die Messwertschwankungen der Probe *153 L* und ihre drei Wiederholungen (Tabelle 3.5) erklärbar: Es wurden in der ICP-OES keine echten Lösungen, sondern Suspensionen analysiert. Somit sind allerdings nicht nur die Analysen der rückstandsbehafteten (*S-Ca-Cl*) sondern auch die der rückstandsfreien (*S-N*) Aufschlüsse in ihrer Qualität und Reproduzierbarkeit sehr fraglich.

6.2 Edukt - Einwaagen

Tabelle 6.23: Messreihe A; Edukteinwaagen (in Milligramm)

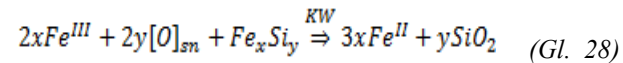
Proben-Nr.	Ausgangsmaterial		Fluorid-Quelle		Zusatzstoff 1		Reaktionsstarter		Gesamt-masse	Temperatur	
	Vorgabe & Einwaage		Vorgabe & Einwaage		Vorgabe & Einwaage		μL Lösung & mg Moleküle			Vorgabe & Messung [°C]	
17A	Quarz	25,00 <u>25,34</u>	CaF ₂	97,47 <u>97,19</u>	NH ₄ Cl	44,52 <u>45,93</u>	H ₂ SO ₄	185 <u>122,44</u>	<u>290,9</u>	20	21
2A	Quarz	25,00 <u>25,10</u>	CaF ₂	97,47 <u>97,46</u>	NH ₄ Cl	44,52 <u>45,15</u>	H ₂ SO ₄	185 <u>122,44</u>	<u>290,1</u>	50	50
3A	Quarz	25,00 <u>25,71</u>	CaF ₂	146,21 <u>146,28</u>	NH ₄ Cl	44,52 <u>44,50</u>	H ₂ SO ₄	185 <u>122,44</u>	<u>338,9</u>	20	23
20A	Quarz	25,00 <u>25,08</u>	CaF ₂	146,21 <u>146,12</u>	NH ₄ Cl	111,29 <u>112,73</u>	H ₂ SO ₄	333 <u>220,39</u>	<u>504,3</u>	50	51
5A	Quarz	25,00 <u>25,12</u>	CaF ₂	97,47 <u>97,85</u>	NH ₄ Cl	44,52 <u>44,53</u>	H ₂ SO ₄	333 <u>220,39</u>	<u>387,9</u>	20	23
6A	Quarz	25,00 <u>25,23</u>	CaF ₂	97,47 <u>98,23</u>	NH ₄ Cl	111,29 <u>112,54</u>	H ₂ SO ₄	333 <u>220,39</u>	<u>456,4</u>	50	51
23A	Quarz	25,00 <u>25,90</u>	CaF ₂	97,47 <u>97,96</u>	NH ₄ Cl	111,29 <u>111,59</u>	H ₂ SO ₄	333 <u>220,39</u>	<u>455,8</u>	20	21
24A	Quarz	25,00 <u>25,48</u>	CaF ₂	97,47 <u>97,15</u>	NH ₄ Cl	111,29 <u>112,70</u>	H ₂ SO ₄	185 <u>122,44</u>	<u>357,8</u>	50	51
25A	Quarz	25,00 <u>25,35</u>	CaF ₂	146,21 <u>147,21</u>	NH ₄ Cl	111,29 <u>112,76</u>	H ₂ SO ₄	185 <u>122,44</u>	<u>407,8</u>	20	21
10A	Quarz	25,00 <u>25,36</u>	CaF ₂	146,21 <u>146,25</u>	NH ₄ Cl	111,29 <u>112,50</u>	H ₂ SO ₄	185 <u>122,44</u>	<u>406,5</u>	50	52
27A	Quarz	25,00 <u>26,07</u>	CaF ₂	146,21 <u>146,70</u>	NH ₄ Cl	44,52 <u>45,66</u>	H ₂ SO ₄	333 <u>220,39</u>	<u>438,8</u>	20	21
28A	Quarz	25,00 <u>25,58</u>	CaF ₂	97,47 <u>97,44</u>	NH ₄ Cl	44,52 <u>45,08</u>	H ₂ SO ₄	333 <u>220,39</u>	<u>388,5</u>	50	52
13A	Quarz	25,00 <u>26,86</u>	CaF ₂	146,21 <u>145,75</u>	NH ₄ Cl	111,29 <u>115,54</u>	H ₂ SO ₄	333 <u>220,39</u>	<u>508,5</u>	20	21
14A	Quarz	25,00 <u>24,91</u>	CaF ₂	146,21 <u>146,27</u>	NH ₄ Cl	44,52 <u>47,24</u>	H ₂ SO ₄	333 <u>220,39</u>	<u>438,8</u>	50	51
15A	Quarz	25,00 <u>26,07</u>	CaF ₂	97,47 <u>96,45</u>	NH ₄ Cl	111,29 <u>112,42</u>	H ₂ SO ₄	185 <u>122,44</u>	<u>357,4</u>	20	21
32A	Quarz	25,00 <u>25,68</u>	CaF ₂	146,21 <u>146,15</u>	NH ₄ Cl	44,52 <u>44,86</u>	H ₂ SO ₄	185 <u>122,44</u>	<u>339,1</u>	50	52

Tabelle 6.24: Messreihe B; Edukteinwaagen (in Milligramm)

Proben-Nr.	Vorgabe & Einwaage			Fluorid-Quelle			Zusatzstoff 1			Reaktionsstarter			Gesamt- masse	Temperatur	
	Vorgabe + Einwaage			Vorgabe & Einwaage			Vorgabe & Einwaage			μL Lösung & mg Moleküle				Vorgabe & Messung [°C]	
17B	Quarz	25,00	<u>25,77</u>	CaF ₂	97,47	<u>97,73</u>	NH ₄ Cl	44,52	<u>45,11</u>	H ₂ SO ₄	185	<u>122,44</u>	291,0	20	21
2B	Quarz	25,00	<u>25,49</u>	CaF ₂	97,47	<u>98,20</u>	NH ₄ Cl	44,52	<u>44,93</u>	H ₂ SO ₄	185	<u>122,44</u>	291,1	50	52
3B	Quarz	25,00	<u>25,99</u>	CaF ₂	146,21	<u>146,66</u>	NH ₄ Cl	44,52	<u>44,99</u>	H ₂ SO ₄	185	<u>122,44</u>	340,1	20	21
20B	Quarz	25,00	<u>25,96</u>	CaF ₂	146,21	<u>146,52</u>	NH ₄ Cl	111,29	<u>112,99</u>	H ₂ SO ₄	333	<u>220,39</u>	505,9	50	52
5B	Quarz	25,00	<u>25,72</u>	CaF ₂	97,47	<u>98,51</u>	NH ₄ Cl	44,52	<u>44,96</u>	H ₂ SO ₄	333	<u>220,39</u>	389,6	20	21
6B	Quarz	25,00	<u>25,58</u>	CaF ₂	97,47	<u>98,65</u>	NH ₄ Cl	111,29	<u>112,33</u>	H ₂ SO ₄	333	<u>220,39</u>	456,9	50	50
23B	Quarz	25,00	<u>25,86</u>	CaF ₂	97,47	<u>97,63</u>	NH ₄ Cl	111,29	<u>112,69</u>	H ₂ SO ₄	333	<u>220,39</u>	456,6	20	21
24B	Quarz	25,00	<u>25,49</u>	CaF ₂	97,47	<u>98,04</u>	NH ₄ Cl	111,29	<u>112,09</u>	H ₂ SO ₄	185	<u>122,44</u>	358,1	50	50
25B	Quarz	25,00	<u>25,57</u>	CaF ₂	146,21	<u>147,25</u>	NH ₄ Cl	111,29	<u>112,20</u>	H ₂ SO ₄	185	<u>122,44</u>	407,5	20	21
10B	Quarz	25,00	<u>25,93</u>	CaF ₂	146,21	<u>146,65</u>	NH ₄ Cl	111,29	<u>112,26</u>	H ₂ SO ₄	185	<u>122,44</u>	407,3	50	54
27B	Quarz	25,00	<u>25,49</u>	CaF ₂	146,21	<u>147,25</u>	NH ₄ Cl	44,52	<u>45,08</u>	H ₂ SO ₄	333	<u>220,39</u>	438,2	20	21
28B	Quarz	25,00	<u>25,70</u>	CaF ₂	97,47	<u>97,69</u>	NH ₄ Cl	44,52	<u>44,59</u>	H ₂ SO ₄	333	<u>220,39</u>	388,4	50	52
13B	Quarz	25,00	<u>25,21</u>	CaF ₂	146,21	<u>146,74</u>	NH ₄ Cl	111,29	<u>112,52</u>	H ₂ SO ₄	333	<u>220,39</u>	504,9	20	20
14B	Quarz	25,00	<u>25,00</u>	CaF ₂	146,21	<u>146,71</u>	NH ₄ Cl	44,52	<u>45,06</u>	H ₂ SO ₄	333	<u>220,39</u>	437,2	50	52
15B	Quarz	25,00	<u>25,49</u>	CaF ₂	97,47	<u>98,42</u>	NH ₄ Cl	111,29	<u>112,15</u>	H ₂ SO ₄	185	<u>122,44</u>	358,5	20	20
32B	Quarz	25,00	<u>25,48</u>	CaF ₂	146,21	<u>146,95</u>	NH ₄ Cl	44,52	<u>44,98</u>	H ₂ SO ₄	185	<u>122,44</u>	339,8	50	52
FeSi 6.5 Ref.	SiO ₂	330,53	<u>21,35</u>	CaF ₂	243,96	<u>244,45</u>	NH ₄ Cl	185,70	<u>185,80</u>	H ₂ SO ₄	555	<u>367,73</u>	819,3	20	21
E	Quarz	250	<u>251,60</u>	CaF ₂	974,7	<u>974,48</u>	NH ₄ Cl	445,2	<u>447,92</u>	H ₂ SO ₄	1848	<u>1224,38</u>	2898,4	50	52

Tabelle 6.25: Berechnete Einwaagen für Synproportionierung der Ferrosilika mit Eisen(III)-Ionen

Material	Silizium-anteil	Silizium - masse	Eisen - masse	Material- einwaage	FeCl ₃ ·6 H ₂ O
		in mg			in mg
FeSi6.5	6,46 %	11,69	169,23	<u>180,92</u>	<u>1638,22</u>
FeSi15	14,30 %	11,69	70,04	<u>81,73</u>	<u>678,03</u>
FeSi30	28,50 %	11,69	29,32	<u>41,01</u>	<u>283,84</u>
FeSi45	44,50 %	11,69	14,58	<u>26,26</u>	<u>141,10</u>
Quarz	46,75 %	11,69	0	<u>25,00</u>	0



Bemerkung:

Die Einwaagen der Ferrosilika in Tabelle 6.26 wurden im KWV aufgeschlossen und der Rückstand filtriert. (Werte siehe Tabelle 6.38). Die Filterauswaagen werden als Siliziumdioxid – Äquivalent angenommen und erscheinen in Tabelle 6.27 .

Tabelle 6.26: Messreihe C, D & E; Einwaagen im KWV

Proben – Nr.	Einsatzstoff			Zusatzpulver			HNO ₃ und HCl	
	Vorgabe und Einwaage			Vorgabe und Einwaage			in µL	
34C	Quarz	25,00	<u>26,38</u>	-	-	-	2	6
35C	Quarz	25,00	<u>26,05</u>	Fe-C	34,96	<u>35,88</u>	2	6
47C	Quarz	25,00	<u>26,50</u>	-	-	-	2	6
48C	Quarz	25,00	<u>26,63</u>	Fe-C	34,96	<u>36,34</u>	2	6
38D	FeSi6.5	180,92	<u>183,20</u>	-	-	-	14	42
39D	FeSi6.5	180,92	<u>182,96</u>	FeCl ₃ ·6 H ₂ O	1638,2	<u>1698,6</u>	14	42
49D	FeSi6.5	180,92	<u>183,74</u>	-	-	-	5	15
50D	FeSi6.5	180,92	<u>184,59</u>	FeCl ₃ ·6 H ₂ O	1638,2	<u>1008,6</u>	5	15
36D	FeSi6.5	180,92	<u>182,56</u>	-	-	-	14	42
37D	FeSi6.5	180,92	<u>182,09</u>	-	-	-	14	42
55D	FeSi6.5	180,92	<u>183,59</u>	-	-	-	5	15
56D	FeSi6.5	180,92	<u>184,37</u>	-	-	-	5	15
40E	FeSi45	26,26	<u>29,78</u>	-	-	-	2	6
41E	FeSi45	26,26	<u>26,87</u>	FeCl ₃ ·6 H ₂ O	141,10	<u>137,24</u>	2	6
51E	FeSi45	26,26	<u>30,76</u>	-	-	-	2	6
52E	FeSi45	26,26	<u>26,84</u>	FeCl ₃ ·6 H ₂ O	141,10	<u>160,56</u>	2	6
44E	FeSi45	26,26	<u>28,45</u>	-	-	-	2	6
45E	FeSi45	26,26	<u>27,92</u>	-	-	-	2	6
53E	FeSi45	26,26	<u>26,12</u>	-	-	-	5	15
54E	FeSi45	26,26	<u>31,75</u>	-	-	-	5	15
59E	FeSi6.5	180,92	<u>184,3</u>	Kein Voraufschluss				
46E	FeSi45	26,26	<u>25,66</u>	Kein Voraufschluss				

Tabelle 6.27: Messreihe C, D & E; Edukteinwaagen (in Milligramm)

Proben-Nr.	Ausgangsmaterial			Fluorid-Quelle			Zusatzstoff 1			Reaktionsstarter			Zusatzstoff 2			Gesamt-masse	Temperatur	
	Vorgabe & Einwaage			Vorgabe & Einwaage			Vorgabe & Einwaage			μL Lösung & mg Moleküle			Vorgabe & Einwaage				Vorgabe & Messung [°C]	
34C	Quarz	25,00	<u>11,1</u>	CaF ₂	146,22	<u>147,20</u>	NH ₄ Cl	111,29	<u>112,78</u>	H ₂ SO ₄	333	<u>220,35</u>	-	-	-	491,4	50	50
35C	Quarz	25,00	<u>15,2</u>	CaF ₂	146,22	<u>147,75</u>	NH ₄ Cl	111,29	<u>114,82</u>	H ₂ SO ₄	333	<u>220,35</u>	-	-	-	498,1	50	50
47C	Quarz	25,00	<u>4,2</u>	CaF ₂	146,22	<u>146,80</u>	NH ₄ Cl	111,29	<u>115,47</u>	H ₂ SO ₄	333	<u>220,35</u>	FeSO ₄ ·7 H ₂ O	173,54	<u>177,10</u>	663,9	50	50
48C	Quarz	25,00	<u>5,7</u>	CaF ₂	146,22	<u>146,04</u>	NH ₄ Cl	111,29	<u>112,74</u>	H ₂ SO ₄	333	<u>220,35</u>	FeSO ₄ ·7 H ₂ O	173,54	<u>175,36</u>	660,2	50	50
42C	Quarz	25,00	<u>25,98</u>	CaF ₂	146,22	<u>148,01</u>	-	-	-	H ₂ SO ₄	333	<u>220,35</u>	FeSO ₄ ·7 H ₂ O	173,43	<u>173,82</u>	568,2	50	50
43C	Quarz	25,00	<u>25,66</u>	CaF ₂	146,22	<u>147,22</u>	-	-	-	H ₂ SO ₄	333	<u>220,35</u>	Fe-C	34,96	<u>36,74</u>	430,0	50	50
57C	Quarz	25,00	<u>25,64</u>	CaF ₂	146,22	<u>146,88</u>	-	-	-	H ₂ SO ₄	333	<u>220,35</u>	FeSO ₄ ·7 H ₂ O	173,54	<u>178,77</u>	571,6	50	54
58C	Quarz	25,00	<u>25,85</u>	CaF ₂	146,22	<u>146,57</u>	-	-	-	H ₂ SO ₄	333	<u>220,35</u>	FeCl ₃ ·6H ₂ O	141,10	<u>143,42</u>	536,2	50	54
38D	SiO ₂ ·	25,00	<u>15,9</u>	CaF ₂	146,22	<u>147,00</u>	NH ₄ Cl	111,29	<u>116,00</u>	H ₂ SO ₄	333	<u>220,35</u>	-	-	-	499,2	50	52
39D	SiO ₂ ·	25,00	<u>7,2</u>	CaF ₂	146,22	<u>147,18</u>	NH ₄ Cl	111,29	<u>114,87</u>	H ₂ SO ₄	333	<u>220,35</u>	-	-	-	489,6	50	52
49D	SiO ₂ ·	25,00	<u>12,1</u>	CaF ₂	146,22	<u>146,82</u>	NH ₄ Cl	111,29	<u>114,43</u>	H ₂ SO ₄	333	<u>220,35</u>	-	-	-	493,7	50	52
50D	SiO ₂ ·	25,00	<u>10,8</u>	CaF ₂	146,22	<u>146,38</u>	NH ₄ Cl	111,29	<u>112,21</u>	H ₂ SO ₄	333	<u>220,35</u>	-	-	-	489,7	50	52
36D	SiO ₂ ·	25,00	<u>13,2</u>	CaF ₂	146,22	<u>147,40</u>	-	-	-	H ₂ SO ₄	333	<u>220,35</u>	FeSO ₄ ·7 H ₂ O	173,54	<u>175,33</u>	556,3	20	22
37D	SiO ₂ ·	25,00	<u>12,9</u>	CaF ₂	146,22	<u>148,33</u>	-	-	-	H ₂ SO ₄	333	<u>220,35</u>	FeSO ₄ ·7 H ₂ O	173,54	<u>176,40</u>	558,0	50	50
55D	SiO ₂ ·	25,00	<u>16,8</u>	CaF ₂	146,22	<u>145,15</u>	-	-	-	H ₂ SO ₄	333	<u>220,35</u>	FeSO ₄ ·7 H ₂ O	173,54	<u>175,10</u>	557,4	20	22
56D	SiO ₂ ·	25,00	<u>11,6</u>	CaF ₂	146,22	<u>146,82</u>	-	-	-	H ₂ SO ₄	333	<u>220,35</u>	FeSO ₄ ·7 H ₂ O	173,54	<u>174,51</u>	553,3	50	52
59D	SiO ₂ ··	25,00	<u>25,4</u>	CaF ₂	146,22	<u>146,64</u>	-	-	-	H ₂ SO ₄	333	<u>220,35</u>	FeSO ₄ ·7 H ₂ O	173,54	<u>175,96</u>	568,4	50	52
40E	SiO ₂ ·	25,00	<u>13,0</u>	CaF ₂	146,22	<u>148,17</u>	NH ₄ Cl	111,29	<u>113,71</u>	H ₂ SO ₄	333	<u>220,35</u>	-	-	-	495,2	50	52
41E	SiO ₂ ·	25,00	<u>12,9</u>	CaF ₂	146,22	<u>147,82</u>	NH ₄ Cl	111,29	<u>113,41</u>	H ₂ SO ₄	333	<u>220,35</u>	-	-	-	494,5	50	52
51E	SiO ₂ ·	25,00	<u>16,5</u>	CaF ₂	146,22	<u>146,46</u>	NH ₄ Cl	111,29	<u>115,01</u>	H ₂ SO ₄	333	<u>220,35</u>	-	-	-	498,3	50	52
52E	SiO ₂ ·	25,00	<u>13,9</u>	CaF ₂	146,22	<u>146,48</u>	NH ₄ Cl	111,29	<u>112,57</u>	H ₂ SO ₄	333	<u>220,35</u>	-	-	-	493,3	50	52
44E	SiO ₂ ·	25,00	<u>8,1</u>	CaF ₂	146,22	<u>147,30</u>	-	-	-	H ₂ SO ₄	333	<u>220,35</u>	FeSO ₄ ·7 H ₂ O	173,54	<u>173,73</u>	549,5	50	52
45E	SiO ₂ ·	25,00	<u>13,0</u>	CaF ₂	146,22	<u>148,37</u>	-	-	-	H ₂ SO ₄	333	<u>220,35</u>	Fe-C	34,96	<u>41,04</u>	422,8	50	52
53E	SiO ₂ ·	25,00	<u>13,1</u>	CaF ₂	146,22	<u>145,70</u>	-	-	-	H ₂ SO ₄	333	<u>220,35</u>	FeSO ₄ ·7 H ₂ O	173,54	<u>174,41</u>	553,6	50	52
54E	SiO ₂ ·	25,00	<u>14,2</u>	CaF ₂	146,22	<u>147,25</u>	-	-	-	H ₂ SO ₄	333	<u>220,35</u>	FeCl ₃ ·6H ₂ O	141,10	<u>150,20</u>	532,0	50	52
46E	SiO ₂ ··	25,00	<u>24,4</u>	CaF ₂	146,22	<u>142,93</u>	-	-	-	H ₂ SO ₄	333	<u>220,35</u>	FeSO ₄ ·7 H ₂ O	173,43	<u>175,64</u>	563,3	50	52

Tabelle 6.28: Messreihe F; Edukteinwaagen (in Milligramm)

Proben-Nr.	Ausgangsmaterial		Fluorid-Quelle		Zusatzstoff 1		Reaktionsstarter		Zusatzstoff 2		Gesamt-masse	Temperatur						
	Vorgabe & Einwaage		Vorgabe & Einwaage		Vorgabe & Einwaage		μL Lösung & mg Moleküle		Vorgabe & Einwaage			Vorgabe & Messung [$^{\circ}\text{C}$]						
61ff	Quarz	35,00	<u>35,93</u>	CaF ₂	204,71	<u>204,95</u>	NH ₄ Cl	109,05	<u>109,69</u>	H ₂ SO ₄	259	<u>171,56</u>	FeSO ₄ · 7 H ₂ O	323,73	<u>324,64</u>	846,8	55	56
62ff	Quarz	35,00	<u>35,04</u>	CaF ₂	204,71	<u>205,43</u>	NH ₄ Cl	109,05	<u>111,32</u>	H ₂ SO ₄	173	<u>114,60</u>	FeSO ₄ · 7 H ₂ O	323,73	<u>324,96</u>	791,3	80	80
63ff	Quarz	35,00	<u>35,49</u>	CaF ₂	204,71	<u>205,11</u>	NH ₄ Cl	31,16	<u>31,85</u>	H ₂ SO ₄	173	<u>114,60</u>	FeSO ₄ · 7 H ₂ O	242,80	<u>243,48</u>	630,5	30	32
64ff	Quarz	35,00	<u>35,90</u>	CaF ₂	272,94	<u>272,80</u>	NH ₄ Cl	109,05	<u>109,95</u>	H ₂ SO ₄	173	<u>114,60</u>	FeSO ₄ · 7 H ₂ O	242,80	<u>244,35</u>	777,6	80	82
65ff	Quarz	35,00	<u>35,87</u>	CaF ₂	204,71	<u>205,12</u>	NH ₄ Cl	109,05	<u>109,84</u>	H ₂ SO ₄	86	<u>56,97</u>	FeSO ₄ · 7 H ₂ O	323,73	<u>324,25</u>	732,0	55	56
66ff	Quarz	35,00	<u>35,55</u>	CaF ₂	204,71	<u>204,67</u>	NH ₄ Cl	186,93	<u>188,43</u>	H ₂ SO ₄	173	<u>114,60</u>	FeSO ₄ · 7 H ₂ O	161,87	<u>162,8</u>	706,0	55	56
67ff+	Quarz	35,00	<u>35,71</u>	CaF ₂	204,71	<u>204,76</u>	NH ₄ Cl	109,05	<u>109,75</u>	H ₂ SO ₄	173	<u>114,60</u>	FeSO ₄ · 7 H ₂ O	242,80	<u>244,3</u>	709,1	55	54
68ff	Quarz	35,00	<u>35,35</u>	CaF ₂	272,94	<u>273,36</u>	NH ₄ Cl	109,05	<u>110,44</u>	H ₂ SO ₄	173	<u>114,60</u>	FeSO ₄ · 7 H ₂ O	242,80	<u>244,13</u>	777,9	30	30
69ff	Quarz	35,00	<u>35,93</u>	CaF ₂	204,71	<u>205,17</u>	NH ₄ Cl	31,16	<u>32,98</u>	H ₂ SO ₄	86	<u>56,97</u>	FeSO ₄ · 7 H ₂ O	242,80	<u>243,09</u>	574,1	55	55
70ff	Quarz	35,00	<u>35,67</u>	CaF ₂	204,71	<u>204,96</u>	NH ₄ Cl	109,05	<u>110,09</u>	H ₂ SO ₄	86	<u>56,97</u>	FeSO ₄ · 7 H ₂ O	161,87	<u>164,01</u>	571,7	55	54
71ff	Quarz	35,00	<u>35,27</u>	CaF ₂	204,71	<u>205,07</u>	NH ₄ Cl	109,05	<u>110,18</u>	H ₂ SO ₄	173	<u>114,60</u>	FeSO ₄ · 7 H ₂ O	161,87	<u>163,68</u>	628,8	80	82
72ff	Quarz	35,00	<u>36,24</u>	CaF ₂	272,94	<u>273,32</u>	NH ₄ Cl	109,05	<u>110,45</u>	H ₂ SO ₄	173	<u>114,60</u>	FeSO ₄ · 7 H ₂ O	161,87	<u>163,72</u>	698,3	55	52
73ff	Quarz	35,00	<u>35,06</u>	CaF ₂	204,71	<u>205,28</u>	NH ₄ Cl	186,93	<u>187,26</u>	H ₂ SO ₄	173	<u>114,60</u>	FeSO ₄ · 7 H ₂ O	323,73	<u>325,38</u>	867,6	55	55
74ff	Quarz	35,00	<u>35,38</u>	CaF ₂	204,71	<u>207,81</u>	NH ₄ Cl	109,05	<u>109,83</u>	H ₂ SO ₄	86	<u>56,97</u>	FeSO ₄ · 7 H ₂ O	242,80	<u>243,47</u>	653,5	80	80
75ff	Quarz	35,00	<u>35,62</u>	CaF ₂	204,71	<u>205,96</u>	NH ₄ Cl	31,16	<u>32,73</u>	H ₂ SO ₄	259	<u>171,56</u>	FeSO ₄ · 7 H ₂ O	242,80	<u>244,16</u>	690,0	55	55
76ff+	Quarz	35,00	<u>35,20</u>	CaF ₂	204,71	<u>204,84</u>	NH ₄ Cl	109,05	<u>110,08</u>	H ₂ SO ₄	173	<u>114,60</u>	FeSO ₄ · 7 H ₂ O	242,80	<u>243,14</u>	707,9	55	54
77ff	Quarz	35,00	<u>35,55</u>	CaF ₂	204,71	<u>205,30</u>	NH ₄ Cl	31,16	<u>31,90</u>	H ₂ SO ₄	173	<u>114,60</u>	FeSO ₄ · 7 H ₂ O	242,80	<u>244,56</u>	631,9	80	82
78ff	Quarz	35,00	<u>35,44</u>	CaF ₂	204,71	<u>204,91</u>	NH ₄ Cl	31,16	<u>32,33</u>	H ₂ SO ₄	173	<u>114,60</u>	FeSO ₄ · 7 H ₂ O	161,87	<u>162,60</u>	549,9	55	58
79ff	Quarz	35,00	<u>35,64</u>	CaF ₂	272,94	<u>273,08</u>	NH ₄ Cl	109,05	<u>109,80</u>	H ₂ SO ₄	259	<u>171,56</u>	FeSO ₄ · 7 H ₂ O	242,80	<u>244,35</u>	834,4	55	56
80ff	Quarz	35,00	<u>35,72</u>	CaF ₂	204,71	<u>205,59</u>	NH ₄ Cl	31,16	<u>32,14</u>	H ₂ SO ₄	173	<u>114,60</u>	FeSO ₄ · 7 H ₂ O	323,73	<u>324,27</u>	712,3	55	57

Tabelle 6.29: Messreihe F; Edukteinwaagen (Fortsetzung) (in Milligramm)

Proben-Nr.	Ausgangsmaterial		Fluorid-Quelle		Zusatzstoff 1		Reaktionsstarter		Zusatzstoff 2		Gesamt-masse	Temperatur						
	Vorgabe & Einwaage		Vorgabe & Einwaage		Vorgabe & Einwaage		μL Lösung & mg Moleküle	Vorgabe & Einwaage		Vorgabe & Messung [°C]								
81ff	Quarz	35,00	<u>35,91</u>	CaF ₂	136,47	<u>136,63</u>	NH ₄ Cl	109,05	<u>110,84</u>	H ₂ SO ₄	259	<u>171,56</u>	FeSO ₄ · 7 H ₂ O	242,80	<u>243,03</u>	698,0	55	54
82ff	Quarz	35,00	<u>35,78</u>	CaF ₂	204,71	<u>205,15</u>	NH ₄ Cl	109,05	<u>110,15</u>	H ₂ SO ₄	173	<u>114,60</u>	FeSO ₄ · 7 H ₂ O	323,73	<u>324,75</u>	790,4	30	34
83ff	Quarz	35,00	<u>35,77</u>	CaF ₂	204,71	<u>205,45</u>	NH ₄ Cl	109,05	<u>109,77</u>	H ₂ SO ₄	173	<u>114,60</u>	FeSO ₄ · 7 H ₂ O	161,87	<u>163,55</u>	629,1	30	32
84ff	Quarz	35,00	<u>35,78</u>	CaF ₂	136,47	<u>136,58</u>	NH ₄ Cl	109,05	<u>110,82</u>	H ₂ SO ₄	86	<u>56,97</u>	FeSO ₄ · 7 H ₂ O	242,80	<u>244,26</u>	584,4	55	56
85ff	Quarz	35,00	<u>35,60</u>	CaF ₂	272,94	<u>273,69</u>	NH ₄ Cl	186,93	<u>188,08</u>	H ₂ SO ₄	173	<u>114,60</u>	FeSO ₄ · 7 H ₂ O	242,80	<u>243,81</u>	855,8	55	57
86ff	Quarz	35,00	<u>36,05</u>	CaF ₂	204,71	<u>204,71</u>	NH ₄ Cl	109,05	<u>110,09</u>	H ₂ SO ₄	259	<u>171,56</u>	FeSO ₄ · 7 H ₂ O	242,80	<u>244,73</u>	767,1	30	30
87ff	Quarz	35,00	<u>35,55</u>	CaF ₂	204,71	<u>205,45</u>	NH ₄ Cl	186,93	<u>188,52</u>	H ₂ SO ₄	173	<u>173,00</u>	FeSO ₄ · 7 H ₂ O	242,80	<u>245,32</u>	847,8	30	33
88ff	Quarz	35,00	<u>35,50</u>	CaF ₂	136,47	<u>137,37</u>	NH ₄ Cl	186,93	<u>189,14</u>	H ₂ SO ₄	173	<u>173,00</u>	FeSO ₄ · 7 H ₂ O	242,80	<u>243,57</u>	778,6	55	57
89ff	Quarz	35,00	<u>35,79</u>	CaF ₂	136,47	<u>136,26</u>	NH ₄ Cl	109,05	<u>110,25</u>	H ₂ SO ₄	173	<u>173,00</u>	FeSO ₄ · 7 H ₂ O	323,73	<u>324,57</u>	779,9	55	58
90ff	Quarz	35,00	<u>35,83</u>	CaF ₂	136,47	<u>137,47</u>	NH ₄ Cl	109,05	<u>110,28</u>	H ₂ SO ₄	173	<u>173,00</u>	FeSO ₄ · 7 H ₂ O	242,80	<u>243,92</u>	700,5	80	80
91ff+	Quarz	35,00	<u>35,95</u>	CaF ₂	204,71	<u>205,71</u>	NH ₄ Cl	109,05	<u>110,51</u>	H ₂ SO ₄	173	<u>173,00</u>	FeSO ₄ · 7 H ₂ O	242,80	<u>243,74</u>	768,9	55	56
92ff	Quarz	35,00	<u>35,32</u>	CaF ₂	272,94	<u>273,32</u>	NH ₄ Cl	31,16	<u>31,92</u>	H ₂ SO ₄	173	<u>173,00</u>	FeSO ₄ · 7 H ₂ O	242,80	<u>244,64</u>	758,2	55	60
93ff	Quarz	35,00	<u>35,75</u>	CaF ₂	204,71	<u>205,65</u>	NH ₄ Cl	186,93	<u>188,08</u>	H ₂ SO ₄	86	<u>86,00</u>	FeSO ₄ · 7 H ₂ O	242,80	<u>243,98</u>	759,5	55	58
94ff	Quarz	35,00	<u>35,68</u>	CaF ₂	136,47	<u>137,55</u>	NH ₄ Cl	109,05	<u>110,37</u>	H ₂ SO ₄	173	<u>173,00</u>	FeSO ₄ · 7 H ₂ O	161,87	<u>162,56</u>	619,2	55	56
95ff	Quarz	35,00	<u>35,92</u>	CaF ₂	204,71	<u>205,73</u>	NH ₄ Cl	186,93	<u>188,24</u>	H ₂ SO ₄	259	<u>259,00</u>	FeSO ₄ · 7 H ₂ O	242,80	<u>246,7</u>	935,6	55	54
96ff	Quarz	35,00	<u>35,52</u>	CaF ₂	272,94	<u>274,15</u>	NH ₄ Cl	109,05	<u>110,53</u>	H ₂ SO ₄	173	<u>173,00</u>	FeSO ₄ · 7 H ₂ O	323,73	<u>324,63</u>	917,8	55	56
97ff	Quarz	35,00	<u>35,57</u>	CaF ₂	204,71	<u>206,03</u>	NH ₄ Cl	109,05	<u>109,99</u>	H ₂ SO ₄	259	<u>259,00</u>	FeSO ₄ · 7 H ₂ O	242,80	<u>244,5</u>	855,1	80	82
98ff	Quarz	35,00	<u>35,96</u>	CaF ₂	136,47	<u>137,07</u>	NH ₄ Cl	31,16	<u>32,16</u>	H ₂ SO ₄	173	<u>173,00</u>	FeSO ₄ · 7 H ₂ O	242,80	<u>244,2</u>	622,4	55	56
99ff	Quarz	35,00	<u>35,86</u>	CaF ₂	136,47	<u>137,12</u>	NH ₄ Cl	109,05	<u>110,73</u>	H ₂ SO ₄	173	<u>173,00</u>	FeSO ₄ · 7 H ₂ O	242,80	<u>243,23</u>	699,9	30	32
100ff	Quarz	35,00	<u>35,14</u>	CaF ₂	204,71	<u>205,62</u>	NH ₄ Cl	109,05	<u>110,79</u>	H ₂ SO ₄	259	<u>259,00</u>	FeSO ₄ · 7 H ₂ O	161,87	<u>162,34</u>	772,9	55	56
101ff	Quarz	35,00	<u>35,47</u>	CaF ₂	204,71	<u>205,54</u>	NH ₄ Cl	109,05	<u>111,5</u>	H ₂ SO ₄	86	<u>86,00</u>	FeSO ₄ · 7 H ₂ O	242,80	<u>243,65</u>	682,2	30	35
102ff	Quarz	35,00	<u>35,87</u>	CaF ₂	272,94	<u>273,84</u>	NH ₄ Cl	109,05	<u>110,35</u>	H ₂ SO ₄	86	<u>86,00</u>	FeSO ₄ · 7 H ₂ O	242,80	<u>243,79</u>	749,9	55	54
103ff	Quarz	35,00	<u>35,83</u>	CaF ₂	204,71	<u>204,57</u>	NH ₄ Cl	186,93	<u>188,45</u>	H ₂ SO ₄	173	<u>173,00</u>	FeSO ₄ · 7 H ₂ O	242,80	<u>244,33</u>	846,2	80	80
104ff+	Quarz	35,00	<u>35,64</u>	CaF ₂	136,47	<u>136,48</u>	NH ₄ Cl	31,16	<u>32,17</u>	H ₂ SO ₄	86	<u>86,00</u>	FeSO ₄ · 7 H ₂ O	161,87	<u>162,53</u>	452,8	30	32
105ff+	Quarz	35,00	<u>35,80</u>	CaF ₂	272,94	<u>273,35</u>	NH ₄ Cl	186,93	<u>188,01</u>	H ₂ SO ₄	259	<u>259,00</u>	FeSO ₄ · 7 H ₂ O	323,73	<u>326,65</u>	1082,8	80	80

Tabelle 6.30: Messreihe G; Einwaagen (in Milligramm)

Proben-Nr.	Fluorid-Quelle	Zusatzstoff 1	Reaktionsstarter	Gesamt-masse	Temperatur	
	Vorgabe & Einwaage	Vorgabe & Einwaage	μL Lösung & mg Moleküle		Vorgabe & Messung [$^{\circ}\text{C}$]	
106G	CaF ₂ 204,7 <u>203,8</u>	NH ₄ Cl 109,1 <u>111,3</u>	H ₂ SO ₄ 173 <u>114,60</u>	<u>429,7</u>	55	55
107G	CaF ₂ 272,9 <u>274,1</u>	NH ₄ Cl 109,1 <u>110,2</u>	H ₂ SO ₄ 173 <u>114,60</u>	<u>498,9</u>	55	55
108G	CaF ₂ 272,9 <u>270,5</u>	NH ₄ Cl 109,1 <u>109,6</u>	H ₂ SO ₄ 259 <u>171,56</u>	<u>551,7</u>	55	55
109G	CaF ₂ 204,7 <u>201,9</u>	NH ₄ Cl 31,2 <u>32,8</u>	H ₂ SO ₄ 259 <u>171,56</u>	<u>406,3</u>	55	55
110G	CaF ₂ 136,5 <u>135,6</u>	NH ₄ Cl 31,2 <u>31,6</u>	H ₂ SO ₄ 173 <u>114,60</u>	<u>281,8</u>	55	55
111G	CaF ₂ 136,5 <u>136,4</u>	NH ₄ Cl 109,1 <u>112,3</u>	H ₂ SO ₄ 259 <u>171,56</u>	<u>420,3</u>	55	55
112G	CaF ₂ 204,7 <u>206,7</u>	NH ₄ Cl 188,5 <u>188,9</u>	H ₂ SO ₄ 259 <u>171,56</u>	<u>567,2</u>	55	55
113G	CaF ₂ 136,5 <u>136,2</u>	NH ₄ Cl 188,5 <u>193,2</u>	H ₂ SO ₄ 259 <u>171,56</u>	<u>501,0</u>	55	55
114G	CaF ₂ 136,5 <u>137,9</u>	NH ₄ Cl 109,1 <u>110,9</u>	H ₂ SO ₄ 173 <u>114,60</u>	<u>363,4</u>	80	80
115G	CaF ₂ 204,7 <u>206,8</u>	NH ₄ Cl 31,2 <u>31,5</u>	H ₂ SO ₄ 173 <u>114,60</u>	<u>352,9</u>	80	80
116G	CaF ₂ 272,9 <u>272,8</u>	NH ₄ Cl 188,5 <u>190,6</u>	H ₂ SO ₄ 259 <u>171,56</u>	<u>635,0</u>	80	80

Tabelle 6.31: Messreihe H & J; Edukteinwaagen (in Milligramm)

Proben-Nr.	Ausgangsmaterial			Fluorid-Quelle			Reaktionsstarter			Gesamtmasse	Temperatur	
	Vorgabe & Einwaage			Vorgabe & Einwaage			μL Lösung & mg Moleküle				Vorgabe & Messung [°C]	
117H	Quarz	35,00	<u>35,31</u>	NH ₄ F	129,45	<u>127,08</u>	NaOH	4443	<u>46,59</u>	209,0	40	42
118H	Quarz	35,00	<u>36,12</u>	NH ₄ F	194,17	<u>195,55</u>	NaOH	8886	<u>93,18</u>	324,9	40	44
119H	Quarz	35,00	<u>34,97</u>	NH ₄ F	129,45	<u>125,33</u>	NaOH	4443	<u>46,59</u>	206,9	40	40
120H	Quarz	35,00	<u>35,32</u>	NH ₄ F	194,17	<u>199,67</u>	NaOH	8886	<u>93,18</u>	328,2	40	40
121H	Quarz	35,00	<u>36,62</u>	NH ₄ F	129,45	<u>125,41</u>	NaOH	4443	<u>46,59</u>	208,6	80	70
122H	Quarz	35,00	<u>35,51</u>	NH ₄ F	194,17	<u>198,44</u>	NaOH	8886	<u>93,18</u>	327,1	80	70
123H	Quarz	35,00	<u>35,17</u>	NH ₄ F	129,45	<u>127,54</u>	NaOH	4443	<u>46,59</u>	209,3	80	70
124H	Quarz	35,00	<u>36,82</u>	NH ₄ F	194,17	<u>201,28</u>	NaOH	8886	<u>93,18</u>	331,3	80	70
125J	Quarz	35,00	<u>34,99</u>	NH ₄ F	129,45	<u>131,50</u>	H ₂ SO ₄	173	<u>114,60</u>	281,1	40	40
126J	Quarz	35,00	<u>35,40</u>	NH ₄ F	194,17	<u>199,47</u>	H ₂ SO ₄	518	<u>343,12</u>	578,0	40	40
127J	Quarz	35,00	<u>36,87</u>	NH ₄ F	129,45	<u>128,45</u>	H ₂ SO ₄	173	<u>114,60</u>	279,9	40	40
128J	Quarz	35,00	<u>35,31</u>	NH ₄ F	194,17	<u>193,80</u>	H ₂ SO ₄	518	<u>343,12</u>	572,2	40	40
129J	Quarz	35,00	<u>34,84</u>	NH ₄ F	129,45	<u>128,56</u>	H ₂ SO ₄	173	<u>114,60</u>	278,0	80	76
130J	Quarz	35,00	<u>36,39</u>	NH ₄ F	194,17	<u>192,68</u>	H ₂ SO ₄	518	<u>343,12</u>	572,2	80	72
131J	Quarz	35,00	<u>35,15</u>	NH ₄ F	129,45	<u>130,27</u>	H ₂ SO ₄	173	<u>114,60</u>	280,0	80	76
132J	Quarz	35,00	<u>36,11</u>	NH ₄ F	194,17	<u>197,92</u>	H ₂ SO ₄	518	<u>343,12</u>	577,2	80	72

Tabelle 6.32: Messreihe H & J; Edukteinwaagen (Fortsetzung) (in Milligramm)

Proben-Nr.	Ausgangsmaterial			Fluorid-Quelle			Zusatzstoff 1			Reaktionsstarter			Zusatzstoff 2			Gesamt-masse	Temperatur	
	Vorgabe & Einwaage			Vorgabe & Einwaage			Vorgabe & Einwaage			μL Lösung & mg Moleküle			Vorgabe & Einwaage				Vorgabe & Messung [$^{\circ}\text{C}$]	
133H	FeSi6.5	-	<u>108,59</u>	NH ₄ F	129,45	<u>134,86</u>	-	-	-	NaOH	4445	<u>46,61</u>	-	-	-	<u>290,1</u>	80	80
134H	FeSi6.5	-	<u>103,53</u>	NH ₄ F	129,45	<u>128,24</u>	-	-	-	NaOH	4445	<u>46,61</u>	-	-	-	<u>278,4</u>	80	80
135H	FeSi15	-	<u>110,52</u>	NH ₄ F	129,45	<u>132,90</u>	-	-	-	NaOH	4445	<u>46,61</u>	-	-	-	<u>290,0</u>	80	80
136H	FeSi15	-	<u>102,81</u>	NH ₄ F	129,45	<u>134,61</u>	-	-	-	NaOH	4445	<u>46,61</u>	-	-	-	<u>284,0</u>	80	80
138H	FeSi30	-	<u>103,14</u>	NH ₄ F	129,45	<u>129,67</u>	-	-	-	NaOH	4445	<u>46,61</u>	-	-	-	<u>279,4</u>	80	80
139H	FeSi30	-	<u>110,19</u>	NH ₄ F	129,45	<u>130,49</u>	-	-	-	NaOH	4445	<u>46,61</u>	-	-	-	<u>287,3</u>	80	80
140H	FeSi45	-	<u>113,20</u>	NH ₄ F	129,45	<u>134,27</u>	-	-	-	NaOH	4445	<u>46,61</u>	-	-	-	<u>294,1</u>	80	80
141H	FeSi45	-	<u>112,85</u>	NH ₄ F	129,45	<u>132,11</u>	-	-	-	NaOH	4445	<u>46,61</u>	-	-	-	<u>291,6</u>	80	80
142ff	Aerosil	35,00	<u>34,86</u>	CaF ₂	204,69	<u>205,64</u>	NH ₄ Cl	186,97	<u>190,97</u>	H ₂ SO ₄	173	<u>114,60</u>	FeSO ₄ · 7 H ₂ O	161,99	<u>159,64</u>	<u>705,7</u>	80	78
143ff	Aerosil	35,00	<u>35,23</u>	CaF ₂	136,46	<u>136,09</u>	NH ₄ Cl	31,16	<u>38,45</u>	H ₂ SO ₄	86	<u>56,97</u>	FeSO ₄ · 7 H ₂ O	161,99	<u>163,75</u>	<u>430,5</u>	80	78
144H	Aerosil	35,00	<u>34,66</u>	NH ₄ F	129,47	<u>127,62</u>	-	-	-	NaOH	4445	<u>46,61</u>	-	-	-	<u>208,9</u>	40	40
145H	Aerosil	35,00	<u>35,92</u>	NH ₄ F	129,47	<u>265,10</u>	-	-	-	NaOH	8890	<u>93,23</u>	-	-	-	<u>394,2</u>	80	78
146J	Aerosil	35,00	<u>36,26</u>	NH ₄ F	129,47	<u>128,38</u>	-	-	-	H ₂ SO ₄	173	<u>114,60</u>	-	-	-	<u>279,2</u>	40	38
147J	Aerosil	35,00	<u>35,37</u>	NH ₄ F	194,20	<u>198,69</u>	-	-	-	H ₂ SO ₄	518	<u>343,12</u>	-	-	-	<u>577,2</u>	80	80
148fH	Aerosil	35,00	<u>35,51</u>	NH ₄ F	129,47	<u>131,26</u>	-	-	-	H ₂ SO ₄	173	<u>114,60</u>	FeSO ₄ · 7 H ₂ O	161,99	<u>162,40</u>	<u>443,8</u>	80	80
149fJ	Aerosil	35,00	<u>35,17</u>	NH ₄ F	129,47	<u>132,28</u>	-	-	-	NaOH	4445	<u>46,61</u>	FeSO ₄ · 7 H ₂ O	161,99	<u>162,93</u>	<u>377,0</u>	80	80

Tabelle 6.33: Messreihe K & L; Edukteinwaagen (in Milligramm)

Proben-Nr.	Ausgangsmaterial			Fluorid-Quelle			Zusatzstoff 1			Reaktionsstarter			Gesamt-masse	Temperatur	
	Vorgabe & Einwaage			Vorgabe & Einwaage			Vorgabe & Einwaage			μL Lösung & mg Moleküle				Vorgabe & Messung [°C]	
150L	Aerosil	35,00	<u>35,40</u>	CaF ₂	272,92	<u>274,94</u>	NH ₄ Cl	373,93	<u>374,41</u>	H ₂ SO ₄	1035	<u>685,58</u>	1370,3	80	78
151L	Quarz	35,00	<u>35,27</u>	CaF ₂	204,69	<u>205,23</u>	NH ₄ Cl	373,93	<u>373,73</u>	H ₂ SO ₄	1035	<u>685,58</u>	1299,8	80	72
152L	Quarz	35,00	<u>35,73</u>	CaF ₂	272,92	<u>273,55</u>	NH ₄ Cl	373,93	<u>376,28</u>	H ₂ SO ₄	1035	<u>685,58</u>	1371,1	80	78
153L	SBA-15	35,00	<u>35,21</u>	CaF ₂	204,69	<u>206,91</u>	NH ₄ Cl	373,93	<u>375,73</u>	H ₂ SO ₄	1035	<u>685,58</u>	1303,4	80	72
154L	SBA-15	35,00	<u>35,63</u>	CaF ₂	272,92	<u>273,15</u>	NH ₄ Cl	373,93	<u>376,58</u>	H ₂ SO ₄	1035	<u>685,58</u>	1370,9	80	78
155K	Aerosil	35,00	<u>35,65</u>	NH ₄ F	280,45	<u>279,49</u>	-	-	-	H ₂ SO ₄	345	<u>228,53</u>	543,7	80	74
156K	Aerosil	35,00	<u>35,11</u>	NH ₄ F	420,67	<u>419,98</u>	-	-	-	H ₂ SO ₄	690	<u>457,06</u>	912,1	80	80
157K	Aerosil	35,00	<u>35,28</u>	NH ₄ F	280,45	<u>280,99</u>	-	-	-	H ₂ SO ₄	690	<u>457,06</u>	773,3	80	74
158K	Aerosil	35,00	<u>35,12</u>	NH ₄ F	420,67	<u>424,71</u>	-	-	-	H ₂ SO ₄	345	<u>228,53</u>	688,4	80	80
159K	Quarz	35,00	<u>35,56</u>	NH ₄ F	280,45	<u>279,69</u>	-	-	-	H ₂ SO ₄	345	<u>228,53</u>	543,8	80	74
160K	Quarz	35,00	<u>35,84</u>	NH ₄ F	420,67	<u>418,21</u>	-	-	-	H ₂ SO ₄	690	<u>457,06</u>	911,1	80	80
161K	Quarz	35,00	<u>35,39</u>	NH ₄ F	280,45	<u>285,24</u>	-	-	-	H ₂ SO ₄	690	<u>457,06</u>	777,7	80	74
162K	Quarz	35,00	<u>35,04</u>	NH ₄ F	420,67	<u>423,27</u>	-	-	-	H ₂ SO ₄	345	<u>228,53</u>	686,8	80	80
163K	SBA-15	35,00	<u>34,97</u>	NH ₄ F	280,45	<u>278,63</u>	-	-	-	H ₂ SO ₄	345	<u>228,53</u>	542,1	80	74
164K	SBA-15	35,00	<u>34,67</u>	NH ₄ F	420,67	<u>425,93</u>	-	-	-	H ₂ SO ₄	690	<u>457,06</u>	917,7	80	80
165K	SBA-15	35,00	<u>35,66</u>	NH ₄ F	280,45	<u>279,75</u>	-	-	-	H ₂ SO ₄	690	<u>457,06</u>	772,5	80	74
166K	SBA-15	35,00	<u>34,86</u>	NH ₄ F	420,67	<u>419,65</u>	-	-	-	H ₂ SO ₄	345	<u>228,53</u>	683,0	80	80

Tabelle 6.34: Messreihe H & J; Edukteinwaagen (Fortsetzung)(in Milligramm)

Proben-Nr.	Ausgangsmaterial		Fluorid-Quelle		Zusatzstoff 1		Reaktionsstarter		Zusatzstoff 2			Gesamt-masse	Temperatur		
	Vorgabe & Einwaage		Vorgabe & Einwaage		Vorgabe & Einwaage		μL Lösung & mg Moleküle		Vorgabe & Einwaage				Vorgabe & Messung [$^{\circ}\text{C}$]		
167L	SBA-15	35,00 <u>35,17</u>	CaF ₂	272,92 <u>279,24</u>	NH ₄ Cl	373,93 <u>373,75</u>	H ₂ SO ₄	1035 <u>685,58</u>	-	-	-	<u>1373,7</u>	50	56	
168L	SBA-15	35,00 <u>35,15</u>	CaF ₂	272,92 <u>273,88</u>	NH ₄ Cl	498,56 <u>498,26</u>	H ₂ SO ₄	1035 <u>685,58</u>	-	-	-	<u>1492,9</u>	80	78	
169L	SBA-15	35,00 <u>35,07</u>	CaF ₂	409,38 <u>410,48</u>	NH ₄ Cl	373,93 <u>376,14</u>	H ₂ SO ₄	1035 <u>685,58</u>	-	-	-	<u>1507,3</u>	80	76	
170L	SBA-15	35,00 <u>35,45</u>	CaF ₂	272,92 <u>272,60</u>	NH ₄ Cl	373,93 <u>374,68</u>	H ₂ SO ₄	1294 <u>857,15</u>	-	-	-	<u>1539,9</u>	80	78	
171L	SBA-15	52,50 <u>52,01</u>	CaF ₂	272,92 <u>272,97</u>	NH ₄ Cl	373,93 <u>373,44</u>	H ₂ SO ₄	1035 <u>685,58</u>	-	-	-	<u>1384,0</u>	80	76	
172K	Quarz	35,00 <u>35,62</u>	NH ₄ F	280,45 <u>277,74</u>	-	-	-	H ₂ SO ₄	345 <u>228,53</u>	-	-	-	<u>541,9</u>	80	76
173K	SBA-15	35,00 <u>35,87</u>	NH ₄ F	420,67 <u>414,52</u>	-	-	-	H ₂ SO ₄	690 <u>457,06</u>	-	-	-	<u>907,4</u>	80	78
174K	SBA-15	52,50 <u>52,52</u>	NH ₄ F	420,67 <u>423,09</u>	-	-	-	H ₂ SO ₄	690 <u>457,06</u>	-	-	-	<u>932,7</u>	80	76
175K	SBA-15	35,00 <u>35,05</u>	NH ₄ F	560,91 <u>560,50</u>	-	-	-	H ₂ SO ₄	690 <u>457,06</u>	-	-	-	<u>1052,6</u>	80	78
176K	SBA-15	35,00 <u>35,46</u>	NH ₄ F	420,67 <u>421,45</u>	-	-	-	H ₂ SO ₄	1038 <u>687,57</u>	-	-	-	<u>1144,5</u>	80	76
177K	SBA-15	35,00 <u>35,37</u>	NH ₄ F	420,67 <u>422,86</u>	-	-	-	H ₂ SO ₄	690 <u>457,06</u>	-	-	-	<u>915,3</u>	50	50
178KH	SBA-15	35,00 <u>35,31</u>	NH ₄ F	420,67 <u>422,14</u>	-	-	-	NaOH	109,80	-	-	<u>567,3</u>	80	76	
179LF	SBA-15	35,00 <u>34,40</u>	CaF ₂	272,92 <u>272,12</u>	NH ₄ Cl	373,93 <u>378,04</u>	H ₂ SO ₄	1035 <u>685,58</u>	FeSO ₄ ·7H ₂ O	323,73 <u>326,33</u>	-	<u>1696,5</u>	80	74	
180KF	SBA-15	35,00 <u>35,33</u>	NH ₄ F	420,67 <u>420,05</u>	-	-	-	H ₂ SO ₄	1035 <u>685,58</u>	FeSO ₄ ·7H ₂ O	323,73 <u>326,82</u>	<u>1467,8</u>	80	74	

Tabelle 6.35: Messreihe M & N; Edukteinwaagen (in Milligramm)

Proben-Nr.	Ausgangsmaterial		Fluorid-Quelle		Zusatzstoff 1		Reaktionsstarter		Gesamt-masse	Temperatur	
	Vorgabe & Einwaage		Vorgabe & Einwaage		Vorgabe & Einwaage		μL Lösung & mg Moleküle			Vorgabe & Messung [°C]	
187L	SBA-15	35,00 <u>35,08</u>	CaF ₂	204,69 <u>205,61</u>	NH ₄ Cl	373,93 <u>374,91</u>	H ₂ SO ₄	1035 <u>685,58</u>	1301,2	80	78
188L	SBA-15	35,00 <u>35,25</u>	CaF ₂	204,69 <u>205,34</u>	NH ₄ Cl	373,93 <u>374,93</u>	H ₂ SO ₄	1035 <u>685,58</u>	1301,1	80	78
189L	SBA-15	35,00 <u>34,94</u>	CaF ₂	204,69 <u>204,07</u>	NH ₄ Cl	373,93 <u>374,45</u>	H ₂ SO ₄	1035 <u>685,58</u>	1299,0	80	78
192M	SBA-15	35,00 <u>35,04</u>	CaF ₂	272,92 <u>274,10</u>	NH ₄ Cl	373,93 <u>374,98</u>	H ₂ SO ₄	1035 <u>685,58</u>	1369,7	80	84
193M	SBA-15	35,00 <u>35,46</u>	CaF ₂	272,92 <u>273,12</u>	NH ₄ Cl	498,56 <u>498,58</u>	H ₂ SO ₄	1035 <u>685,58</u>	1492,7	80	81
194M	SBA-15	35,00 <u>35,14</u>	CaF ₂	272,92 <u>273,00</u>	NH ₄ Cl	373,93 <u>373,87</u>	H ₂ SO ₄	1296 <u>858,47</u>	1540,5	80	82
195M	SBA-15	35,00 <u>35,46</u>	CaF ₂	409,38 <u>409,63</u>	NH ₄ Cl	373,93 <u>374,35</u>	H ₂ SO ₄	1035 <u>685,58</u>	1505,0	80	80
196N	SBA-15	35,00 <u>32,09</u>	CaF ₂	272,92 <u>272,17</u>	NH ₄ Cl	373,93 <u>374,47</u>	H ₂ SO ₄	1035 <u>685,58</u>	1364,3	80	76
197N	SBA-15	35,00 <u>38,21</u>	CaF ₂	272,92 <u>273,90</u>	NH ₄ Cl	498,56 <u>499,14</u>	H ₂ SO ₄	1035 <u>685,58</u>	1496,8	80	78
198N	SBA-15	35,00 <u>34,73</u>	CaF ₂	272,92 <u>273,69</u>	NH ₄ Cl	373,93 <u>374,02</u>	H ₂ SO ₄	1296 <u>858,47</u>	1540,9	80	78
199N	SBA-15	35,00 <u>35,81</u>	CaF ₂	409,38 <u>410,60</u>	NH ₄ Cl	373,93 <u>375,79</u>	H ₂ SO ₄	1035 <u>685,58</u>	1507,8	80	81
200N	SBA-15	25,00 <u>26,13</u>	CaF ₂	272,92 <u>272,49</u>	NH ₄ Cl	373,93 <u>374,02</u>	H ₂ SO ₄	1035 <u>685,58</u>	1358,2	80	81

Tabelle 6.36: Messreihe O; Edukteinwaagen (in Milligramm)

Proben-Nr.	Ausgangsmaterial			Fluorid-Quelle			Zusatzstoff 1			Reaktionsstarter			Zusatzstoff 2			Gesamt-masse	Temperatur	
	Vorgabe & Einwaage			Vorgabe & Einwaage			Vorgabe & Einwaage			μL Lösung & mg Moleküle			Vorgabe & Einwaage				Vorgabe & Messung [$^{\circ}\text{C}$]	
2010	SBA-15	35,00	<u>34,69</u>	CaF ₂	272,92	<u>272,52</u>	NH ₄ Cl	498,56	<u>498,76</u>	H ₂ SO ₄	1035	<u>685,58</u>	-	-	-	<u>1491,6</u>	80	76
2020	SBA-15	35,00	<u>34,90</u>	CaF ₂	272,92	<u>282,78</u>	NH ₄ Cl	373,93	<u>374,85</u>	H ₂ SO ₄	1296	<u>858,47</u>	-	-	-	<u>1551,0</u>	80	78
2030	SBA-15	35,00	<u>33,41</u>	CaF ₂	409,38	<u>411,10</u>	NH ₄ Cl	373,93	<u>374,87</u>	H ₂ SO ₄	1035	<u>685,58</u>	-	-	-	<u>1505,0</u>	80	80
2040	SBA-15	25,00	<u>24,91</u>	CaF ₂	272,92	<u>271,96</u>	NH ₄ Cl	373,93	<u>374,28</u>	H ₂ SO ₄	1035	<u>685,58</u>	-	-	-	<u>1356,7</u>	80	80
2050	Aerosil	35,00	<u>28,03</u>	CaF ₂	272,92	<u>274,31</u>	NH ₄ Cl	498,56	<u>503,22</u>	H ₂ SO ₄	1035	<u>685,58</u>	-	-	-	<u>1491,1</u>	80	80
2060	Aerosil	35,00	<u>34,68</u>	CaF ₂	272,92	<u>272,66</u>	NH ₄ Cl	373,93	<u>374,46</u>	H ₂ SO ₄	1296	<u>858,47</u>	-	-	-	<u>1540,3</u>	80	78
2070	Aerosil	35,00	<u>35,93</u>	CaF ₂	409,38	<u>410,30</u>	NH ₄ Cl	373,93	<u>375,17</u>	H ₂ SO ₄	1035	<u>685,58</u>	-	-	-	<u>1507,0</u>	80	80
2080	Aerosil	25,00	<u>24,55</u>	CaF ₂	272,92	<u>275,87</u>	NH ₄ Cl	373,93	<u>375,01</u>	H ₂ SO ₄	1035	<u>685,58</u>	-	-	-	<u>1361,0</u>	80	78
2100	SBA-15	35,00	<u>35,43</u>	CaF ₂	204,69	<u>205,70</u>	NH ₄ Cl	373,93	<u>375,51</u>	H ₂ SO ₄	1035	<u>685,58</u>	-	-	-	<u>1302,2</u>	80	80
2110	Aerosil	35,00	<u>35,87</u>	CaF ₂	272,92	<u>275,64</u>	NH ₄ Cl	373,93	<u>378,53</u>	H ₂ SO ₄	1035	<u>685,58</u>	-	-	-	<u>1375,6</u>	80	80
2120	Quarz	35,00	<u>35,43</u>	NH ₄ F	194,20	<u>195,66</u>	-	-	-	H ₂ SO ₄	1296	<u>858,47</u>	-	-	-	<u>1089,6</u>	80	80
2130	Quarz	35,00	<u>35,29</u>	NH ₄ F	194,20	<u>202,37</u>	-	-	-	H ₂ SO ₄	1035	<u>685,58</u>	-	-	-	<u>923,2</u>	80	78
2140	Aerosil	35,00	<u>36,35</u>	CaF ₂	272,92	<u>277,37</u>	NH ₄ Cl	373,93	<u>376,00</u>	H ₂ SO ₄	1035	<u>685,58</u>	FeSO ₄ ·7H ₂ O	323,73	<u>323,74</u>	<u>1699,0</u>	80	78
2150	Aerosil	35,00	<u>34,53</u>	NH ₄ F	194,20	<u>197,48</u>	-	-	-	H ₂ SO ₄	1035	<u>685,58</u>	FeSO ₄ ·7H ₂ O	323,73	<u>323,67</u>	<u>1241,3</u>	80	78

6.3 Filtrerrückstandswägungen

Tabelle 6.37: Messreihe A & B; Filterauswaagen (in Gramm)

Proben - Nr.	Wägeschale, leer		mit Filter		und Rückstand		ofentrockener Rückstand	
	lufttrocken	Schrank	lufttrocken	Schrank	lufttrocken	Schrank	in mg	Anteil Einwaage [Gew.%]
17 A	40,4069	-	40,6665	-	-	40,7539	<u>87</u>	<u>30</u>
2 A	53,9821	-	54,2440	-	-	54,3192	<u>75</u>	<u>26</u>
3 A	48,4503	-	48,7152	-	-	48,8412	<u>126</u>	<u>37</u>
20 A	48,4513	-	48,7230	-	-	48,8475	<u>124</u>	<u>25</u>
5 A	69,4658	-	69,7273	-	-	69,7824	<u>55</u>	<u>14</u>
6 A	43,7106	-	43,9847	-	-	44,0777	<u>93</u>	<u>20</u>
23 A	48,6349	-	48,8961	-	-	48,9876	<u>92</u>	<u>20</u>
24 A	46,4799	-	46,7364	-	-	46,8281	<u>92</u>	<u>26</u>
25 A	39,1208	-	39,3829	-	-	39,5179	<u>135</u>	<u>33</u>
10 A	39,4998	-	39,7642	-	-	39,8671	<u>103</u>	<u>25</u>
27 A	54,0564	-	54,3073	-	-	54,3809	<u>74</u>	<u>17</u>
28 A	43,7116	-	43,9678	-	-	44,0618	<u>94</u>	<u>24</u>
13 A	50,1576	-	50,4222	-	-	50,5421	<u>120</u>	<u>24</u>
14 A	53,9818	-	54,2373	-	-	54,3710	<u>134</u>	<u>30</u>
15 A	41,7483	-	42,0134	-	-	42,1076	<u>94</u>	<u>26</u>
32 A	60,5402	-	60,7956	-	-	60,9112	<u>116</u>	<u>34</u>
17 B	39,2245	-	39,7226	-	-	39,7903	<u>68</u>	<u>23</u>
2 B	54,8572	-	55,1221	-	-	55,2119	<u>90</u>	<u>31</u>
3 B	41,6771	-	41,9399	-	-	42,0943	<u>154</u>	<u>45</u>
20 B	51,4151	-	51,6754	-	-	51,8101	<u>135</u>	<u>27</u>
5 B	39,5416	-	39,8042	-	-	39,9002	<u>96</u>	<u>25</u>
6 B	54,1233	-	54,3846	-	-	54,4502	<u>66</u>	<u>14</u>
23 B	50,4281	-	50,6893	-	-	50,7830	<u>94</u>	<u>21</u>
24 B	55,3421	-	55,6082	-	-	55,6468	<u>39</u>	<u>11</u>
25 B	49,7574	-	50,2486	-	-	50,3912	<u>143</u>	<u>35</u>
10 B	50,1572	-	50,6370	-	-	50,7835	<u>146</u>	<u>36</u>
27 B	35,7543	-	36,0086	-	-	36,1553	<u>147</u>	<u>33</u>
28 B	53,9826	-	54,2467	-	-	54,3113	<u>65</u>	<u>17</u>
13 B	39,5483	-	39,8084	-	-	39,9124	<u>104</u>	<u>21</u>
14 B	54,1231	-	54,3833	-	-	54,5145	<u>131</u>	<u>30</u>
15 B	54,8599	-	55,1157	-	-	55,2061	<u>90</u>	<u>25</u>
32 B	69,4658	-	69,9697	-	-	70,0995	<u>130</u>	<u>38</u>
FeSi	50,1570	zwei Filter	50,4199		52,6463	52,9936	<u>84,4</u>	<u>10</u>
Tiegelprobe	Tiegel	-	29,4672	Veraschungsprobe	30,5532		<u>1085,94</u>	<u>37</u>

Tabelle 6.38: Messreihe C,D & E; Filterauswaagen (in Gramm)

Proben - Nr.	Wägeschale, leer		mit Filter		und Rückstand		ofentrockener Rückstand	
	lufttrocken	Schrank	lufttrocken	Schrank	lufttrocken	Schrank	in mg	Anteil Einwaage [Gew.%]
34 C	50,4292	-	50,6920	-	-	50,7031	11.1	<u>2</u>
35 C	54,8580	-	55,1335	-	-	55,1487	15.2	<u>3</u>
47 C	50,1585	-	50,7874	-	-	50,7916	4.2	<u>1</u>
48 C	54,1244	-	54,7538	-	-	54,7595	5.7	<u>1</u>
38 D	50,1576	-	50,4205	-	-	50,4364	15.9	<u>3</u>
39 D	49,7586	-	50,2940	-	-	50,3012	7.2	<u>1</u>
49 D	35,7473	-	36,3747	-	-	36,3868	12.1	<u>2</u>
50 D	55,3432	-	55,9570	-	-	55,9678	10.8	<u>2</u>
36 D	69,4656	-	69,7165	-	-	69,7297	13.2	<u>2</u>
37 D	54,1240	-	54,3826	-	-	54,3955	12.9	<u>2</u>
55 D	41,6780	-	42,3064	-	-	42,3232	16.8	<u>3</u>
56 D	53,9824	-	54,6172	-	-	54,6288	11.6	<u>2</u>
40 E	35,7472	-	36,0184	-	-	36,0314	13.0	<u>2</u>
41 E	53,9825	-	54,2422	-	-	54,2551	12.9	<u>2</u>
51 E	69,4662	-	70,1129	-	-	70,1294	16.5	<u>3</u>
52 E	49,7585	-	50,3978	-	-	50,4117	13.9	<u>3</u>
44 E	55,3425	-	55,6043	-	-	55,6124	8.1	<u>1</u>
45 E	41,6780	-	41,9433	-	-	41,9563	13.0	<u>3</u>
53 E	50,4307	-	51,0282	-	-	51,0413	13.1	<u>2</u>
54 E	54,8578	-	55,4935	-	-	55,5077	14.2	<u>3</u>

Tabelle 6.39: Messreihe G; Filterauswaagen (in Gramm)

Proben - Nr.	Wägeschale, leer		mit Filter		mit Rückstand		ofentrockener Rückstand	
	lufttrocken	Schrank	lufttrocken	Schrank	lufttrocken	Schrank	in mg	Anteil Einwaage [Gew.%]
106 G	54,1274	-	54,4521	-	54,6215	54,5925	140.4	<u>33</u>
107 G	50,4299	-	50,7422	-	50,9845	50,9589	216.7	<u>43</u>
108 G	41,6779	-	41,9902	-	42,2247	42,2065	216.3	<u>39</u>
109 G	54,8584	-	55,1747	-	55,3422	55,3212	146.5	<u>36</u>
110 G	39,5429	-	39,8465	-	39,9605	39,9347	88.2	<u>31</u>
111 G	49,7585	-	50,0779	-	50,1901	50,1610	83.1	<u>20</u>
112 G	35,7474	-	36,0513	-	36,2288	36,2073	156.0	<u>28</u>
113 G	53,9827	-	54,2868	-	54,3759	54,3511	64.3	<u>13</u>
114 G	55,3424	-	55,6562	-	55,7652	55,7420	85.8	<u>24</u>
115 G	50,1583	-	50,4576	-	50,6402	50,6190	161.4	<u>46</u>
116 G	51,4163	-	51,7098	-	51,9352	51,9158	206.0	<u>32</u>

Tabelle 6.40: Messreihe F; Filterauswaagen (in Gramm)

Proben - Nr.	Wägeschale, leer		mit Filter		und Rückstand		ofentrockener Rückstand	
	lufttrocken	Schrank	lufttrocken	Schrank	lufttrocken	Schrank	in mg	Anteil Einwaage [Gew. %]
61 ff	49,7571	-	50,0120	-	-	50,1466	135	<u>16</u>
62 ff	53,9817	-	54,2951	-	-	54,4741	179	<u>23</u>
63 ff	69,4652	-	69,7296	-	-	69,9360	206	<u>33</u>
64 ff	69,4660	-	69,7885	-	-	70,0625	274	<u>35</u>
65 ff	54,8575	-	55,1232	-	-	55,3399	217	<u>30</u>
66 ff	50,4300	-	50,6959	-	-	50,8955	200	<u>28</u>
67 ff+	53,9821	-	54,2402	-	-	54,4486	208	<u>29</u>
68 ff	35,7469	-	36,0143	-	-	36,3030	289	<u>37</u>
69 ff	41,6768	-	41,9803	-	-	42,1962	216	<u>38</u>
70 ff	55,3420	-	55,6513	-	-	55,8262	175	<u>31</u>
71 ff	54,8569	-	55,1770	-	-	55,4443	267	<u>43</u>
72 ff	50,4284	-	50,7306	-	-	50,9248	194	<u>28</u>
73 ff	50,1578	-	50,4621	-	-	50,6564	194	<u>22</u>
74 ff	54,1234	-	54,4471	-	-	54,6551	208	<u>32</u>
75 ff	55,3415	-	55,6386	-	-	55,8516	213	<u>31</u>
76 ff+	35,7464	-	36,0629	-	-	36,2454	182	<u>26</u>
77 ff	41,6771	-	41,9917	-	-	42,1921	200	<u>32</u>
78 ff	49,7572	-	50,0668	-	-	50,2806	214	<u>39</u>
79 ff	39,5436	-	39,8629	-	-	40,1323	269	<u>32</u>
80 ff	51,4151	-	51,7355	-	-	51,9097	174	<u>24</u>
81 ff	49,7573	-	50,0834	-	-	50,2134	130	<u>19</u>
82 ff	50,4352	-	50,7493	-	-	50,9559	207	<u>26</u>
83 ff	54,8571	-	55,1820	-	-	55,3836	202	<u>32</u>
84 ff	39,5435	-	39,8503	-	-	39,9574	107	<u>18</u>
85 ff	55,3418	-	55,6501	-	-	55,9091	259	<u>30</u>
86 ff	69,4661	-	69,7826	-	-	69,9735	191	<u>25</u>
87 ff	53,9838	-	54,2938	-	-	54,4826	189	<u>22</u>
88 ff	41,6780	-	41,9844	-	-	42,1131	129	<u>17</u>
89 ff	51,4158	-	51,7196	-	-	51,8587	139	<u>18</u>
90 ff	35,7471	-	36,0547	-	-	36,1677	113	<u>16</u>
91 ff+	54,1240	-	54,4378	-	-	54,6449	207	<u>27</u>
92 ff	50,1586	-	50,4861	-	-	50,7617	276	<u>36</u>
93 ff	35,7465	-	36,0822	-	-	36,2826	200	<u>26</u>
94 ff	49,7579	-	50,0793	-	-	50,2101	131	<u>21</u>
95 ff	41,6773	-	41,9863	-	-	42,1750	189	<u>20</u>
96 ff	55,3420	-	55,6555	-	-	55,8830	227	<u>25</u>
97 ff	50,1575	-	50,4722	-	-	50,6404	168	<u>20</u>
98 ff	54,1232	-	54,4423	-	-	54,5835	141	<u>23</u>
99 ff	39,5423	-	39,8562	-	-	39,9852	129	<u>18</u>
100 ff	51,4152	-	51,7402	-	-	51,9434	203	<u>26</u>
101 ff	50,4292	-	50,7361	-	-	50,8918	156	<u>23</u>
102 ff	54,8573	-	55,1704	-	-	55,4363	266	<u>35</u>
103 ff	69,4651	-	69,7728	-	-	69,9230	150	<u>18</u>
104 ff+	53,9818	-	54,3005	-	--	54,4440	144	<u>32</u>
105 ff+	69,3600	-	69,6837	-	-	69,9327	249	<u>23</u>

Tabelle 6.41: Messreihe H & J; Filterauswaagen (in Gramm)

Proben - Nr.	Wägeschale, leer		mit Filter		mit Rückstand		ofentrockener Rückstand	
	lufttrocken	Schrank	lufttrocken	Schrank	lufttrocken	Schrank	in mg	Anteil Einwaage [Gew.%]
117 H	54,1240	-	54,4360	54,3974	-	54,4222	24,8	<u>12</u>
118 H	41,6776	-	41,9995	41,9714	-	41,9941	22,7	<u>7</u>
119 H ·	54,8588	-	55,1666	55,1401	-	55,1546	14,5	<u>7</u>
120 H ·	50,1582	-	50,4756	50,4562	-	50,4707	14,5	<u>4</u>
121 H	53,9820	-	54,2925	54,2712	-	54,2718	0,6	<u>0</u>
122 H	50,4289	-	50,7518	50,7350	-	50,7395	4,5	<u>1</u>
123 H ·	51,4159	-	51,7266	51,7099	-	51,7144	4,5	<u>2</u>
124 H ·	35,7468	-	36,0625	36,0568	-	36,0649	8,1	<u>2</u>
125 J	35,7511	-	36,0644	36,0324	-	36,0614	29,0	<u>10</u>
126 J	53,9915	-	54,3040	54,2674	-	54,2958	28,4	<u>5</u>
127 J ·	50,1589	-	50,4599	50,4359	-	50,4653	29,4	<u>11</u>
128 J ·	51,4232	-	51,7275	51,6977	-	51,7267	29,0	<u>5</u>
129 J	50,4300	-	50,7409	50,7234	-	50,7354	12,0	<u>4</u>
130 J	54,8698	-	55,1774	55,1472	-	55,1684	21,2	<u>4</u>
131 J ·	41,6834	-	41,9925	41,9768	-	41,9934	16,6	<u>6</u>
132 J ·	54,1320	-	54,4267	54,4015	-	54,4245	23,0	<u>4</u>
133 H	50,4298	-	50,7496	50,7180	-	50,7861	68,1	<u>23</u>
134 H	54,1250	-	54,4432	54,4096	-	54,4797	70,1	<u>25</u>
135 H ·	41,6781	-	41,9978	41,9735	-	42,1207	147,2	<u>51</u>
136 H ·	54,8590	-	55,1626	55,1354	-	55,2362	100,8	<u>35</u>
138 H	35,7484	-	36,0640	36,0438	-	36,1326	88,8	<u>32</u>
139 H	53,9834	-	54,2992	54,2735	-	54,3714	97,9	<u>34</u>
140 H ·	50,1588	-	50,4798	50,4569	-	50,5383	81,4	<u>28</u>
141 H ·	51,4173	-	51,7401	51,7142	-	51,8221	107,9	<u>37</u>
142 ff	54,8572	-	55,1680	55,1322	-	55,2172	85,0	<u>12</u>
143 ff	35,7465	-	36,0689	36,0463	-	36,1462	99,9	<u>23</u>
144 H	54,1234	-	54,4320	54,4079	-	54,4295	21,6	<u>10</u>
145 H	50,1576	-	50,4713	50,4500	-	50,4712	21,2	<u>5</u>
146 J	51,4161	-	51,7389	51,7181	-	51,7199	1,8	<u>1</u>
147 J	50,4299	-	50,7443	50,7249	-	50,7278	2,9	<u>1</u>
148 fH	53,9820	-	54,2918	54,2697	-	54,2778	8,1	<u>2</u>
149 fJ	41,6799	-	42,0071	41,9870	-	42,0032	16,2	<u>4</u>

Tabelle 6.42: Messreihe K & L; Filterauswaagen (in Gramm)

Proben - Nr.	Wägeschale, leer		mit Filter		mit Rückstand		ofentrockener Rückstand	
	lufttrocken	Schrank	lufttrocken	Schrank	lufttrocken	Schrank	in mg	Anteil Einwaage [Gew.%]
150 L	50,4297	-	50,7411	50,7189	-	50,9039	<u>185,0</u>	<u>14</u>
151 L	50,1586	-	50,4837	50,4520	-	50,6552	<u>203,2</u>	<u>16</u>
152 L	54,8589	-	55,1769	55,1438	-	55,3824	<u>238,6</u>	<u>17</u>
153 L	41,6780	-	41,9949	41,9733	-	42,1390	<u>165,7</u>	<u>13</u>
154 L	53,9827	-	54,2991	54,2718	-	54,4934	<u>221,6</u>	<u>16</u>
155 K	49,7589	-	50,0734	50,0469	-	50,0392	<u>-7,7</u>	<u>-1</u>
156 K	39,5426	-	39,8644	39,8447	-	39,8390	<u>-5,7</u>	<u>-1</u>
157 K	35,7472	-	36,0665	36,0453	-	36,0422	<u>-3,1</u>	<u>0</u>
158 K	51,4160	-	51,7430	51,7247	-	51,7158	<u>-8,9</u>	<u>-1</u>
159 K	53,9823	-	54,2975	54,2662	-	54,3019	<u>35,7</u>	<u>7</u>
160 K	50,4297	-	50,7412	50,7156	-	50,7440	<u>28,4</u>	<u>3</u>
161 K	54,8586	-	55,1696	55,1422	-	55,1651	<u>22,9</u>	<u>3</u>
162 K	50,1584	-	50,4754	50,4532	-	50,4787	<u>25,5</u>	<u>4</u>
163 K	51,4164	-	51,7243	51,6905	-	51,7001	<u>9,6</u>	<u>2</u>
164 K	35,7476	-	36,0595	36,0374	-	36,0397	<u>2,3</u>	<u>0</u>
165 K	49,7586	-	50,0677	50,0434	-	50,0510	<u>7,6</u>	<u>1</u>
166 K	39,5429	-	39,8538	39,8330	-	39,8419	<u>8,9</u>	<u>1</u>
167 L	50,4313	50,4145	50,7413	50,7123	51,0717	51,0674	<u>355,1</u>	<u>26</u>
168 L	51,4162	51,4018	51,7261	51,6890	-	51,9338	<u>244,8</u>	<u>16</u>
169 L	50,1586	50,1490	50,4714	50,4435	-	50,7878	<u>344,3</u>	<u>23</u>
170 L	54,8584	54,8469	55,1731	55,1478	-	55,3846	<u>236,8</u>	<u>15</u>
171 L	50,4296	50,4234	50,7350	50,7108	-	50,9556	<u>244,8</u>	<u>18</u>
172 K	39,5431	39,5300	39,8866	39,8647	39,9065	39,8809	<u>16,2</u>	<u>3</u>
173 K	49,7583	49,7452	50,0700	50,0368	50,0520	50,0325	<u>-4,3</u>	<u>0</u>
174 K	53,9828	53,9724	54,3033	54,2742	54,3019	54,2844	<u>10,2</u>	<u>1</u>
175 K	54,1246	54,1161	54,4555	54,4377	54,4479	54,4297	<u>-8,0</u>	<u>-1</u>
176 K	35,7415	35,7375	36,0727	36,0360	36,0464	36,0392	<u>3,2</u>	<u>0</u>
177 K	51,4361	51,4004	51,7273	51,6973	51,7375	51,7285	<u>31,2</u>	<u>3</u>
178 KH	55,3416	55,3263	55,6553	55,6204	55,6771	55,6876	<u>67,2</u>	<u>12</u>
179 LF	50,1585	50,1393	50,4637	50,4275	50,7144	50,6982	<u>270,7</u>	<u>16</u>
180 KF	54,8581	54,8474	55,1680	55,1409	55,1774	55,1561	<u>15,2</u>	<u>1</u>

Tabelle 6.43: Messreihe M & N; Filterauswaagen (in Gramm)

Proben - Nr.	Wägeschale, leer		mit Filter		mit Rückstand		ofentrockener Rückstand	
	lufttrocken	Schrank	lufttrocken	Schrank	lufttrocken	Schrank	in mg	Anteil Einwaage [Gew.%]
187 L	55,3556	55,3378	-	55,6123	56,3019	55,7932	180,9	<u>14</u>
188 L	50,1608	50,1518	-	50,4581	54,4479	50,6405	182,4	<u>14</u>
189 L	54,8721	54,8554	-	55,1417	56,0464	55,3055	163,8	<u>13</u>
192 M	51,4185	51,4060	52,0278	51,9660	52,2571	52,2166	250,6	18
193 M	53,9810	53,9586	54,6018	54,5450	54,8475	54,8096	264,6	18
194 M	54,8569	54,8334	55,4681	55,4245	55,6883	55,6495	225,0	15
195 M	49,7563	49,7350	50,3759	50,3341	50,7442	50,7107	376,6	25
196 N	39,5724	39,5210	40,1462	40,1086	-	40,3920	283,4	13
197 N	50,4271	50,4132	51,0593	51,0245	-	51,3159	291,4	<u>19</u>
198 N	53,9809	53,9608	54,5950	54,5643	-	54,8305	266,2	<u>17</u>
199 N	49,7628	49,7483	50,3901	50,3639	-	50,7576	393,7	<u>26</u>
200 N	50,1566	50,1405	50,8012	50,7745	-	51,0174	242,9	<u>18</u>

Tabelle 6.44: Messreihe O; Filterauswaagen (in Gramm)

Proben - Nr.	Wägeschale, leer		mit Filter		mit Rückstand		ofentrockener Rückstand	
	lufttrocken	Schrank	lufttrocken	Schrank	lufttrocken	Schrank	in mg	Anteil Einwaage [Gew.%]
201 O	39,5406	39,5191	39,9649	39,9118		40,0631	151,3	<u>10</u>
202 O	53,9793	53,9553	54,4315	54,3985		54,5115	113,0	<u>7</u>
203 O	50,4181	50,4049	50,84,98	50,8111		51,1765	365,4	<u>24</u>
204 O	49,7556	49,7390	50,1605	50,1213		50,3365	215,2	<u>16</u>
205 O	50,1567	50,1365	50,5926	50,5595		50,7772	217,7	<u>15</u>
206 O	51,4170	51,3974	51,8373	51,7952		52,0191	223,9	<u>15</u>
207 O	24,1567	24,1487	24,5899	24,5646		24,9229	358,3	<u>24</u>
208 O	23,8102	23,8053	24,1908	24,1686		24,3871	218,5	<u>16</u>
210 O	54,0048	53,9529	54,4122	54,3658		54,5173	151,5	<u>12</u>
211 O	39,6068	39,5228	39,9869	39,9251		40,1334	208,3	<u>15</u>
212 O	50,4283	50,4076	50,8558	50,8146		50,8406	26,0	<u>2</u>
213 O	49,7907	49,7374	50,2054	50,1433		50,1615	18,2	<u>2</u>
214 O	51,4276	51,3884	51,8470	51,8142		52,0855	271,3	<u>16</u>
215 O	50,1563	50,1295	50,5877	50,5421		50,5552	13,1	<u>1</u>

6.4 ICP-OES-Messungen

Tabelle 6.45: Messreihe A & B; ICP-OES-Messungen

ICP-OES-Kalibration vom 19.07.2019											
Proben - Nr.	bei $\lambda = 288$ nm		bei $\lambda = 252$ nm		bei $\lambda = 221$ nm		bei $\lambda = 251$ nm		Mittelwert		Sollwert
	c [mg/L]	RSD [%]	c [mg/L]	RSD [%]	c [mg/L]	RSD [%]	c [mg/L]	RSD [%]	c [mg/L]		c [mg/L]
Blank	0,00	0,32	0,00	1,67	0,00	1,24	0,00	4,08	0,00		0,00
10ppm	10,00	1,69	10,00	1,95	10,00	2,00	10,00	5,20	10,00		10,00
ICP-OES-Messwerte vom 19.07.2019											
Proben - Nr.	bei $\lambda = 288$ nm		bei $\lambda = 252$ nm		bei $\lambda = 221$ nm		bei $\lambda = 251$ nm		Mittelwert		Sollwert
	c [mg/L]	RSD [%]	c [mg/L]	RSD [%]	c [mg/L]	RSD [%]	c [mg/L]	RSD [%]	c [mg/L]	RSD [%]	c [mg/L]
17 A	0,09	3,28	0,08	1,29	0,08	3,24	0,07	0,62	0,08	6,79	118,46
2 A	0,25	0,92	0,24	3,02	0,23	4,78	0,23	1,33	0,24	4,16	117,33
3 A	0,19	3,96	0,18	0,68	0,19	4,78	0,21	7,96	0,19	4,89	120,19
20 A	0,21	3,11	0,20	0,99	0,20	2,88	0,20	0,46	0,20	2,06	117,24
5 A	0,30	4,68	0,29	5,38	0,29	4,69	0,29	2,23	0,29	2,04	117,43
6 A	0,38	4,53	0,36	0,75	0,37	2,09	0,38	1,31	0,37	1,96	117,94
23 A	0,10	3,39	0,09	0,53	0,09	1,71	0,09	2,31	0,09	4,58	121,07
24 A	0,13	1,16	0,12	0,70	0,13	1,41	0,13	2,35	0,13	2,61	119,11
25 A	0,33	0,89	0,32	1,18	0,32	1,29	0,33	0,51	0,32	1,72	118,50
10 A	0,31	1,73	0,30	0,59	0,30	1,62	0,31	2,01	0,30	2,24	118,55
27 A	0,10	1,14	0,10	4,79	0,09	1,55	0,10	1,24	0,10	4,87	121,87
28 A	0,23	10,89	0,21	1,80	0,21	2,29	0,22	4,18	0,22	4,54	119,58
13 A	0,12	6,27	0,11	2,29	0,11	2,17	0,11	5,26	0,11	4,56	125,56
14 A	0,23	0,49	0,23	2,77	0,23	0,58	0,24	0,95	0,23	1,81	116,45
15 A	0,09	2,50	0,08	0,13	0,08	0,97	0,08	1,99	0,08	5,42	121,87
32 A	0,18	2,68	0,18	2,35	0,18	3,51	0,18	0,71	0,18	2,10	120,05
17 B	0,16	3,60	0,16	5,14	0,14	0,28	0,17	15,26	0,16	7,03	120,47
2 B	0,13	3,70	0,11	12,39	0,11	7,10	0,11	1,05	0,12	10,21	119,16
3 B	0,16	1,16	0,16	0,96	0,15	0,97	0,16	0,62	0,16	2,88	121,49
20 B	0,23	1,08	0,23	1,20	0,23	1,62	0,24	0,68	0,23	1,83	121,35
5 B	0,20	2,33	0,19	0,98	0,19	2,01	0,20	1,62	0,19	2,41	120,23
6 B	0,31	0,91	0,29	0,33	0,29	0,27	0,30	0,96	0,30	2,82	119,58
23 B	0,24	1,39	0,23	4,13	0,22	1,74	0,24	3,50	0,23	4,46	120,89
24 B	0,29	3,70	0,30	5,90	0,29	10,55	0,31	10,63	0,30	3,53	119,16
25 B	0,17	3,69	0,16	2,96	0,16	7,71	0,16	6,02	0,16	1,89	119,53
10 B	0,25	3,09	0,24	1,97	0,23	2,26	0,27	9,34	0,25	6,04	121,21
27 B	0,22	1,54	0,21	0,42	0,22	5,92	0,22	3,53	0,22	2,02	119,16
28 B	0,27	1,67	0,26	1,16	0,28	9,61	0,27	0,49	0,27	2,31	120,14
13 B	0,28	0,63	0,27	4,30	0,25	1,52	0,27	6,59	0,27	5,53	117,85
14 B	0,24	0,87	0,24	0,38	0,24	0,67	0,25	0,96	0,24	1,79	116,87
15 B	0,11	2,75	0,11	4,90	0,10	1,30	0,11	2,30	0,11	4,70	119,16
32 B	0,17	3,68	0,14	0,67	0,15	6,68	0,15	6,82	0,15	6,26	119,11
FeSi 6.5	23,74	1,23	23,64	0,91	23,23	1,20	25,21	1,10	23,96	3,61	99,81

Tabelle 6.46: Messreihe C, D & E; ICP-OES-Messungen

ICP-OES-Kalibration vom 21.08.2019											
Proben – Nr.	bei $\lambda = 288 \text{ nm}$		bei $\lambda = 252 \text{ nm}$		bei $\lambda = 221 \text{ nm}$		bei $\lambda = 251 \text{ nm}$		Mittelwert		Sollwert
	c [mg/L]	RSD [%]	c [mg/L]	RSD [%]	c [mg/L]	RSD [%]	c [mg/L]	RSD [%]	c [mg/L]	RSD [%]	c [mg/L]
Blank	<u>0.00</u>	0,38	<u>0.00</u>	0,92	<u>0.00</u>	2,12	<u>0.00</u>	0,85	0.00		0,00
10ppm	<u>10.00</u>	2,06	<u>10.00</u>	0,31	<u>10.00</u>	0,56	<u>10.00</u>	1,48	10.00		10,00
ICP-OES-Messwerte vom 21.08.2019											
Proben – Nr.	bei $\lambda = 288 \text{ nm}$		bei $\lambda = 252 \text{ nm}$		bei $\lambda = 221 \text{ nm}$		bei $\lambda = 251 \text{ nm}$		Mittelwert		Sollwert
	c [mg/L]	RSD [%]	c [mg/L]	RSD [%]	c [mg/L]	RSD [%]	c [mg/L]	RSD [%]	c [mg/L]	RSD [%]	c [mg/L]
34 C	<u>0.38</u>	3,31	<u>0.39</u>	5,78	<u>0.37</u>	0,41	<u>0.39</u>	10,49	0.38	2,84	51,89
35 C	<u>0.51</u>	0,66	<u>0.50</u>	0,96	<u>0.50</u>	1,37	<u>0.49</u>	0,99	0.50	1,72	71,06
47 C	<u>0.89</u>	1,99	<u>0.74</u>	0,10	<u>0.56</u>	1,75	<u>0.86</u>	1,24	0.76	19,46	19,64
48 C	<u>0.80</u>	1,90	<u>0.67</u>	1,25	<u>0.48</u>	1,70	<u>0.81</u>	1,59	0.69	22,05	26,65
42 C	<u>0.55</u>	3,00	<u>0.41</u>	4,95	<u>0.24</u>	12,54	<u>0.46</u>	7,42	0.42	30,90	121,46
43 C	<u>0.37</u>	2,40	<u>0.25</u>	3,50	<u>0.13</u>	9,48	<u>0.38</u>	1,04	0.28	41,64	119,96
57 C	<u>0.56</u>	10,45	<u>0.45</u>	5,07	<u>0.27</u>	0,25	<u>0.58</u>	1,36	0.47	30,73	119,87
58 C	<u>0.51</u>	10,71	<u>0.52</u>	32,25	<u>0.41</u>	6,23	<u>0.54</u>	15,72	0.49	11,78	120,85
38 D	<u>58.82</u>	2,23	<u>58.67</u>	1,75	<u>57.57</u>	1,24	<u>58.56</u>	1,71	58.41	0,97	74,33
39 D	<u>53.73</u>	1,54	<u>54.84</u>	1,82	<u>54.56</u>	1,13	<u>53.80</u>	2,26	54.23	1,02	33,66
49 D	<u>2.93</u>	1,58	<u>2.94</u>	1,42	<u>2.92</u>	1,56	<u>2.92</u>	2,03	2.93	0,28	56,57
50 D	<u>56.14</u>	1,15	<u>56.10</u>	0,84	<u>54.80</u>	1,12	<u>57.25</u>	1,29	56.07	1,79	50,49
36 D	<u>53.53</u>	0,83	<u>53.36</u>	0,27	<u>50.40</u>	1,58	<u>52.14</u>	1,61	52.36	2,76	61,71
37 D	<u>59.86</u>	2,15	<u>59.82</u>	1,29	<u>58.07</u>	1,90	<u>60.80</u>	0,34	59.64	1,91	60,31
55 D	<u>51.09</u>	0,42	<u>51.49</u>	2,44	<u>50.03</u>	0,91	<u>52.37</u>	0,11	51.25	1,89	78,54
56 D	<u>56.46</u>	1,77	<u>55.72</u>	0,84	<u>55.65</u>	1,47	<u>56.23</u>	1,34	56.02	0,70	54,23
59 D	<u>72.62</u>	0,88	<u>74.87</u>	0,84	<u>70.79</u>	2,45	<u>74.91</u>	0,88	73.30	2,71	118,87
40 E	<u>1.08</u>	1,75	<u>1.05</u>	0,46	<u>1.02</u>	0,95	<u>1.02</u>	1,08	1.04	2,66	60,77
41 E	<u>0.95</u>	2,20	<u>0.95</u>	1,41	<u>0.92</u>	1,40	<u>0.85</u>	1,50	0.92	4,89	60,31
51 E	<u>0.91</u>	1,96	<u>0.90</u>	1,40	<u>0.87</u>	0,78	<u>0.85</u>	0,41	0.88	2,97	77,14
52 E	<u>0.68</u>	0,31	<u>0.67</u>	0,57	<u>0.68</u>	1,29	<u>0.65</u>	0,73	0.67	2,13	64,98
44 E	<u>0.99</u>	2,05	<u>0.89</u>	1,20	<u>0.72</u>	1,37	<u>0.99</u>	1,53	0.90	14,25	37,87
45 E	<u>1.09</u>	2,08	<u>0.95</u>	0,64	<u>0.78</u>	0,62	<u>1.07</u>	1,44	0.97	14,83	60,77
53 E	<u>0.72</u>	1,42	<u>0.58</u>	0,68	<u>0.43</u>	1,19	<u>0.72</u>	1,15	0.61	23,04	61,24
54 E	<u>0.73</u>	1,85	<u>0.64</u>	2,03	<u>0.58</u>	3,20	<u>0.75</u>	3,01	0.68	12,05	66,39
46 E	<u>1.38</u>	2,95	<u>1.19</u>	1,60	<u>1.08</u>	2,54	<u>1.35</u>	0,39	1.25	11,37	114,19

Tabelle 6.47: Messreihe F; ICP-OES-Messungen

ICP-OES-Kalibration vom 23.09.2019							
Proben - Nr.	bei $\lambda = 212 \text{ nm}$		bei $\lambda = 251 \text{ nm}$		Mittelwert		Sollwert
	c [mg/L]	RSD [%]	c [mg/L]	RSD [%]	c [mg/L]		c [mg/L]
Blank	<u>0,00</u>	13,30	<u>0,00</u>	3,01	0,00		0,00
2,5ppm	<u>2,50</u>	0,74	<u>2,50</u>	1,68	2,50		10,00
25ppm	25,00	0,95	25,00	0,61	25,00		25,00
ICP-OES-Messwerte vom 23.09.2019							
Proben - Nr.	bei $\lambda = 212 \text{ nm}$		bei $\lambda = 251 \text{ nm}$		Mittelwert		Sollwert
	c [mg/L]	RSD [%]	c [mg/L]	RSD [%]	c [mg/L] RSD [%]		c [mg/L]
61 ff	<u>0,373</u>	1,37	<u>0,398</u>	1,30	0,386 4,6		167,97
62 ff	<u>0,361</u>	3,81	<u>0,408</u>	8,54	0,385 8,6		163,81
63 ff	<u>0,299</u>	1,64	<u>0,324</u>	1,32	0,312 5,7		165,92
64 ff	<u>0,376</u>	1,41	<u>0,408</u>	5,68	0,392 5,8		167,83
65 ff	<u>0,139</u>	1,89	<u>0,176</u>	4,30	0,158 16,6		167,69
66 ff	<u>0,649</u>	2,98	<u>0,631</u>	1,21	0,640 2,0		166,20
67 ff+	<u>0,406</u>	1,03	<u>0,411</u>	2,18	0,409 0,9		166,94
68 ff	<u>0,378</u>	1,25	<u>0,398</u>	1,19	0,388 3,6		165,26
69 ff	<u>0,172</u>	1,29	<u>0,181</u>	1,46	0,177 3,6		167,97
70 ff	<u>0,236</u>	6,85	<u>0,229</u>	0,21	0,233 2,1		166,76
71 ff	<u>0,438</u>	4,32	<u>0,410</u>	2,95	0,424 4,7		164,89
72 ff	<u>0,500</u>	3,87	<u>0,494</u>	3,18	0,497 0,9		169,42
73 ff	<u>0,347</u>	3,31	<u>0,373</u>	1,32	0,360 5,1		163,91
74 ff	<u>0,117</u>	5,41	<u>0,135</u>	2,02	0,126 10,1		165,40
75 ff	<u>0,161</u>	1,58	<u>0,172</u>	1,23	0,167 4,7		166,52
76 ff+	<u>0,164</u>	1,82	<u>0,17</u>	1,29	0,167 2,5		164,56
77 ff	<u>0,247</u>	10,81	<u>0,238</u>	3,31	0,243 2,6		166,20
78 ff	<u>0,271</u>	1,12	<u>0,277</u>	3,25	0,274 1,5		165,68
79 ff	<u>0,217</u>	2,16	<u>0,223</u>	0,58	0,220 1,9		166,62
80 ff	<u>0,035</u>	22,73	<u>0,055</u>	6,91	0,045 31,4		166,99

Tabelle 6.48: Messreihe F; ICP-OES-Messungen (Fortsetzung)

ICP-OES-Messwerte vom 23.09.2019							
Proben - Nr.	bei $\lambda = 212 \text{ nm}$		bei $\lambda = 251 \text{ nm}$		Mittelwert		Sollwert
	c [mg/L]	RSD [%]	c [mg/L]	RSD [%]	c [mg/L]	RSD [%]	c [mg/L]
81 ff	<u>0,192</u>	5,97	<u>0,209</u>	2,07	<u>0,201</u>	6,0	167,88
82 ff	<u>0,0001</u>	47,34	<u>0,017</u>	20,57	<u>0,009</u>	139,8	167,27
83 ff	<u>0,091</u>	2,15	<u>0,084</u>	1,99	<u>0,088</u>	5,7	167,22
84 ff	<u>0,0001</u>	24,04	<u>0,003</u>	171,15	<u>0,002</u>	132,3	167,27
85 ff	<u>0,153</u>	2,53	<u>0,161</u>	3,52	<u>0,157</u>	3,6	166,43
86 ff	<u>0,017</u>	15,53	<u>0,018</u>	18,36	<u>0,018</u>	4,0	168,53
87 ff	<u>0,0001</u>	56,18	<u>0,0001</u>	113,34	<u>0,000</u>	0,0	166,20
88 ff	<u>0,077</u>	30,98	<u>0,202</u>	59,09	<u>0,140</u>	63,4	165,96
89 ff	<u>0,010</u>	54,19	<u>0,045</u>	6,10	<u>0,028</u>	90,0	167,32
90 ff	<u>0,229</u>	4,34	<u>0,219</u>	1,40	<u>0,224</u>	3,2	167,51
91 ff+	<u>0,069</u>	24,42	<u>0,082</u>	21,93	<u>0,076</u>	12,2	168,07
92 ff	<u>0,123</u>	1,10	<u>0,119</u>	7,37	<u>0,121</u>	2,3	165,12
93 ff	<u>0,0001</u>	287,47	<u>0,007</u>	46,46	<u>0,004</u>	137,4	167,13
94 ff	<u>0,201</u>	6,20	<u>0,181</u>	3,82	<u>0,191</u>	7,4	166,80
95 ff	<u>0,185</u>	2,84	<u>0,172</u>	2,95	<u>0,179</u>	5,1	167,93
96 ff	<u>0,011</u>	179,91	<u>0,026</u>	24,59	<u>0,019</u>	57,3	166,06
97 ff	<u>0,144</u>	5,47	<u>0,145</u>	4,79	<u>0,145</u>	0,5	166,29
98 ff	<u>0,040</u>	36,08	<u>0,064</u>	45,22	<u>0,052</u>	32,6	168,11
99 ff	<u>0,021</u>	48,43	<u>0,032</u>	75,98	<u>0,027</u>	29,4	167,65
100 ff	<u>0,010</u>	27,27	<u>0,018</u>	217,24	<u>0,014</u>	40,4	164,28
101 ff	<u>0,0001</u>	14,69	<u>0,0001</u>	16,26	<u>0,000</u>	0,0	165,82
102 ff	<u>0,0001</u>	14,14	<u>0,0001</u>	4,40	<u>0,000</u>	0,0	167,69
103 ff	<u>0,178</u>	23,77	<u>0,203</u>	71,54	<u>0,191</u>	9,3	167,51
104 ff+	<u>0,056</u>	14,10	<u>0,051</u>	11,81	<u>0,054</u>	6,6	166,62
105 ff+	<u>0,303</u>	1,32	<u>0,329</u>	2,00	<u>0,316</u>	5,8	167,37

Tabelle 6.49: Messreihe H & J; ICP-OES-Messungen

ICP-OES-Kalibration vom 14.10.2019						
Proben - Nr.	bei $\lambda = 288 \text{ nm}$		bei $\lambda = 252 \text{ nm}$		Mittelwert	Sollwert
	c [mg/L]	RSD [%]	c [mg/L]	RSD [%]	c [mg/L]	c [mg/L]
Blank	<u>0,00</u>	0,02	<u>0,00</u>	0,01	<u>0,00</u>	0,00
10ppm basisch	<u>10,00</u>	2,71	<u>10,00</u>	1,2	<u>10,00</u>	10,00
ICP-OES-Messwerte vom 14.10.2019						
Proben - Nr.	bei $\lambda = 288 \text{ nm}$		bei $\lambda = 252 \text{ nm}$		Mittelwert	Sollwert
	c [mg/L]	RSD [%]	c [mg/L]	RSD [%]	c [mg/L] RSD [%]	c [mg/L]
basische Proben						
117 H	<u>0,641</u>		<u>0,606</u>		<u>0,624</u> 4,0	165,07
118 H	<u>0,866</u>		<u>0,880</u>		<u>0,873</u> 1,1	168,86
119 H ·	<u>0,935</u>		<u>0,926</u>		<u>0,931</u> 0,7	163,48
120 H ·	<u>0,832</u>		<u>0,796</u>		<u>0,814</u> 3,1	165,12
121 H	<u>0,736</u>		<u>0,734</u>		<u>0,735</u> 0,1	171,20
122 H	<u>0,723</u>		<u>0,710</u>		<u>0,716</u> 1,3	166,01
123 H ·	<u>1,046</u>		<u>1,048</u>		<u>1,047</u> 0,2	164,42
124 H ·	<u>0,834</u>		<u>0,828</u>		<u>0,831</u> 0,5	172,13
133 H	<u>0,578</u>		<u>0,578</u>		<u>0,578</u> 0,0	70,04
134 H	<u>0,646</u>		<u>0,647</u>		<u>0,647</u> 0,1	66,78
144 H	<u>16,488</u>		<u>16,630</u>		<u>16,559</u> 0,6	162,04
145 H	<u>20,239</u>		<u>20,441</u>		<u>20,340</u> 0,7	167,93
149 fJ	<u>11,341</u>		<u>11,594</u>		<u>11,467</u> 1,6	164,42
saure Proben						
129 J	<u>2,233</u>		<u>2,191</u>		<u>2,212</u> 1,4	162,88
130 J	<u>4,134</u>		<u>4,045</u>		<u>4,089</u> 1,5	170,12
131 J ·	<u>2,539</u>		<u>2,474</u>		<u>2,506</u> 1,9	164,33
132 J ·	<u>4,581</u>		<u>4,560</u>		<u>4,571</u> 0,3	168,81
142 ff	<u>20,321</u>		<u>20,320</u>		<u>20,320</u> 0,0	162,97
143 ff	<u>6,742</u>		<u>6,712</u>		<u>6,727</u> 0,3	164,70
146 J	<u>60,178</u>		<u>62,337</u>		<u>61,257</u> 2,5	169,52
147 J	<u>67,554</u>		<u>69,015</u>		<u>68,285</u> 1,5	165,35
148 fH	<u>56,018</u>		<u>57,488</u>		<u>56,753</u> 1,8	166,01

BEMERKUNG Bei dieser Messung wurden ursprünglich Blank und 10ppm vertauscht.

Die Konzentration mussten also manuell nachgerechnet werden. RSD [%]-Werte existieren nicht.

BEMERKUNG Alle Werte wurde gegen basischen Standard gemessen.

Durch das dort fehlende Na - Grundrauschen erscheinen die Si-Werte klarer und damit höher als in Wirklichkeit

Tabelle 6.50: Messreihe K & L; ICP-OES-Messungen

ICP-OES-Kalibration vom 18.11.2019						
Proben - Nr.	bei $\lambda = 212 \text{ nm}$		bei $\lambda = 251 \text{ nm}$		Mittelwert	Sollwert
	c [mg/L]	RSD [%]	c [mg/L]	RSD [%]	c [mg/L]	c [mg/L]
Blank	<u>0,00</u>	7,08	<u>0,00</u>	2,49	0,00	0,00
2,5ppm	<u>2,50</u>	3,04	<u>2,50</u>	3,3	2,50	10,00
25ppm	25,00	0,95	25,00	0,45	25,00	25,00
ICP-OES-Messwerte vom 18.11.2019						
Proben - Nr.	bei $\lambda = 212 \text{ nm}$		bei $\lambda = 251 \text{ nm}$		Mittelwert	Sollwert
	c [mg/L]	RSD [%]	c [mg/L]	RSD [%]	c [mg/L] RSD [%]	c [mg/L]
150 L	<u>113,50</u>	1,98	<u>115,00</u>	1,36	114,25 0,9	165,50
151 L	<u>3,04</u>	1,34	<u>3,09</u>	1,97	3,06 1,2	164,89
152 L	<u>1,20</u>	2,48	<u>1,17</u>	1,62	1,19 2,1	167,04
153 L	<u>80,83</u>	0,68	<u>87,17</u>	0,51	84,00 5,3	164,61
154 L	<u>78,12</u>	1,26	<u>86,58</u>	2,56	82,35 7,3	166,57
155 K	<u>162,90</u>	1,32	<u>166,40</u>	4,20	164,65 1,5	166,66
156 K	<u>166,40</u>	8,84	<u>177,90</u>	0,95	172,15 4,7	164,14
157 K	<u>167,20</u>	2,08	<u>159,20</u>	2,08	163,20 3,5	164,93
158 K	<u>151,00</u>	4,69	<u>152,30</u>	2,76	151,65 0,6	164,19
159 K	13,61	2,18	<u>13,63</u>	1,61	13,62 0,1	166,24
160 K	23,12	2,90	<u>25,53</u>	5,47	24,33 7,0	167,55
161 K	21,64	0,52	<u>22,77</u>	0,63	22,21 3,6	165,45
162 K	24,38	0,89	<u>24,97</u>	1,70	24,68 1,7	163,81
163 K	112,00	3,13	<u>112,40</u>	8,59	112,20 0,3	163,48
164 K	122,60	2,23	<u>129,30</u>	2,87	125,95 3,8	162,08
165 K	114,60	3,95	<u>123,00</u>	1,24	118,80 5,0	166,71
166 K	127,60	1,20	<u>133,40</u>	2,47	130,50 3,1	162,97
167 L	24,62	1,33	<u>25,08</u>	2,32	24,85 1,3	164,42
168 L	60,44	1,60	<u>59,25</u>	0,86	59,85 1,4	164,33
169 L	61,23	1,75	<u>62,98</u>	1,82	62,11 2,0	163,95
170 L	69,92	3,58	<u>78,81</u>	0,94	74,37 8,5	165,73
171 L	85,05	3,45	<u>84,81</u>	1,86	84,93 0,2	243,15
172 K	18,77	0,64	<u>19,22</u>	1,10	19,00 1,7	166,52
173 K	151,00	1,77	<u>158,40</u>	0,90	154,70 3,4	167,69
174 K	163,00	1,15	<u>173,70</u>	0,91	168,35 4,5	245,53
175 K	152,50	1,11	<u>154,00</u>	2,89	153,25 0,7	163,86
176 K	126,90	1,62	<u>128,20</u>	1,56	127,55 0,7	165,78
177 K	111,10	11,54	-	-	111,10	165,35

Bemerkung: Die letzte Probe konnte wegen zu geringem Gasdruck nicht mehr gemessen werden.

Tabelle 6.51: Messreihe L & N; ICP-OES-Messungen

ICP-OES-Kalibration vom 17.02.2020						
Proben - Nr.	bei $\lambda = 212 \text{ nm}$		bei $\lambda = 251 \text{ nm}$		Mittelwert	Sollwert
	c [mg/L]	RSD [%]	c [mg/L]	RSD [%]	c [mg/L]	c [mg/L]
Blank	<u>0,00</u>	10,79	<u>0,00</u>	2,23	0,00	0,00
2,5ppm	<u>2,50</u>	0,34	<u>2,50</u>	1,58	2,50	10,00
25ppm	25,00	1,10	25,00	1,23	25,00	25,00
ICP-OES-Messwerte vom 17.02.2020						
Proben - Nr.	bei $\lambda = 212 \text{ nm}$		bei $\lambda = 251 \text{ nm}$		Mittelwert	Sollwert
	c [mg/L]	RSD [%]	c [mg/L]	RSD [%]	c [mg/L] RSD [%]	c [mg/L]
177 K	<u>108,10</u>	3,50	111,70	0,52	109,900 2,3	165,35
178 KH	<u>70,53</u>	0,79	73,4	1,88	71,950 2,8	165,07
179 LF	<u>26,92</u>	2,79	26,4	0,89	26,675 1,3	160,82
180 KF	<u>83,90</u>	2,06	90,1	0,99	87,015 5,1	165,17
187 L	<u>27,32</u>	2,96	28,10	1,49	27,710 2,0	164,00
188 L	<u>37,82</u>	1,74	38,62	0,74	38,220 1,5	164,79
189 L	<u>37,65</u>	4,06	38,27	1,07	37,960 1,2	163,34
196 N	<u>1,34</u>	4,83	1,42	1,96	1,382 4,1	150,02
197 N	<u>0,40</u>	2,39	0,56	1,08	0,482 23,1	178,63
198 N	<u>0,89</u>	1,33	1,02	1,40	0,956 9,8	162,36
199 N	<u>0,68</u>	1,02	0,84	1,65	0,756 15,2	167,41
200 N	<u>0,59</u>	4,24	0,94	5,56	0,766 31,7	122,16

Danksagung

Meinem betreuenden Hochschullehrer, Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. **Goran Kaluđerović**, danke ich dafür, dass er es mir ermöglicht hat, diese Masterarbeit zu schreiben.

Darüber hinaus danke ich Herrn Prof. Dr. rer. nat. **Valentin Cepus**, Herrn Prof. Dr. rer. nat. **Georg Hillrichs** und Herrn Dipl.-Ing. **Olaf Krimig** für die freundliche Betreuung an den Messgeräten und die Bereitstellung der Arbeitsmittel.

Den Laborantinnen, Frau **Susanne Wusterhausen** und Frau **Liane Aue**, danke ich für die unmittelbare Einweisung und Geduld während meiner Messtätigkeiten.

Nachträglich sind meine Mentorin, Frau Prof. Dr. rer. nat. **Regina Walter**, und mein ehemaliger Vorgesetzter in Thale, Herr Dipl.-Ing. **Gregor Nitsch**, zu nennen, ohne deren jahrelange Unterstützung diese Arbeit nicht hätte entstehen können.

Ich widme diese Arbeit meinen Eltern.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten und nicht veröffentlichten Schriften entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit ist in gleicher oder ähnlicher Form oder auszugsweise im Rahmen einer anderen Prüfung noch nicht vorgelegt worden.

Merseburg, den 27.05. 2020

Andreas Schulze