



KfK 2568
Dezember 1977

Untersuchungen über das Komplexierungsvermögen von Gewässerhuminsäure

E. Willin
Institut für Radiochemie

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

KFK 2568

INSTITUT FÜR RADIOCHEMIE

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DAS
KOMPLEXIERUNGSVERMÖGEN VON
GEWÄSSERHUMINSÄURE⁺)

Ekkehard Willin

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

+) von der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe
genehmigte Dissertation (Prüfungstermin Juni 1977)



ZUSAMMENFASSUNG

1.

Aus dem Wasser des Hohlohsees im Nordschwarzwald sowie aus Moorboden und Podsolerde wurde Huminsäure extrahiert. Die gereinigten Huminsäurepräparate wurden durch Elementaranalyse, Spektralphotometrie, pK-Bestimmung und Ultrafiltration charakterisiert. Die Hohlohsee-Huminsäure besteht je etwa zur Hälfte aus Material mit einem Molekulargewicht grösser und kleiner als 5000. Der Anteil mit Molekulargewicht grösser als 30.000 liegt bei nur 3 - 5 %.

2.

Die Neutralisationskurve der Hohlohsee-Huminsäure und eines Huminsäurepräparates aus Bodensee-Wasser lässt nur eine Art von sauren Gruppen erkennen. Sie lässt sich durch die Beziehung von KATCHALSKY und SPITNIK beschreiben:

$$\text{pH} = \text{pK} + m \cdot \lg \frac{1 - \bar{n}}{\bar{n}}$$

Die Werte der Konstanten sind: $\text{pK} = 4,08 \pm 0,03$, $m = 2,43 \pm 0,05$. Damit kann die Konzentration der Huminsäureanionen in der Einheit Val/l berechnet werden. Die Äquivalentgewichte liegen im Bereich 180 - 260.

3.

Durch Kationenaustauschmessungen und Ultrafiltration konnte die Komplexbildung von Huminsäure mit Zink und Uran nachge-

wiesen werden. Es liess sich ferner feststellen, dass Huminsäure die Löslichkeit von vierwertigem Plutonium bei pH-Werten um 7 erhöht.

4.

Die Komplexbildung des Zink lässt sich durch eine Beziehung beschreiben, die für die Bildung von 1 : 1 und 1 : 2 - Komplexen gilt. Die Gleichgewichtskonstanten bezogen auf die Konzentrationseinheit Gramm HS/l (B) und Val HS-Anionen/l (β) sind:

$$\begin{aligned} B_1 &= 5,1 \pm 0,21 \text{ l/g} \\ B_2 &= 7,2 \pm 0,8 \text{ l}^2/\text{g}^2 \\ \beta_1 &= (1,19 \pm 0,04) \cdot 10^3 \left[\frac{1}{\text{Val}} \right] \\ \beta_2 &= (4,64 \pm 0,5) \cdot 10^5 \left[\frac{1^2}{\text{Val}^2} \right] \end{aligned}$$

Huminsäure aus Gewässern liegt hinsichtlich ihrer Komplexierungsstärke für Zink im unteren Bereich der Bodenhuminsäuren. Bezogen auf niedermolekulare Säuren ist ihre Komplexierungsstärke zwischen Weinsäure und Zitronensäure einzuordnen. Mit Uran bildet sie etwa gleich starke Komplexe wie mit Zink.

5.

Eine Berechnung zeigt, dass im Rheinwasser maximal 2,5 % des Zink als Huminsäurekomplex vorliegen können. Berechnungen für andere Metalle werden vorgestellt.

INVESTIGATION OF THE COMPLEXING ABILITY OF
HUMIC ACID DERIVED FROM NATURAL WATERS

Abstract

Humic acid was extracted from Lake Hohloh (N. Black Forest) and from peat and podzol. The purified samples of humic acid were characterized by elementary analysis, spectrophotometry, pK-determination and ultrafiltration. The Hohlohsee humic acid consists of approximately 50 % of a material with a molecular weight higher than 5,000 and the remainder less than 5,000. The part greater than 30,000 is between 3 and 5 percent.

2) The neutralisation diagram of the Hohlohsee humic acid and from a humic acid sample from the Lake Constance shows only one type of acid group. The neutralisation can be described by the equation of KATCHALSKY and SPITNIK:

$$\text{pH} = \text{pK} + m \lg \frac{1 - \bar{n}}{\bar{n}}$$

The values of the constants are $\text{pK} = 4.08 \pm 0.03$ and $m = 2.43 \pm 0.05$. With these the anionconcentration of the humic acid can be calculated in unit val/l. The equivalent weights are between 180 and 260.

3) The complexation of humic acid with zinc and uranium was indicated by cation exchange and ultrafiltration. In addition it was found, that humic acid increases the solubility of tetravalent plutonium at pH 7.

4) The complexation of zinc can be described by the typical

relation followed by 1 : 1 and 1 : 2 complexes. The equilibrium constants related to gram ha/l (B) and val ha-anions/l (β) are:

$$B_1 = 5.1 \pm 0.21 \text{ l/g}$$

$$B_2 = 7.2 \pm 0.8 \text{ l}^2/\text{g}^2$$

$$\beta_1 = (1.19 \pm 0.04) \cdot 10^3 \text{ l/val}$$

$$\beta_2 = (4.64 \pm 0.5) \cdot 10^5 \text{ l}^2/\text{val}^2$$

The complexation of Hohlohsee humic acid with zinc is in the lower level of soil humic acid. In complexing ability the humic acid lies between tartaric and citric acid. The complexation between zinc and uranium is approximately the same.

5) Calculation shows, that in Rhinewater a maximum of 2.5 % of the zinc is complexed by humic acid. Calculation for other metals are shown.

INHALTSVERZEICHNIS

Zusammenfassung	
Aufgabenstellung	1
1. Zur Definition der Huminsäure	3
2. Isolierung und Charakterisierung von Huminsäure	7
2.1. Isolierung von Huminsäure aus Hohlohseewasser	8
2.2. Isolierung von Huminsäure aus Podsol	12
2.3. Isolierung von Huminsäure aus Moorböden	14
2.4. Herstellung aschefreier Huminsäure durch Ultrafiltration	15
2.5. Trennung in Molekulargewichtsfractionen durch Ultrafiltration	20
2.6. IR-Spektren	23
2.7. Lichtabsorption	30
2.8. Titrationskurven und Dissoziationskonstanten	32
2.9. Übersicht zu den verschiedenen in dieser Arbeit hergestellten Huminsäurepräparate	37
3. Fällungsreaktionen der Huminsäure mit Metallkationen	38
4. Komplexbildung der Huminsäure mit Zink	40
4.1. Nachweis der Komplexbildung	40
4.1.1. Kationenaustausch	40
4.1.2. Ultrafiltration	42

4.2.	Vorbemerkung zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten	46
4.3.	Komplexierungskonstante der Zinkhuminsäurekomplexe	50
4.3.1.	Kationenaustausch	50
4.3.2.	Ultrafiltration	52
4.3.3.	Vergleich mit Literaturangaben über Zn-Huminate	55
4.4.	Stabilitätskonstanten der Zn-Huminsäurekomplexe bezogen auf Val HS-Anion/1	58
4.4.1.	Kationenaustausch	58
4.4.2.	Vergleich der HS mit anderen Komplexbildnern	60
4.5.	Komplexierungskonstanten der Zinkkomplexe fraktionierter Huminsäuren	61
5.	Untersuchungen mit Plutonium	63
6.	Untersuchung mit Uran	68
7.	Quantitative Überlegungen zur Frage der Komplexierung von Schwermetallen durch Huminsäure in Gewässern	73
8.	Experimentelles und Messwertetabellen	75
8.1.	Huminsäuregewinnung	75
8.2.	Dialyse mit Hohlfasermoduln	76
8.3.	Ionenaustauschversuche mit Zink	78
8.4.	Diafiltrationsmessungen	82
8.5.	Messung mit Plutonium	85
8.6.	Untersuchungen mit Uran	90
9.	Literaturverzeichnis	91

Aufgabenstellung

Die Frage nach der chemischen Form in welcher Metallionen in Gewässern vorliegen, ist von entscheidender Bedeutung für das Verständnis der Transportphänomene, besonders der Fixierung im Sediment und der Remobilisierung. Eine immer wieder angesprochene Möglichkeit ist die Bindung durch Huminsäure und zwar, sowohl an gelöste Huminsäure in Gewässern, als auch an die feste Huminsäure des Bodens. Da sie überall und in relativ bedeutender Konzentration im Wasser vorkommt (1 - 10 mg/l), kann ihr Einfluss beträchtlich sein.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten die komplexchemischen Charakteristika der "Gewässerhuminsäure" am Beispiel des Zink untersucht werden.

Ferner bestand Interesse daran, die Wirkung auf Plutonium und Uran mit einzubeziehen, da die Transportmechanismen der beiden Elemente im Rahmen der Risikobetrachtung der Kernenergie von erheblicher Bedeutung sind. Plutonium aus dem fall-out der Kernwaffentests hat sich weltweit verbreitet, auch in Gewässern sowie im Meer. Der atmosphärische und marine Transport von Plutoniumoxid ist eingehend untersucht worden. Kaum jedoch der Verbleib von dem in gelöster Form freigesetztem Plutonium. Eine Zusammen-

fassung der Arbeiten findet sich im Bericht über das Symposium wieder, das in San Francisco im Nov. 75 stattgefunden hat. (47)

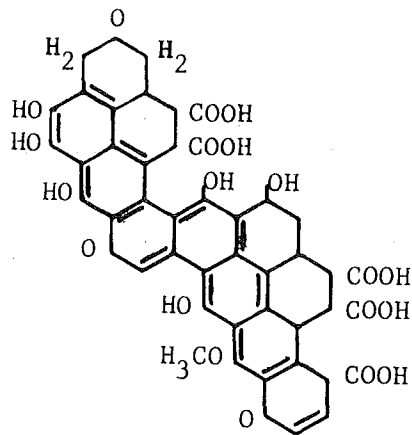
Als Beispiel einer Gewässerhuminsäure wurde die Huminsäure verwendet, die aus dem Hohlohsee im Nordschwarzwald isoliert werden kann. Dieser See liegt in einem naturgeschützten, moorigen Gebiet und damit darf menschliche Umweltbeeinflussung ausgeschlossen werden. Somit kann man das Vorliegen von "reiner natürlicher" Huminsäure annehmen.

Die verwendete Huminsäure sollte auch durch normale chemische Parameter charakterisiert werden, um die Übertragung der komplexchemischen Ergebnisse auf andere Gewässer bzw. die darin enthaltene Huminsäure zu erleichtern. Auch aus diesem Grund wurde vorgesehen, nach dem Molekulargewicht getrennte Fraktionen, zu untersuchen.

1. Zur Definition der Huminsäure

Ursprünglich wurde alles, was im Boden (Humus) vorkommt und mit NaOH extrahierbar war, als Huminsäure bezeichnet. Weitere chemische Untersuchungen um 1800 durch ACHARD und SPRENGEL teilten dann die Huminstoffe auf in einen säurefällbaren und einen nichtsäurefällbaren Anteil. Alles was nach einer alkalischen Extraktion mit Säure ausfiel, wurde als Huminsäure bezeichnet, der lösliche Anteil erhielt den Namen Fulvosäure. Weitere Extraktionsmethoden teilten dann die Huminsäure in Hymatomelan-, Braun- und Grauhuminsäure auf. Die Spaltung der Fulvosäure in Kren- und Apokrensäure, die auf Berzelius zurückgeht, findet sich heute nicht mehr. Neuere Untersuchungen führten wieder zu der Ansicht, dass die einzelnen Huminstofffraktionen keine prinzipiellen Unterschiede aufweisen. (FLAIG 12). Huminsäuren konnten durch schonende Oxydation in Fulvosäuren umgewandelt werden, während umgekehrt aus Fulvosäurelösungen nach einiger Zeit ein brauner Niederschlag ausfiel. Das bedeutet aber, dass Huminsäure und Fulvosäure derselben Stoffgruppe angehören und sich nur im Molekulargewicht bzw. im Polymerisationsgrad unterscheiden. Die Molekulargewichtsangaben umfassen einen Bereich von 600 - 80 000 (SCHNITZER, 8). Die gefundenen

Unterschiede sind z.T. nach Herkunft bedingt und echt, aber z.T. auch nur bedingt durch die Bestimmungsmethode. Die Unterschiede, die auf der Art und Zusammensetzung des Bodens beruhen, weisen auf verschiedene Entstehungs- bzw. Abbauprozesse hin. Dabei unterscheidet man die Biologische und die abiologische Humifizierung (SCHEFFER, 6). Das erste ist ein Abbau, das zweite ein Aufbauprozess. Bei der Biologischen Humifizierung werden abgestorbene Pflanzen und Hölzer durch Bodenmikroben (das Edaphon) zu einfacheren Verbindungen, wozu auch die Huminsäure zählt, abgebaut. Bei der abiologischen Humifizierung entsteht Huminsäure ohne Mitwirkung des Edaphons aus einfacheren Verbindungen. Solche einfachen natürlichen Verbindungen im Boden sind Monosaccharide, Aminosäuren, Phenole und cyclische Verbindungen (SCHEFFER, 6,7). Da diese Substanzen im Boden in wechselndem Verhältnis vorliegen ist verständlich, dass die daraus aufgebaute Huminsäure keine einheitliche Substanz, sondern eine Mischung der natürlich vorkommenden Verbindungen repräsentiert. Es bestehen deshalb auch erhebliche Unsicherheiten, welche spezielle Struktur das jeweilige Präparat besitzt. Gemeinsam ist allen ihre prinzipielle Grundstruktur, einen Kern und reaktive Gruppen, z.B. Carboxyl-, phenolische und alkoholische Hydroxyl- Gruppen (CHESHIRE, 47). Der Kern besteht nach heutiger Ansicht



Struktur der Huminsäure nach Fuchs (Soil Organic Matter)

Dass die Kerne aromatische Ringe enthalten, wurde durch Abbauprobieren z.B. Zinkstaubdestillation u.a. nachgewiesen. Dabei wurde von Benzol bis Benzopyren und von Fluorenol zu Benzoacridin fast alle cyclischen und heterocyclischen Verbindungen gefunden (13,47 - 51). Die reaktiven Gruppen zeigen sich im IR-Spektrum und können durch verschiedene Titrationsmethoden, ebenso wie durch chemische Umsetzungen und anschließender Analyse der Produkte, festgestellt werden.

In dieser Arbeit wird stets nur die Bezeichnung Huminsäure verwendet, als Formelzeichen abgekürzt HS. In der Herkunftsbezeichnung wird, so erforderlich ein weiterer Buchstabe und eine fortlaufende Nummer angehängt, z.B. HSH-5 $\hat{=}$ Huminsäure Hohlohsee 5-te Aufarbeitung.

2. Isolierung und Charakterisierung von Huminsäure

In der Literatur, vor allem in bodenkundlichen Arbeiten, wird als Standardverfahren die "Extraktion" aus dem Rohmaterial mit Natronlauge oder NaOH + Na-Phosphat und anschliessendes Ausfällen durch starkes Ansäuern angegeben. Zur Isolierung aus Wasser wurde einfach im Vakuum eingedampft (56,57), mit Fe (III) - oder Al (III)-salzen geflockt und die überstehende Lösung mit Butanol extrahiert (ROCHUS 58), ein makroporöser Anionenaustauscher eingesetzt (PACKHAM 59) oder die Säure an Fe_2O_3 bzw. Al_2O_3 adsorbiert (BOHNSACK 60), (SCHOLZ 20) und mit Natronlauge wieder desorbiert. Huminsäure kann mit Butanol aus angesäuertem Wasser direkt extrahiert werden (SHAPIRO 64)

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das von EBERLE (44) angegebene Verfahren der Extraktion mit tertiären Aminen zur Isolierung von HS aus Wasser angewandt. Aus Torf und Podsolerde wurden Präparate durch NaOH-Extraktion hergestellt. Ein als solches erhaltenes Präparat einer Huminsäure aus Bodenseewasser war mittels eines makroporösen Anionenaustauschers aus dem Wasser isoliert worden (HS SIP).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmals die Ultrafiltration zur präparativen Reinigung und Trennung der Huminsäure angewandt.

2.1. Isolierung von Huminsäure aus Hohlohseewasser

Zur Charakterisierung wurden die Elementaranalyse, das Lichtabsorptionsspektrum, das IR-Spektrum, das Äquivalentgewicht und das Neutralisationsverhalten, sowie die Ultrafiltration mit Membranen verschiedener Trenngrenze angewandt.

Für den Zweck dieser Arbeit wurde als Huminsäurequelle das Schwarzwaldhochmoor Hohlohsee gewählt, und zwar das Wasser des Ausflusses. Diese Wahl erfolgte, weil das Wasser Huminsäure in genügender Konzentration enthält und vermutet werden kann, dass diese die komplexchemischen Eigenschaften der Huminsäure natürlicher Gewässer am besten widerspiegeln. Es liegt nur wasserlösliche Huminsäure vor.

Das natürliche Hohlohseewasser hat einen pH von 3,8. Die aus ihm gewinnbare Trockensubstanz schwankt zwischen 15 und 30 mg/l, je nach Witterungslage bei der Probenahme. Der Glührückstand liegt um 20 %, der DOC (dissolved organic carbon) zwischen 10 - 25 mg C/l.

Der DOC-Gehalt von Proben, die zu verschiedenen Zeiten entnommen wurden, zeigt Tabelle 1:

<u>DOC mg C/l</u>	<u>Zeitpunkt der Probenahme</u>
13,4	Oktober 1972 HSH 5
25,0	Juni 1974 HSH 8
19,0	August 1975 HSH 050875

Da sich im Hohlohseewasser nach längerem Stehen Flocken bilden, wurden die Proben (300 l) sofort aufgearbeitet.

Nach Filtration über einen Sandfilter wurden sie portionsweise mit 10 % Alamin-Chloroformlsg. extrahiert (EBERLE, 45) mit Natronlauge rückextrahiert und dreimal über Ionenaustauschersäulen geschickt. Aus diesen angereicherten Lösungen wurde die HS, durch Eindampfen am Rotationsverdampfer bei 30° C und $1,7 \times 10^3$ Pa (13 Torr) bis zur Trockene, isoliert. Die Rückstände wurden über P_2O_5 und NaOH-Plätzchen bei ca. 133 Pa getrocknet. Zum Teil wurden diese Lösungen auch direkt für die komplexchemischen Versuche eingesetzt.

Beispiel einer Huminsäureisolierung (HSH 7):

Gewonnen wurden durch Extraktion, Rückextraktion und Ionenaustausch aus ca. 150 l Hohlohseewasser: 3,5 g HSH

Die Elementaranalyse ergab: C: 47,4 % H: 4,7 % N: 1,7 %

Die Löslichkeit in Wasser betrug: 0,45 g/l

Der pH-Wert der Lösung war: 2,44

Das Äquivalentgewicht (ÄG), durch Titration mit 0,1 n NaOH, errechnete sich zu: 187

Der wasserlösliche Teil der HSH-Probe (1,62 g) wurde nun im Kreislauf durch die Hohlfaser-Dialyseanlage geschickt, (Einzelheiten zur Trennung mit Hohlfasermodule s. 8.2.) unter Verwendung eines Moduls der Trenngrenze 5000. Das Dialysat war eine braun gefärbte trübe Lösung. Die Trübung, vermutlich Kieselsäure und Metallhydroxide (s.u.), wurde über eine Glasfritte D 5 abgenutscht, wobei eine klare, braune Lösung erhalten wurde, die eingedampft und getrocknet

1,48 g Trockensubstanz

ergab, d.h. 91,3 % der wasserlöslichen HSH sind < 5000 . Das sind 42,6 % der ursprünglichen Substanz bzw. 28 % des DOC.

Die Elementaranalyse ergab: C: 32,2 % H: 3,7 % N: 0,4 %

Dieses Ergebnis zeigt, dass noch sehr viel Glührückstand darin enthalten sein muss.

Da anorganische Salze sich sehr wenig in absolutem Alkohol lösen, wurde die niedermolekulare Substanz mit absolutem Alkohol versetzt. Die braune Substanz löste sich vollständig auf, während ein weisser Niederschlag ungelöst zurückblieb. Der qualitative Nachweis des abfiltrierten Rückstandes war positiv auf

Al, Si und Fe

In der Literatur (FLAIG, 12) wird die Zusammensetzung des Glührückstands (Asche) mit 70 % SiO_2 , 20 % Al_2O_3 und 10 % Fe_2O_3 angegeben.

Die alkoholische Lösung wurde bis zur Trockene am Rotationsverdampfer (15 Torr) eingedampft und dann gewogen.

Gewicht: 0,83 g

Äquivalentgewicht: 153,6

Elementaranalyse: C: 38,6 % H: 4,1 % N: 0,6 %

Da die HSH immer noch viel Asche enthielt, wurde sie nun in 200 ml 0,1 n NaOH gelöst und auf 300 ml mit Wasser verdünnt. Der entstehende weisse Niederschlag wurde abzentrifugiert und die Lösung über einen Ionenaustauscher gegeben, eingedampft

und getrocknet. Diese Substanz war stark hygroskopisch. Sie wurde zuerst in Benzol dann in Äther aufgeschlämmt und nach dem Absetzen der Huminsäure die überstehende Lösung abdekantiert. Nach dem Verdunsten des anhaftenden Äthers haben sich in der Abdampfschale zwei ringförmige Zonen gebildet. Die obere Zone war stark hygroskopisch, die untere ein feines, trockenes braunes Pulver mit dem Gewicht von 0,41 g, d.h. 11,7 % der ursprünglichen Substanz.

Elementaranalyse: C: 42,4 % H: 4,5 % N: 1,9 % GR: 6,6 %

Der wasserunlösliche Teil (1,88 g) wurden mit 1 m NaOH gelöst und mit HCl ausgefällt, abzentrifugiert und getrocknet, mit NaOH wieder gelöst und durch die Hohlfaser - Dialyseanlage geschickt (Trenngrenze 5000). Das Retentat wurde am Rotverd. bis zur Trockene gebracht und über P_2O_5 getrocknet und elementaranalysiert.

Ausbeute 0,52 g

Elementaranalyse: C: 47,2 % H: 4,7 % N: 2,0 % GR: 5,2 %

2.2. Isolierung von Huminsäure aus Podsol

Der verwendete Podsolboden war Ortstein und zwar der Auswaschungshorizont 40 - 60 cm unter Flur. Von diesem Boden wurde 200 g mit 700 ml 0,1 m NaOH unter Erwärmen gelöst. Nach Abkühlen wurde über einen Filter der Porengrösse 1 μm filtriert. Die Filtration verlief sehr langsam, da der Filter durch Kieselsäure sehr schnell verstopft und oft gewechselt werden musste. Das Filtrat war stark dunkelbraun gefärbt und wurde deshalb mit H_2O 1 : 4 verdünnt und dann nacheinander durch Filter (0,45 μm und 0,2 μm) gedrückt (3 bar). Von diesem Filtrat wurden 180 ml entnommen, mit NH_4OH versetzt und noch einmal über einen 0,2 μm Filter filtriert, dann mit 0,1 m HCl angesäuert und diafiltriert (UM 2 - Membran, Trenngrenze 1000) bis im Dialysat kein Cl^- mehr nachzuweisen war. Das Retentat wurde gefriergetrocknet. Die Ausbeute betrug 100,8 mg mit folgender Elementaranalyse:

C: 41,2 % H: 3,4 % N 1,2 % GR: 9,9 %

Aus einem weiteren Podsolboden (Bleicherde, Auswaschungshorizont 20 - 40 cm unter Flur) wurde ebenfalls HS isoliert, und zwar wurde dieser sandige Boden zuerst gesiebt (Maschenweite 595 μm) und dann mit 500 ml HCl versetzt und 1 h

gerührt. Nach dem Rühren setzten sich zwei Schichten ab. Die untere Schicht bestand aus hellen Quarzkörnern, die obere war dunkelbraun und amorph. Nach Abtrennen des Sandes wurde die Aufschlammung abdekantiert und der Niederschlag (Nd) so lange mit H_2O versetzt und wieder dekantiert bis keine saure Reaktion mehr nachzuweisen war. Die Schlammfraktionen wurden vereinigt und mit 0,4 l 0,1 m NaOH versetzt und 1 h gerührt, dann abzentrifugiert. Ca. 750 ml dieser Lsg. wurden auf pH 1 gebracht und abzentrifugiert. Der Nd. mit 500 ml NaOH wieder gelöst, mit HCl gefällt und wieder abzentrifugiert, mit 100 ml Äther 20 min gerührt, der Äther abdekantiert und der Nd. mit 200 ml Äthanol 30 min am Rückflusskühler gekocht. Die HS löste sich in Äthanol nicht, wurde wieder zentrifugiert und getrocknet, mit 0,1 m NaOH (200 ml) aufgenommen, 15 min gerührt und mit HCl ausgefällt, abzentrifugiert und getrocknet.

Elementaranalyse:	C	H	N	GR
	12,0%	2,8%	0,6%	60%

Beim Vergleich der HS aus den beiden Podsolböden erkannte man, dass das Zentrifugieren im Gegensatz zur Filtration nicht wirksam war und der GR dadurch kaum verringert werden konnte.

2.3. Isolierung von Huminsäure aus Moorböden

Die Isolierung der HS erfolgte aus zwei Niedermooren, einem Norddeutschen Niedermoor (ST) und aus dem Dachauer Moor (DM). Die Isolierung war bei beiden Moorböden das gleiche Verfahren.

50 g wurden eingewogen und 3 h mit 500 ml 0,1 m NaOH gerührt, abdekantiert und der Rückstand nochmal mit 200 ml 0,1 m NaOH 1 h gerührt. Die vereinigten alkalischen Lösungen (600 ml) wurden gefiltert. Das Filtrat mit konzentrierter HCl auf pH 1 gebracht. Es fielen dunkelbraune Flocken aus. Der Niederschlag wurde abzentrifugiert und mit wenig 0,1 m HCl nachgewaschen und wieder zentrifugiert. Nun wurde er mit 100 ml 0,1 m NaOH in Lösung gebracht und mit HCl wiederum ausgefällt, abzentrifugiert und mit H₂O gewaschen bis im Waschwasser kein Cl⁻ mehr nachzuweisen war. Dieser säurefreie Niederschlag wurde 24 h im Exsikkator über P₂O₅ bei 133 Pa (13 Torr) getrocknet und elementaranalytisch bestimmt.

Ausbeute DM: 5 % ST: 3 %

Elementaranalyse	C %	H %	N %	GR %
DM	54,6	5,7	3,6	4,3
ST	48,0	4,6	1,9	13,1

2.4. Herstellung aschefreier Huminsäure durch Ultrafiltration

Die klassische Methode der Huminsäureisolierung - Lösen mit Natronlauge und ausfällen mit Salzsäure - führt verständlicherweise nicht zu glührückstandsfreien Präparaten. Durch Mitfällung und Ionenaustausch erhält der Niederschlag noch Kationen und, wie die Analysen vor allem von FLAIG (12) zeigen, auch Kieselsäure. Der Glührückstand liegt im Bereich 3 - 10 %.

Nach dem Alamin-Verfahren mit anschließendem Ionenaustausch erhält man typische Präparate mit 1 - 3 % Glührückstand, der hier neben Eisen und Aluminium auch viel Natrium von der Rückextraktion her enthält. Aber auch die direkt aus Hohlohseewasser nach Ionenaustausch isolierte HS ist nicht aschefrei:

HSH 3	direkt eingedampft	36,5 % C,	11,3 % GR
HSH 3	nach Kationenaustausch eingedampft	53,4 % C,	2,6 % GR
HSH 3	durch Alamin-Extraktion isoliert	46,0 % C,	1,0 % GR

Der Ionenaustauschschritt führt immer zu Verlusten durch irreversible Sorption. So entsprach die durch direktes Eindampfen erhaltene HSH-Substanz 12,3 mg C/l Hohlohseewasser,

das nach vorangegangenem Kationenaustausch gewonnene Präparat dagegen nur noch 10,2 mg C/l. Bei der Verarbeitung der konzentrierten Alamin-Extrakte bildet sich in den Dowex-50-Säulen oben ein deutlicher brauner Ring, der mit verdünnter Natronlauge zum Teil wieder eluiert werden kann. Bei der Aufarbeitung von 300 ml Rückextrakt aus 25 l Hohlohseewasser mit einer 200 g Dowex-50-X12-Säule wurden im NaOH-Eluat z.B. 14 % des Kohlenstoffs des eingesetzten Hohlohseewassers gefunden.

Die Verluste sind vor allem deshalb bedenklich, da sie eine undefinierte Fraktionierung der natürlichen Huminsäuren darstellen.

Nachdem verschiedene Versuche mit anderen Reinigungsschemata keinen Erfolg hatten wurde untersucht, ob sich die den Hauptteil des Glührückstandes ausmachenden Metallkationen durch einen starken Komplexbildner binden und entfernen lassen. Die Trennung erfolgt dabei durch Diafiltration, eine spezielle Variante der Ultrafiltration, welche in einem Druckfiltergefäß mit rundfilterähnlichen Dialysemembranen ausgeführt sind, (Apparateschema s. 4.1.2). Der eingesetzte Komplexbildner war N-Hydroxyäthyläthylen-diamin N, N', N' - Triessigsäure ($H_3NHADTE$), welche

starkes Komplexierungsvermögen und sehr gute Wasserlöslichkeit verbindet.

Dieses Prinzip erwies sich als erfolgreich. Der darauf bauende Aufbereitungsgang für Hohlohseewasser zwecks Gewinnung glührückstands - freier Huminsäure hat zwei Arbeitsabschnitte. Der erste beinhaltet das normale Extraktions- Rückextraktionsverfahren und zwar erfolgt zunächst eine dreimalige Extraktion mit einer 10 %-igen Alamin/Chloroformlsg. Danach wird mit möglichst wenig 1 n NaOH rückextrahiert, jedoch muss die wässrige Phase mindestens pH 12 aufweisen, und die Hauptmenge des gelösten Chloroforms am Rotverd. abgezogen werden. Mit dem alkalischen Huminsäureextrakt beginnt der zweite Abschnitt der Aufbereitung. Dazu wird dieser in eine Dialysezelle gegeben, die eine UM 2 Membran (Trenngrenze Molekulargewicht 1000!) enthält und dann mit bidest. Wasser bis zur neutralen Reaktion des ablaufenden Permeats "diafiltriert". Die neutrale, konzentrierte Huminsäurelsg. wird dann mit konzentrierter HCl auf pH 1 angesäuert und dialysiert bis im Permeat kein Chlorid mehr nachzuweisen ist. Damit ausfallende Huminsäure die Membran nicht verstopft, wird die Lösung stark gerührt. Sie wird mit konzentriertem Ammoniak wieder gelöst, wobei die Lsg. etwa pH 7 erreichen soll.

Zu dieser ammoniakalischen Lsg. wird die gleiche Gewichts-

menge Komplexbildner $H_3NHADTE$ gegeben wie Huminsäure vorhanden ist. Die Mischung wird so lange dialysiert, bis 20 Zellvolumina Wasser durchgelaufen sind. Anschließend wird wieder konzentrierte HCl zugegeben bis $pH < 1$ (mindestens 0,1 m freie HCl) und dialysiert. Wenn das Permeat chloridfrei abläuft, hat man eine aschefreie Huminsäure erhalten.

Das Arbeitsschema ist also kurzgefasst wie folgt:

1. Dialyse des alkalischen Rückextrakts in einer Zelle mit UM 2-Membran bei 3 bar bis das Permeat $pH 7$ aufweist
2. Ansäuern mit HCl auf 1 m $[H^+]$
3. UM 2-Dialyse bis Permeat chloridfrei
4. Zugabe Komplexbildner in Dialysezelle
5. UM 2-Dialyse mit 20 Zellvolumen destiliertem Wasser ($\approx 3,5$ Liter)
6. Ansäuern mit HCl auf 1 m $[H^+]$
7. UM 2-Dialyse bis Permeat chloridfrei
8. Gefriertrocknen des Retentats

Das Verfahren liefert HS-Präparate die praktisch keinen nennbaren Glührückstand ergeben. Die Ausbeute ist aber gering und die ganze Prozedur dauert ziemlich lange. Z.B. wurden aus 200 ml alkalischem Rückextrakt, der 3,3 l

Hohlohseewasser entsprach, 28,8 mg HSH-9 mit folgenden

Analysendaten gewonnen:

C: 42,4 % H: 3,6 % N: 1,1 % GR: 0,03 %

Die Mengenbilanz war:

Probe	DOC mg C/l	Volumen l	Gesamt-C mg
Ausgangswasser	19	3,3	63
alk. Rückextrakt	2670	0,2	534 (CHCl ₃ !)
Retentat mit NH ₄ OH	620	0,2	124
Retentat nach 2. HCl - Zugabe	518	0,2	103
Produktlösung	175	0,2	35
Gefriergetrocknete Huminsäure	-	-	12,1

Die Ausbeute, bezogen auf den DOC, betrug also nur 19,2 %. Aus den DOC-Werten der einzelnen Reinigungsstufen ist nicht genau zu entnehmen an welcher Stelle der Verlust eintritt, da sie offenbar bis zuletzt durch CO₂ und CHCl₃ verfälscht wurden.

Ein wesentlicher Nachteil des Verfahrens ist der hohe Zeitbedarf. Es müssen insgesamt ca. 8 Liter Wasser durch die Dialysezelle gedrückt werden, wozu bei einer Durchsatzleistung von ca. 50 ml/h bei 3 bar 7 Tage erforderlich sind. Der ganze Aufbereitungsgang erfordert ca. 10 Tage.

2.5. Trennung in Molekulargewichtsfractionen
durch Ultrafiltration

Da Huminsäuren ein breites Molekulargewichtsspektrum umfassen, sollten auch definierte Fraktionen komplex-chemisch untersucht werden. Zur Trennung durch die Ultrafiltration wurden Hohlfasermodule mit folgenden nominellen Trenngrenzen verwendet:

Dialyzer	MG	>	5000
Ultrafilter	MG	>	30000

Bei der Trennung nach Molekulargröße wurden folgende Huminsäuren eingesetzt, die HSH 6 (aus früheren Untersuchungen gewonnen, s. Dipl.-Arbeit Willin E.) und die HSH 7.

Eingesetzt wurden 114,7 mg HSH 6 gelöst in 100 ml Wasser. Diese Lösung wurde nacheinander im Kreislauf durch jedes der Module (Schema S.77) geschickt, bis das Dialysat farblos blieb.

Permeat und Retentat wurden spektroskopisch untersucht und aus der Extinktion bei 300 nm die Konzentration errechnet. Der Extinktionskoeffizient ϵ_3 wurde ermittelt, indem in einen 100 ml Messkolben eine bestimmte Menge HSH 6 eingewogen wurde und die Extinktion in einer 1 cm Quarzküvette bei 300 nm abgelesen wurde. Dieser Wert wurde zur Konzentrationsbestimmung von Dialysat und Retentat verwendet.

Der DOC ist zur Kontrolle der Hohlfaserdialyse wenig geeignet, da aus den oberflächenreichen Moduln und dem Schlauchsystem zuviel organischer Kohlenstoff ins Dialysat gelangt.

Um festzustellen ob das Verfahren reproduzierbar ist, wurden zwei durch Alamin-Extraktion und Kationenaustausch hergestellte Lösungen unterschiedlicher Konzentration eingesetzt.

$$\begin{array}{ll} \text{I) } 1,147 \text{ g/l} & \text{II) } 1,424 \text{ g/l} \\ \epsilon_3 : 1,5 & [1^1, \text{ m}^{-1}, \text{ mg}^{-1}] \end{array}$$

Die Laufzeit bei den Dialyseversuchen betrug jeweils 60 h. Da sich das Volumen der Dialysate durch die Dialyse vergrößerte, wurden sie nach Beendigung des Versuchs jeweils auf 1 l eingengt (Rotverd. 30° C, $1,7 \times 10^3$ Pa). Nach der spektroskopischen Untersuchung wurde eingedampft, getrocknet, ausgewogen und elementaranalysiert.

Die Ergebnisse der Versuche I und II zeigt Tabelle 2 :

I)	114,7 mg/100 ml	% im Retentat	ausgewogen mg	berechnet mit ϵ_3
		100	114,7	
MG	5 000 D ₅	49,5	56,8	48,9
MG	30 000 D ₃₀	47,5	54,5	54,8
MG	30 000 R ₃₀	2,7	3,2	5,1
II)	470 mg/330 ml	% im Retentat	ausgewogen mg	berechnet mit ϵ_3
		100	470	
MG	5 000 D ₅	45,6	214,3	160,7
MG	30 000 D ₃₀	54,5	256,0	222,0
MG	30 000 R ₃₀	4,8	22,4	27,4

Die Hohlohseehuminsäure liegt zu über 95 % unter Molekular-

gewicht 30 000 und besteht aus jeweils gleichgrossen Anteilen aus Material vom Molekulargewicht unter und über 5 000. Beim Dialysieren verstopft die Huminsäure zum Teil die Hohlfasern und verhindert damit den Durchgang durch einige Stränge, doch durch Druckerhöhung kann dies ausgeglichen werden, da dann die Hohlfasern wieder frei werden. Die aus ϵ_3 errechneten Ausbeuten stimmen mit den Auswaagen gut überein. Nur die Werte für HSH R₃₀ liegen signifikant zu hoch, das bedeutet, dass sich bei hohem Molekulargewicht der Einfluss auf die Extinktion wesentlich bemerkbar macht.

Die Elementaranalyse der HSH- 6 und die Dialysate D₅ und D₃₀ ergab folgende Werte:

Subst.	C	H	N	Glührückstand
HSH-6	52,1 %	4,5 %	0,8 %	4,0 %
HSH-6-D ₅	41,6 %	5,0 %	2,8 %	8,5 %
HSH-6-D ₃₀	49,0 %	3,5 %	1,1 %	2,0 %

Die korrigierten d.h. auf aschefreie Substanz bezogenen Gehalte sind:

	C	H	N	H : C Grammatom/Grammatom
HSH-6	54,3 %	4,7 %	0,8 %	0,96
HSH-6-D ₅	45,4 %	5,5 %	2,8 %	1,45
HSH-6-D ₃₀	50,0 %	3,6 %	1,1 %	0,86

Interessant ist, dass der Glührückstand in der Fraktion D₅ grösser ist, ebenso wie der Stickstoffgehalt. Aufschluss-

reich ist auch das Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenstoff. Mit zunehmender Molekulargröße nimmt der Wasserstoffgehalt ab. Das könnte bedeuten, dass der Anteil kondensierter Ringsysteme zunimmt und der Anteil der Kohlenwasserstoffketten abnimmt. Vergleicht man die H/C-Werte der HSH mit Hexan, Benzol und Naphthalin (2,33; 1,08), so sieht man, dass die höhermolekularen Huminsäuren mehr Doppelbindungen bzw. mehr kondensierte Ringsysteme besitzen müssen, als die niedermolekularen Säuren.

2.6. IR-Spektren

IR-Spektren sind ein wichtiges Mittel die Huminsäure zu charakterisieren, daher wurde versucht, dies auch für die hier isolierten HS-Präparate anzuwenden und wenn möglich einen Bezug zur komplexchemischen Aktivität herzustellen. Es sei vorweg bemerkt, dass dies nicht gelang. Das IR-Spektrum sagt wenig bis nichts über die Natur oder die chemische Art einer Huminsäure aus! Die ziemlich aufwendige Untersuchung der IR-Spektren erwies sich zum Schluss als wenig nützlich für das Thema dieser Arbeit.

In der Literatur haben eine Vielzahl von Autoren (15 - 24) IR-Spektren aufgeführt. So untersuchten z.B. JUO and BARBER (16) die Änderung im IR-Spektrum der Huminsäure durch Zugabe von Strontium und Khan (17) die aus verschiedenen Böden

extrahierten Huminsäuren, SAALFELD (19) die Veränderung durch wasserhaltige organische Lösungsmittel. SCHNITZER und SHEARER (21) beschreiben die Änderung in den Spektren, die durch verschiedene Extraktionsmittel verursacht werden. WIESEMÜLLER (23) gibt die Fraktionen einer Huminsäure an, die durch Aussalzen, Lösen und wieder Ausfällen gewonnen wurden. SCHÄFFER (26) führt eine synthetisierte Huminsäure auf und HALL and LEE (15) untersuchten die Fraktionierung einer Huminsäure aus einem verschmutzten See durch Gelchromatographie.

Die IR-Spektren der Huminsäure zeigen alle einen sehr hohen Untergrund, d.h. dass die schwachen Banden zu einem gemeinsamen Band verschmelzen. Nur sehr wenige charakteristische Banden treten deutlich aus dem Untergrund hervor. Von allen HSH und ihren Fraktionen wurden IR-Spektren aufgenommen, zum Vergleich seien hier drei verschiedene Huminsäuren aus unterschiedlichen Standorten gegenübergestellt.

- 1.) Huminsäure aus Dachauer Moor DM
- 2.) Huminsäure aus einem Norddeutschen Niedermoor ST
- 3.) Huminsäure aus einem Podsolboden BE

Deutliche Banden treten vor allem bei

2,95; 3,4; 5,8; 6,2; 7,25; und bei 9,75 μ auf.

Beim Dachauer Moor ist die Bande bei 5,8 μ nur als Schulter ausgeprägt, ebenso bei 9,75 μ . Eine zusätzliche Anzahl Banden besitzt das Dachauer Moor zwischen 6,5 und 7,5 μ .

Die einzelnen Banden, die bei allen Huminsäuren in mehr oder weniger intensiver Form auftreten, lassen sich wie folgt:

zuordnen:

- | | |
|------------|----------------------------------------------|
| 2,95 μ | assoziierte OH-Gruppe |
| 3,4 μ | CH-aliphatisch |
| 5,8 μ | aromatische und α, β unges. Ester |
| 6,2 μ | C = C arom., C = O |
| 7,25 μ | OH-Deform.-Schw., -CH ₃ |
| 9,75 μ | aliphatische Amine |

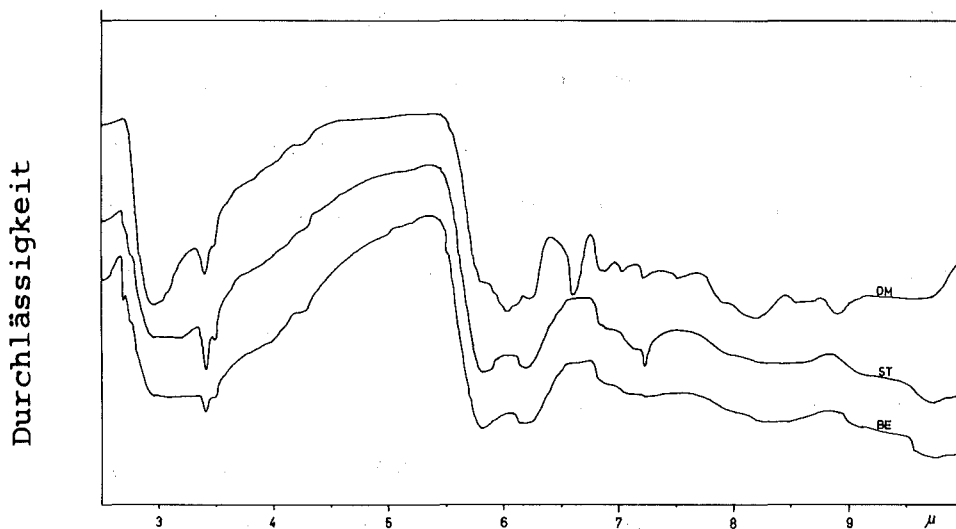


Bild 1 IR-Spektren von Huminsäuren aus versch. Böden

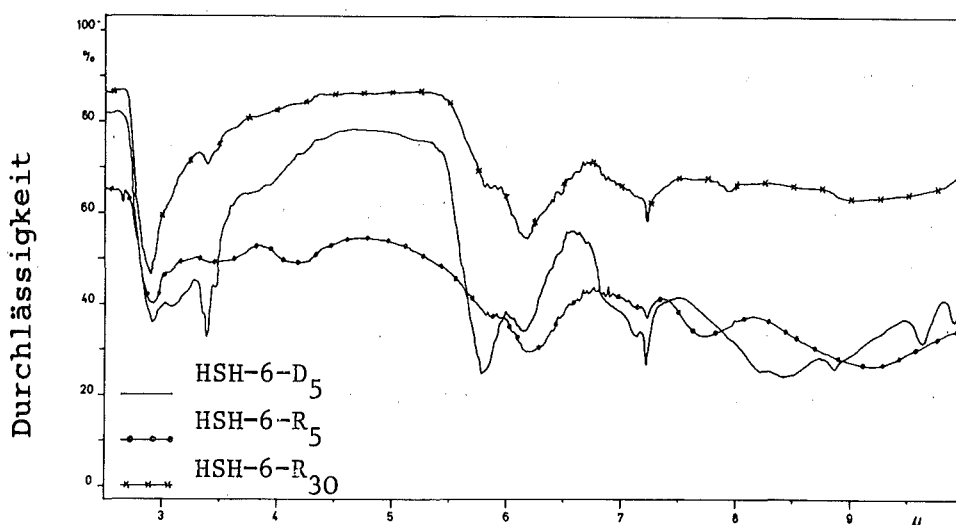


Bild 2 IR-Spektren von Huminsäure nach Molekulargröße getrennt

Bild 2 zeigt die IR-Spektren der nach Molekulargewicht getrennten HSH-6-Fractionen.

Hier lässt sich erkennen, dass eine Trennung erreicht wurde.

Die Banden der niedermolekularen HSH-6 (MG kleiner 5000) sind deutlicher ausgeprägt, vor allem die Banden bei 3,4 μ und 7,25 μ . Ebenso treten zwischen 8 und 10 μ einige Banden hervor, während diese bei den höhermolekularen HSH-6 im Untergrund verschwinden. Interessant ist die Änderung der Banden bei 5,8 und 6,2 μ in Abhängigkeit vom Molekulargewicht. Bei der HSH-6-D₅ ist die Bande bei 5,8 μ stark ausgeprägt, tritt dann immer mehr zurück, während die Bande bei 6,2 μ deutlicher hervortritt. Das würde bedeuten, dass Estergruppierungen zu Gunsten von C=C-Doppelbindungen abnehmen.

Im Bild 3 werden dieselben Kurven noch einmal gezeigt, aber zur besseren Übersicht nach Molekulargewichten übereinander gestaffelt.

Das Bild 4 zeigt ein schematisches IR-Spektrum der Huminsäuren mit Bandenzuordnung (15-24).

Bild 5 das IR-Spektrum der getrennten HSH-7-Fractionen. Auch hier erkennt man die Zunahme der 6,2-Bande mit steigendem Molekulargewicht. Ferner ist interessant, dass die ungetrennte HSH-7 die Summenkurve aus den beiden getrennten Molekulargewichtsfractionen darstellt.

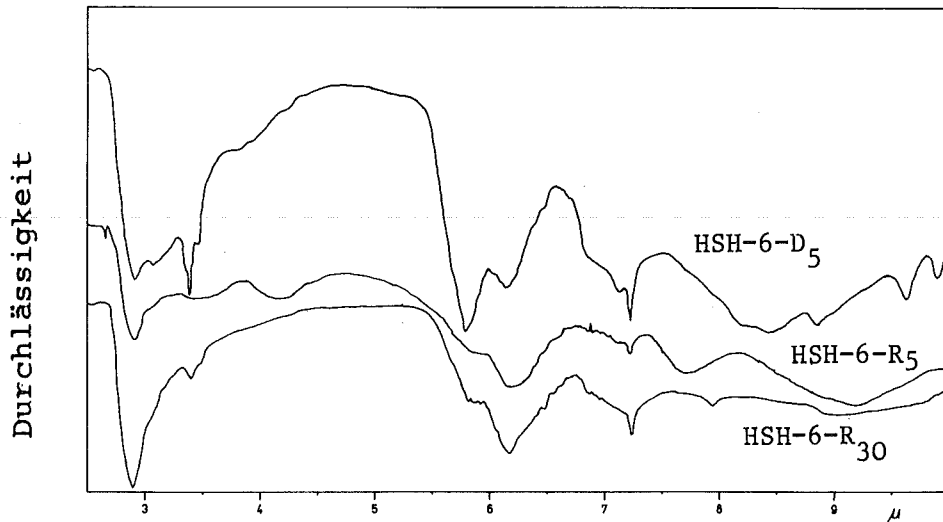


Bild 3 IR-Spektren von Huminsäurefraktionen

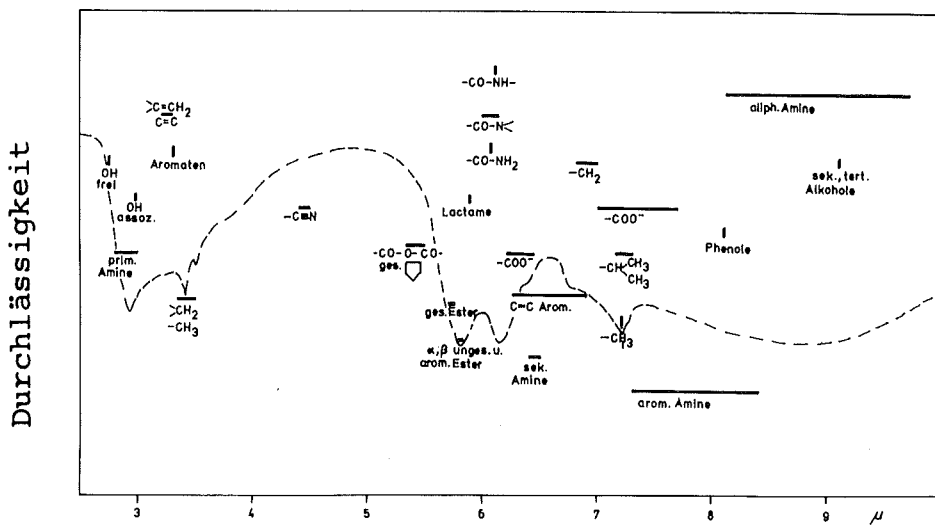


Bild 4 Peakzuordnung von IR-Spektren

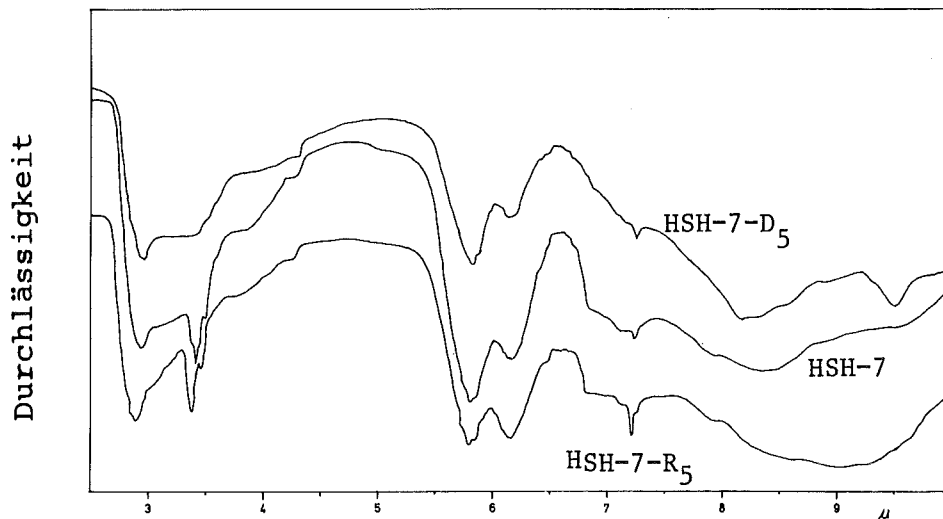


Bild 5 IR-Spektren von Huminsäurefraktionen

Bemerkenswert ist auch die Verschiebung der OH-Bande bei der HSH-7-D₅ von 2,94 μ nach 2,89 μ bei der HSH-7-R₅ d.h. die intramolekulare Wasserstoffbindung ändert sich von polymerer Assoziation zur dimeren Wasserstoffbindung (24) .

Tabelle 3 gibt einen Überblick der einzelnen Wellenzahlen der Huminsäuren und der Zuordnung soweit sie möglich ist. Eine weitere Zuordnung ist, wie schon erwähnt, nicht möglich, da manche Banden im Untergrund verschwinden und sich deshalb zur Zuordnung nicht eignen.

In Tabelle 3 erkennt man die Wellenzahlen, die allen Huminsäurefraktionen eigen sind. Es sind nur sehr wenige Banden, die bei allen Fraktionen erscheinen. Auffallend ist aber, dass die niedermolekularen Fraktionen mehr Banden enthalten als die höheren. Dass sich die HSH-7 Spektren sehr wenig unterscheiden, liegt daran, dass bei der Molekulargewichtstrennung bzw. Molekulargrösse die Grenzen nicht scharf sind, sondern dass sich die beiden Fraktionen im Molekulargewicht überlappen.

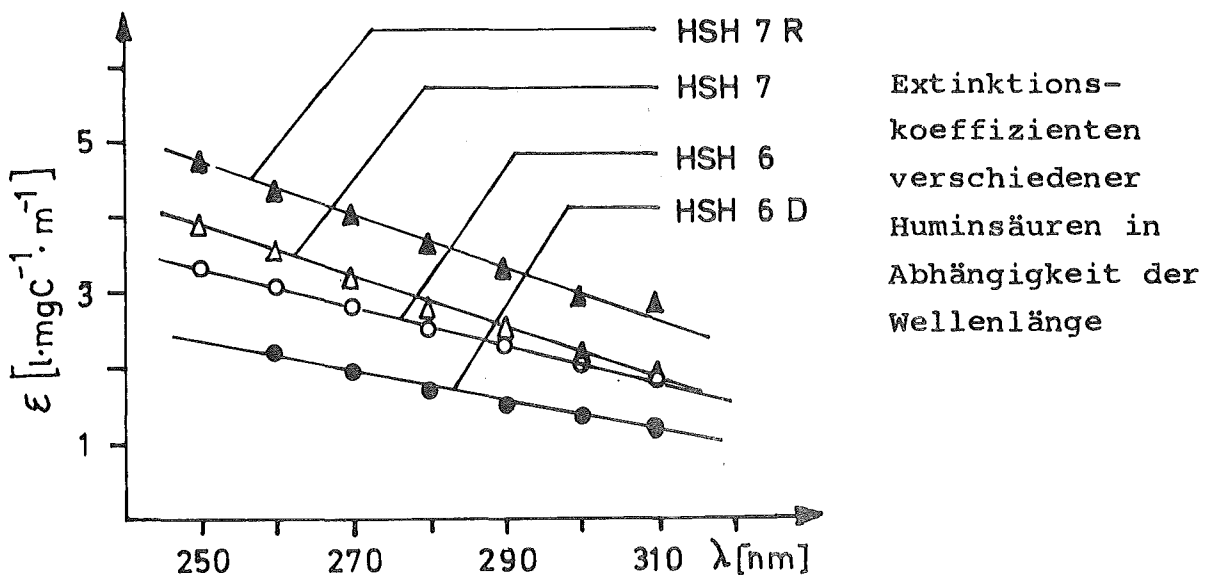
HSH-7	HSH-7-D ₅	HSH-7-R ₅	HSH-6-D ₅	HSH-6-R ₅	HSH-6-R ₃₀	
		2,89	2,91	2,91	2,90	OH-Wasserstoffbindung
2,94	2,95					OH-Wasserstoffbdg. polymere Assoziation
3,42	3,42	3,39	3,39	3,42	3,40	Isopropyl-
3,50		3,47	3,47			Sulfonsäure nicht ionisiert
3,89			3,83			OH-intermolekulare Bdg. Chelat
				4,14		
4,30	4,32	4,27				Sulfinsäuren
5,81	5,81	5,81	5,80	5,80	5,80	Carbonsäureester, α -Keto; α, β -ungesättigt
6,18	6,17	6,16	6,15	6,18	6,17	aromatische Verbindung
6,85		6,81				
		7,12	7,13			tertiär Butyl-
7,24	7,27	7,22	7,22	7,22	7,22	Isopropyl-
				7,70		aromat. Amin
					7,93	
	8,21					
8,41			8,43			Phenol
			8,85			sek. Alkohol
		9,22		9,21		
	9,5		9,62			Si-O-Si

Tabelle 3: Wellenzahlen der HSH (μ)

2.7. Lichtabsorption

Huminsäure ist eine stark braungefärbte Substanz und absorbiert deshalb auch Licht. Von WELTE (68) wurde das Spektrum der Huminsäure zur Charakterisierung eingesetzt in dem er einen Farbquotienten definierte (Verhältnis der Extinktion bei zwei verschiedenen Wellenlängen). Bestimmte Farbquotienten sollten Fulvosäure, Braun- und Grauhuminsäure kennzeichnen. Diese Farbquotienten zur Charakterisierung der Huminsäure finden sich in der neueren Literatur nicht mehr.

Das Spektrum der Huminsäure ist wenig charakteristisch. Es zeigt kein Maximum, sondern fällt monoton nach dem langwelligen Teil des Spektrums ab. Die Extinktionskoeffizienten der Huminsäure sind pH-abhängig, mit steigendem pH nehmen sie grössere Werte an. Wie nachstehende Abbildung zeigt sind die Extinktionskoeffizienten ϵ [$\text{l} \cdot \text{mgC}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$] vom Molekulargewicht abhängig.



Die höhermolekulare Huminsäurefraktion hat einen höheren Koeffizienten als die niedermolekulare. Im Bereich von 300 - 250 nm stellen die Extinktionskoeffizienten als Funktion der Wellenlänge eine Gerade dar (WAGNER, HOYER 69)

$$\epsilon = \epsilon_{254} [1 + S(254 - \lambda)] \text{ [l}\cdot\text{mgC}^{-1}\cdot\text{m}^{-1} \text{]}$$

Die Konstanten dieser Gleichung für die verschiedenen spektralphotometrisch untersuchten HS-Präparate sind:

	ϵ_{254}	S
HSH 6	3,23 \pm 0,01	0,087 \pm 0,002
HSH 6 D	2,27 \pm 0,03	0,047 \pm 0,003
HSH 7	3,72 \pm 0,02	0,137 \pm 0,0002
HSH 7 R	4,55 \pm 0,01	0,164 \pm 0,001
HS SIP	3,36 \pm 0,05	0,128 \pm 0,005
HSH 9	4,21 \pm 0,01	0,16 \pm 0,01

2.8. Titrationen und Dissoziationskonstanten

Die Kenntnis des Dissoziationsverhaltens ist für komplex-chemische Untersuchungen organischer Säuren von entscheidender Bedeutung. Nur wenn man in der Lage ist, für einen bestimmten pH-Wert die Konzentration des "Anions" der Säure anzugeben, kann die Stabilitätskonstante berechnet werden.

Huminsäure wird allgemein als schwache Säure angegeben, wenn auch nur wenige Angaben zu Dissoziationskonstanten bisher veröffentlicht wurden. Die Titrationskurve gleicht hinsichtlich der allgemeinen Form zumeist der einer einbasigen Säure (SHAPIRO 62, BAILY et al 61). Bei manchen Präparaten ist aus der differentiellen Neutralisationskurve ($dpH/d [NaOH] = f [NaOH]$) zu erkennen, dass zwei verschieden stark dissoziierende saure Gruppen vorliegen. Zum Beispiel wurden gefunden 0,31 mVal/g mit $pK_1 = 2,5$ und 0,46 mVal/g mit $pK_2 = 4,5 - 5,7$ (GAMBLE 52).

Die Titration der in dieser Arbeit hergestellten Huminsäurepräparate in 0,1 m NH_4ClO_4 -Lösung mit Natronlauge ergab Neutralisationskurven, die der einer einbasigen Säure gleichen. Nur das ionenausgetauschte Hohlohseewasser selbst zeigte zwei Wendepunkte.

Im folgenden werden als Beispiel die Ergebnisse der Untersuchung mit HSH-9 geschildert. Diese HS war durch Dialyse über UM 2-Membranen von niedermolekularen Bestandteilen (MG 1 000) gereinigt worden und enthielt 0,03 % Asche.

Die Stammlösung wurde durch Lösen von 20,0 mg HSH 9 in 50 ml H₂O und Membranfiltration hergestellt. Die DOC-Bestimmung ergab 155 mg C/l. Der Titrationsansatz bestand aus 25,0 ml Stammlösung, 5,0 ml 1 M NH₄ClO₄ und 20,0 ml H₂O. Dazu wurde mittels einer Mikropipette 0,1 m NaOH in Portionen von 50,0 bzw. 20,0 µl zugegeben. Dieses Verfahren hat sich als sehr gut reproduzierbar und mindestens ebenso genau wie die Anwendung einer Kolbenbürette erwiesen. Nach jedem Zusatz wurde der pH abgelesen.

Wie Abbildung 6a zeigt, erhält man eine Titrationskurve mit einem Wendepunkt, wie sie für eine einbasige Säure typisch ist. Der Äquivalenzpunkt liegt bei 0,478 ml 0,1 m NaOH. Daraus ergibt sich das Äquivalentgewicht durch folgende Umrechnung

$$\begin{aligned}C_{\text{HSH9}} &= 0,1 \times 0,478 \times 10^{-3} / 0,05 \\ &= 9,56 \cdot 10^{-4} \text{ Val/l} \\ \text{ÄG} &= \frac{0,155/2}{0,424 \cdot 9,56 \cdot 10^{-4}} \\ \text{ÄG} &= 191\end{aligned}$$

Nach KATCHALSKY und SPITNIK kann man die Titrationskurve polymerer organischer Säuren mit gleichartigen isolierten sauren Gruppen durch folgende Beziehung beschreiben (54):

$$\text{pH} = \text{pK} + m \cdot \lg \left(\frac{1 - \bar{n}}{\bar{n}} \right)$$

Darin ist \bar{n} die Bjerrum'sche Bildungsfunktion, der mittlere Protonierungsgrad der Säure.

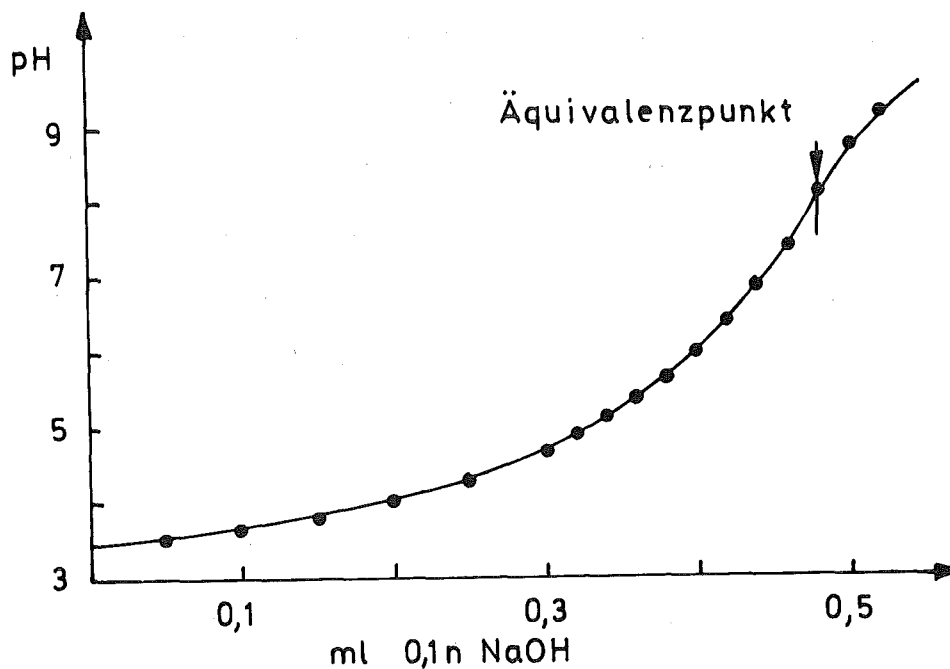


Bild 6a Titration von 50 ml HSH-9 Lösung mit 0,1 n Natronlauge (183 mg HSH-9/l)

Für eine einbasige Säure HL lautet seine Definition

$$\bar{n} = \frac{[\text{HL}]}{[\text{HL}] + [\text{L}]}$$

Die Berechnungsformel ist

$$\bar{n} = \frac{[\text{HS}]_0 - [\text{H}^+] - [\text{NaOH}]}{[\text{HS}]_0}$$

$[\text{HS}]_0$: Einwaagekonzentration der Huminsäure in V_0/Liter

$[\text{H}^+]$: Wasserstoffionenkonzentration berechnet aus dem pH nach $\text{H}^+ = 10^{-\text{pH}}/0,83$, wobei 0,83 der Aktivitätskoeffizient des H^+ bei Ionenstärke 0,1 ist.

$[\text{NaOH}]$: zugegebene Natronlauge, angegeben als Konzentration im Titrationsansatz

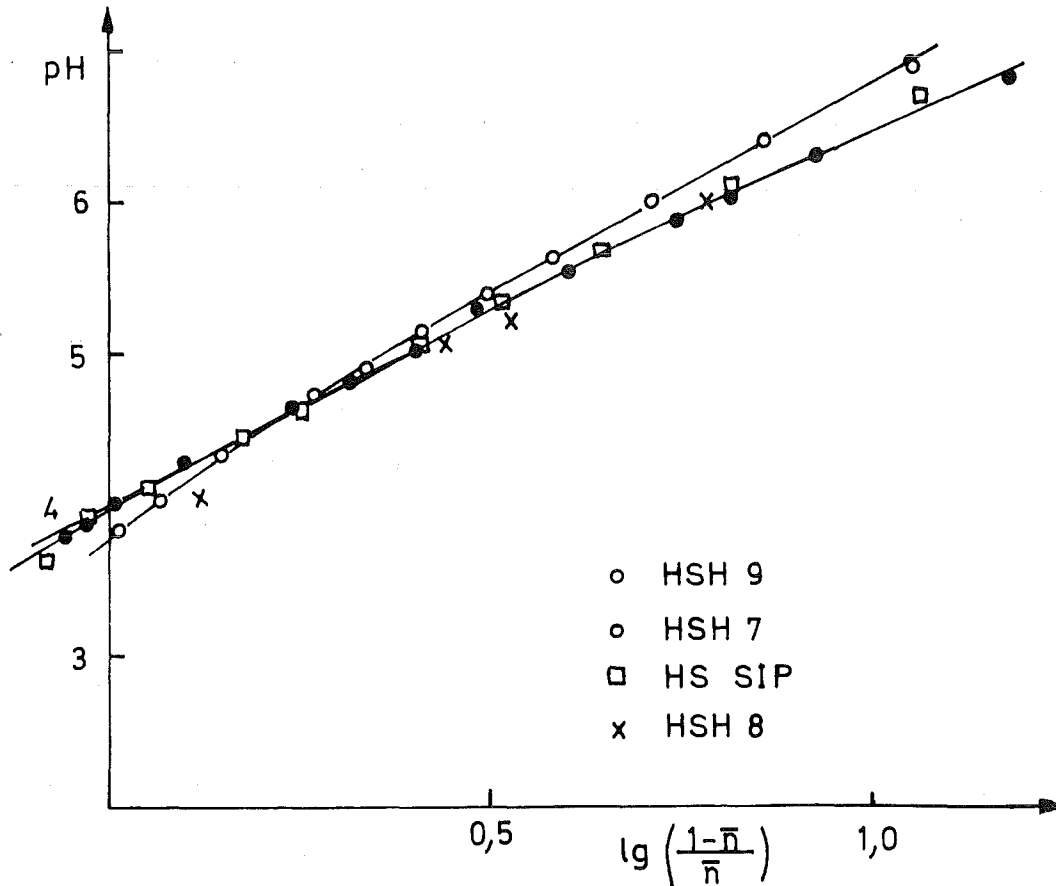


Bild 6 b Auswertung der HS-Titrations nach der Formel von KATCHALSKY - SPITNIK

Wie Abbildung 6 b zeigt, liegen die Datenpaare $\text{pH}/\lg(1-\bar{n})/\bar{n}$ auf schwach gekrümmten Kurven. Das bedeutet, nach Gamble (52), dass der "scheinbare" pK-Wert vom Dissoziationsgrad abhängt.

Wesentlich für diese Arbeit ist, dass die Kurven verschiedener untersuchten Huminsäurepräparate innerhalb der Fehlergrenzen deckungsgleich sind. Eine signifikante, jedoch zahlenmässig geringe Abweichung ist für die durch Diafiltration gereinigte HS festzustellen.

Die Konstanten der KATCHALSKY - SPITNIK - Gleichung sind:

$$\begin{array}{l} \text{HSH 7, HSH 8, HS-SIP} : \text{pK} = 4,08 \pm 0,03 \\ \phantom{\text{HSH 7, HSH 8, HS-SIP}} \phantom{\text{pK}} = 2,43 \pm 0,05 \\ \text{HSH 9 (MG 1 000)} : \text{pK} = 3,97 \pm 0,02 \\ \phantom{\text{HSH 9 (MG 1 000)}} \phantom{\text{pK}} = 2,84 \pm 0,03 \end{array}$$

Damit erweist sich Huminsäure als relativ starke organische Säure vergleichbar mit Ameisensäure (pK = 3,9)

Für diese Arbeit hatte die Untersuchung der Neutralisationskurve vor allem den Zweck, die Konzentration der dissoziierten "sauren Stellen" der Huminsäure berechnen zu können, da diese als Anionenkonzentration in die Berechnung der Stabilitätskonstanten eingeht.

Dies ist aufgrund des Befundes sehr einfach möglich, da man mit den o.a. Konstanten \bar{n} berechnen kann und sich die Anionenkonzentration C_A wie folgt ergibt:

$$C_A = (\bar{n} - 1) \cdot C_{HS}$$

wobei C_{HS} in Val/Liter anzugeben ist.

Im hier interessanten pH-Bereich 4 - 6 ist Huminsäure immer zu mehr als 50 % dissoziiert, der Einfluss des Dissoziationsgrades also nicht sehr gross. Es scheint daher gerechtfertigt, für alle hier verwendeten Huminsäuren den pK- und m-Wert zu verwenden, der übereinstimmend für HSH 7, HSH 8 und HSSIP gefunden wurde.

2.9. Übersicht zu den verschiedenen in dieser Arbeit hergestellten Huminsäurepräparate

	% C	% H	% N	% GR	ÄG	MG
HSH-1	46,0	10,0	0	1,0	255	
HSH-2	43,2	12,4	0,8	2,0	161	
HSH-6	52,1	4,5	0,8	4,0	235	
HSH-6-D ₅	41,6	5,0	2,8	8,5	194	<5000
HSH-6-D ₃₀	49,0	3,5	1,1	2,0	265	5000 - 30000
HSH-7	47,4	4,7	1,7	3,2	187	
HSH-7-D ₅	42,4	4,5	1,9	6,6	134	<5000
HSH-7-R ₅	47,2	4,7	2,0	5,2		>5000
HSH-8	41,0	3,9	0,2	4,4	196	
HSH-9	42,4	3,6	1,1	0,03	191	
HS SIP	43,3	3,8	1,8	3,9	187	
HS OS Ortstein	41,2	3,4	1,2	9,9		
HS BE Bleicherde	12,0	2,8	0,6	60		
HS DM Dachau Moor	54,6	5,7	3,6	4,3		
HS DM Braun-HS	52,8	5,3	3,6	1,4		
HS St Norddt. Moor	48,0	4,6	1,9	13,1		
HS ST Braun-HS	54,5	6,9	2,6	1	256	
HS St Grau-HS	46,9	6,8	2,0	10,4		

Die Gewinnung von Braun- und Grauhuminsäure erfolgte nach der Vorschrift von WIESEMÜLLER, W. (23).

3. Fällungsreaktionen der Huminsäure mit Metallkationen

Bei den Fällungsversuchen wurden ca. 100 mg Metallsalz in 5 ml bidest. Wasser gelöst und zu 5 ml HSH-3 gegeben.

Niederschläge bildeten folgende Ionen:

einwertige	:	AG
zweiwertige	:	Cu, Zn, Cd, Ba, Hg, Pb und UO_2
dreiwertige	:	Cr, Fe, Bi, La und Ce
vierwertige	:	Pu
sechswertige	:	Pu, wird reduziert

Davon trat quantitative Ausfällung der HS, erkennbar an der vollständigen Entfärbung der überstehenden Flüssigkeit, bei folgenden Ionen ein: Sn, Hg, Pb, Zn und Bi
Keine Niederschläge ergaben: Na, K, Co, Mn, Mg, Al und Th

Diese Versuche zeigen, dass HS mit einigen der untersuchten Metallsalze Niederschläge ergibt. Vor allem sind es die schweren Metallionen der VI. Periode, wie Ba, Hg, Pb und Bi. Allerdings zeigen diese Versuche nicht immer, ob diese Niederschläge echte Verbindungen sind oder ob es sich um Mitfällung bzw. Absorption handelt. Besonders deutlich war dies bei Sn und Bi zu sehen, bei denen man zwei Farbzonen, weiss und braun, erkennen konnte. Der weisse befand sich unter dem braunen Nd., d.h. als erstes fiel Zinn- bzw. Wismutoxidhydrat aus, dann schied sich die Huminsäure darauf ab. Ein Unterschied in Bezug auf

die Wertigkeit der Metallionen war nicht festzustellen, da Ionen der Wertigkeitsstufen I, II und III Ndd. ergaben. Innerhalb der Gruppen nimmt die Fällbarkeit von oben nach unten zu, z.B. fiel in der Erdalkaligruppe mit Ba sofort ein Nd. aus, während Ca erst nach 24 h eine Trübung ergab und die Lösung mit Mg klar blieb.

4. Komplexbildung der Huminsäure mit Zink

Es wurden das Kationenaustauschverfahren und die Ultrafiltration eingesetzt. Für die Kationenaustauschversuche fand Zink-65 mit einer spezifischen Aktivität von $7,4 \times 10^6$ s⁻¹·ml⁻¹ Verwendung. Der Indikator war nicht trägerfrei, die Lösung enthielt 22,5 mg Zn/ml.

4.1. Nachweis der Komplexbildung

4.1.1. Kationenaustausch

Beim Kationenaustausch verteilen sich die Metallionen zwischen der festen und der flüssigen Phase. Es stellt sich ein Verteilungsgleichgewicht ein. Die Gleichgewichtskonstante wird hier als Verteilungskoeffizient bezeichnet, mit folgender Definition (2):

$$Q = \frac{\text{Konz. in der Harzphase}}{\text{Konz. in der flüssigen Phase}} \quad (1)$$

Die Zn-Konzentration der wässrigen Phase wurde durch γ -Zählung von 3 ml-Proben ermittelt.

Es gilt

$$Q, Q_0 = \frac{(A_v - A_n) \cdot V}{A_n \cdot m} \quad (2)$$

- A_v = γ -Aktivität vor Gleichgewichtseinstellung
- A_n = γ -Aktivität nach Gleichgewichtseinstellung
- V = Volumen flüssige Phase [ml]
- m = Gewicht Harz [mg]
- Q_0 = Verteilungskoeffizient bei Abwesenheit von HS
- Q = Verteilungskoeffizient bei Gegenwart von HS

Wenn in der wässrigen Phase ein Teil des Kations komplexiert ist, nimmt dieses am eigentlichen Verteilungsgleichgewicht nicht teil und der gemessene Verteilungskoeffizient ist niedriger als bei Abwesenheit des Komplexbildners.

Abbildung 7 zeigt die Ergebnisse der Messungen bei Gegenwart und Abwesenheit von Huminsäure.

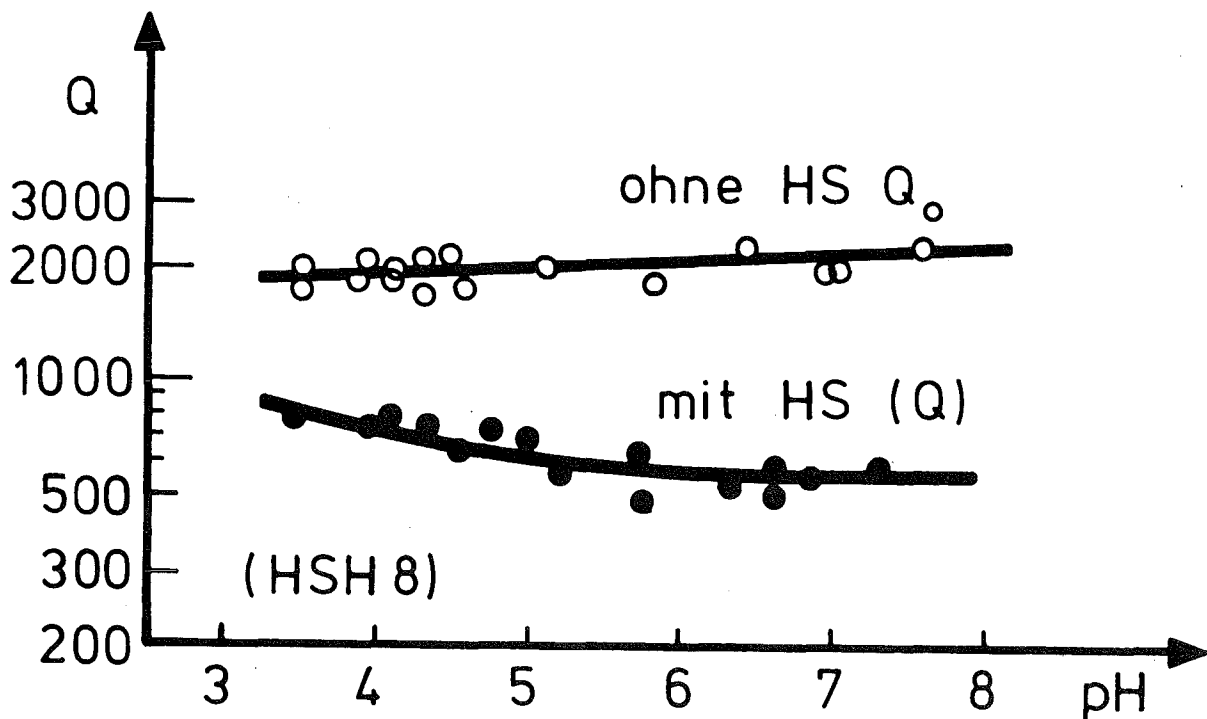


Bild 7 Kationenaustauschverteilungskoeffizient des Zn im System 0,1 m NH_4ClO_4 /Dowex 50 - X 12 0,307 g HSH/l (Zahlenwerte Tabelle 4)

In reiner 0,1 m NH_4ClO_4 steigt Q_0 von pH 3,5 bis pH 7,5 schwach an. Es gilt:

$$\lg Q_0 = (3,19 \pm 0,03) + (0,020 \pm 0,05) \text{ pH}$$

Diese Abhängigkeit kann als Folge der Verdrängung des Zn

vom Austauscher durch Wasserstoffionen erklärt werden.

Für die später beschriebene rechnerische Auswertung des Ionenaustauschvermögens wurde für jeden Messpunkt Q_0 mit dieser Beziehung berechnet. Bei Gegenwart von Huminsäure in der wässrigen Phase (Abb. 7) liegt der Verteilungskoeffizient tiefer, das Zn wird also komplexiert. Zwischen pH 3,5 und 5 nimmt Q mit steigendem pH ab und oberhalb pH 5,5 bleibt Q konstant. Das bedeutet, dass die Komplexbildung des Zn durch Huminsäure unter den angewandten Bedingungen oberhalb dieses pH unabhängig vom pH ist. Im horizontalen Bereich der Q/pH -Kurve hat der Komplexbildungsgrad folgenden Zahlenwert:

$$\frac{[\text{ZnHS}]}{[\text{Zn}]_{\text{ges.}}} = 0,7$$

Trotz der recht hohen Huminsäurekonzentration - nahe der Sättigung - ist das Zn nur zum Teil gebunden. Die Stabilität des Zinkhuminsäurekomplexes kann also nicht gross sein.

4.1.2. Ultrafiltration

Eine speziell für hochmolekulare Komplexbildner geeignete Untersuchungsmethode ist die Ultrafiltration. Man weist damit nach, dass das niedermolekulare Kation von dem hochmolekularen Stoff festgehalten wird unter Bedingungen, da alle nicht an diesen gebundenen Kationen abgetrennt wurden.

In dieser Arbeit wurde dafür die Diafiltration eingesetzt. Das Apparateschema zeigt Abbildung 8. Es gibt zwei Arbeitsweisen:

- 1) Vorlegen von Kation + Komplexbildnerlösung in der Zelle und Auswaschen des nicht gebundenen Kations mit destilliertem Wasser. Eine Bindung des Kations ist gegeben, wenn seine Konzentration im Permeat kleiner ist, als bei einem Versuch ohne Gegenwart von Komplexbildner.
- 2) Vorlegen von Komplexbildnerlösung in der Zelle und Durchleiten einer Lösung des Kations. Eine Bindung des Kations an den Komplexbildner zeigt sich daran, dass seine Konzentration in der Zelle (im Retentat) grösser ist als in der zugeleiteten Lösung.

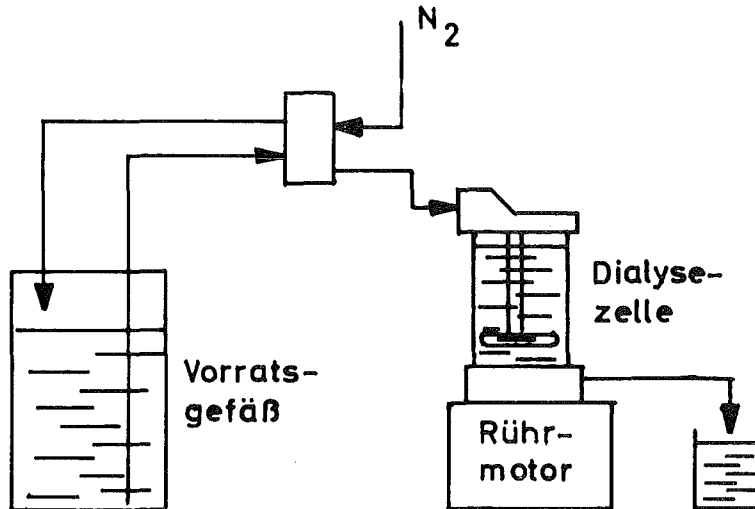


Bild 8 Schema der Ultrafiltrationseinrichtung (Diafiltration)

Für den Versuch wurden Geräte der Firma Amicon und die UM 2 - Membran dieser Firma eingesetzt. Die Nenn-Trenngrenze ist Molekulargewicht 1000, jedoch hält sie nach der im Institut durchgeführten Eichmessung auch Stoffe mit einem Molekulargewicht bis zu 200 herab noch teilweise zurück (Eberle et al 56). Man beschreibt die Durchlässigkeit einer Membran durch den Permeationskoeffizienten

$$K_p = \frac{\text{Konzentration im Permeat}}{\text{Konzentration im Retentat}}$$

Die UM 2 - Membran hat für Stoffe vom Molekulargewicht 600 etwa den Permeationskoeffizient 0,5.

Das Ergebnis eines Parallelversuchs nach Arbeitsweise 1 zeigt Abbildung 9

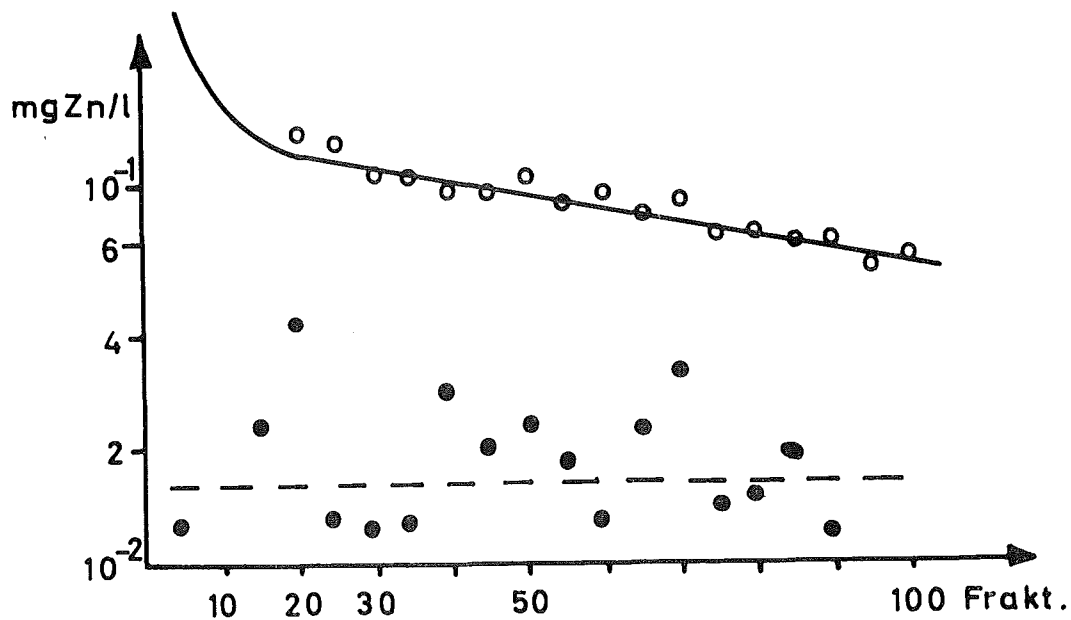


Bild 9 Zinkkonzentration im Permeat eines Auswaschversuches im Amicon - Diafiltrationsgerät

Membran: UM 2, Lösungsvolumen in der Zelle: 180 ml
Zn-Anfangskonzentration in der Zelle: 1,8 mg/l

Bei Abwesenheit von Huminsäure wird das Zink nach einer e-Funktion ausgewaschen. Bei Gegenwart von Huminsäure ist die Zinkkonzentration im Permeat viel niedriger. Die Werte streuen um einen Mittelwert, der dem Gehalt des verwendeten destillierten Wassers entspricht. Das Zink wird von der Huminsäure in der Zelle zurückgehalten, d.h. gebunden. Damit ist die Komplexierung auch auf diesem Weg nachgewiesen.

4.2. Vorbemerkung zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten

Die das Komplexeleichgewicht quantitativ beschreibenden Konstanten wurden mittels Kationenaustauschmessungen bestimmt. Bei Experimenten mit niedermolekularen Reaktionspartnern verbindet man die Berechnung der Stabilitätskonstanten mit der Identifikation der Komplexe, d.h. wenn die Konstante eines bestimmten Komplexes mit "vernünftigen" Fehler erhalten werden konnte, ist dieser damit identifiziert, insbesondere seine Stöchiometrie.

Der Zusammenhang der Verteilungskoeffizienten mit den Stabilitätskonstanten lautet:

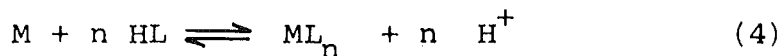
$$\frac{Q_0}{Q} - 1 = \beta_1 [L^-] + \beta_2 [L^-]^2 + \dots + \beta_n [L^-]^n \quad (3)$$

worin L^- das Anion des untersuchten Komplexbildners ist.

Zur Feststellung der Komplexstöchiometrie trägt man $\lg\left(\frac{Q_0}{Q} - 1\right)$ gegen $\lg [L^-]$ auf. Die Steigung $\tan \alpha = n$ hängt von der Zusammensetzung des jeweils dominierenden Komplexes ML_n ab (M= Metallkation). In der Regel erhält man gerade Kurvenstücke mit ganzzahligem n , und das gilt als Identifikation der entsprechenden Komplexe. Bei nicht-ganzzahligem n kann man rechnerisch auf Basis einer Potenzreihe mit den ganzzahligen n bis $n_{\max} \gg n_{\exp}$ auswerten und auch das gilt gemeinhin als Identifikation der entsprechenden

Komplexe. Bei polynuklearen Komplexen werden Steigungen < 1 erhalten (CLARK 31).

Für hochmolekulare polyvalente Komplexbildner ist dieses Konzept nur noch formal anwendbar. Da fast in keinem Fall der HS ein monodisperses Präparat vorliegt, wäre die Konzentrationsangabe in Mol/l nicht zweckentsprechend, da ja ganz verschiedene Moleküle (d.h. verschiedener Grösse) zusammengefasst werden. Bei Huminsäure kennt man auch das wahre mittlere Molekulargewicht nicht. Die meisten Autoren beziehen daher die Stabilitätskonstante auf das Äquivalent, indem sie für L^- die Konzentration der Huminsäure in Val/l einsetzen. Sie wird auf der Basis des Basenäquivalentgewichts (SCHNITZER 39, ARDAKANI und STEVENSON 30) oder das Zinkbindungsäquivalentgewichts (RHANDHAWA und BROADBENT 38) berechnet. Damit erhält man aber nicht die Stabilitätskonstante sondern die Bildungskonstante für die Reaktion mit dem protonierten Ligand unter Abspaltung des Protons. Die allgemeine Reaktionsgleichung lautet:



Berechnet wird die Konstante:

$$K = \frac{\beta_n}{[H^+]^n} = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [HL]^n} \quad (5)$$

wobei für n der oder die Exponenten aus Gleichung (3) einzusetzen sind. Der Zahlenwert derartiger Konstanten hängt natürlich vom pH ab und ist mit wahren Stabilitätskonstanten

nicht vergleichbar. Dennoch überwiegen sie in der Huminsäurekomplexliteratur.

Korrekte Stabilitätskonstanten " β " für Huminsäurekomplexe, bei denen zur Berechnung die Anionenkonzentration verwendet wird, sind bisher offenbar nur selten ermittelt worden, jedenfalls wurden nur zwei entsprechende Literaturstellen gefunden. In einer Arbeit von COLMAN et al (64) wird für den Kupferkomplex der Wert $\beta_1 = 3,2 \cdot 10^6$ (Liter/Val) angegeben. GAMBLE, SCHNITZER und HOFFMANN (39) haben die Bildungskonstanten des Kupfer-Fulvosäurekomplexes zwar auch entsprechend der Reaktionsgleichung (4) berechnet jedoch richtigerweise unter Einbeziehen der Wasserstoffionenkonzentration

$$\beta_H = \frac{[ML] [H^+]}{[M] [H L]} \quad (6)$$

Diese Bildungskonstante steht mit der Stabilitätskonstanten in der Beziehung

$$K_H = \beta \cdot K_D$$

d.h. sie enthält die Dissoziationskonstante der Säuren als Faktor. Wesentlich ist, dass K_H vom pH unabhängig sein sollte.

Die Arbeit von GAMBLE et al hat die Besonderheit, dass die verwendete Säure zwei Wendepunkte in der Titrationskurve hat und angenommen wird, dass nur die erste Ionisationsstufe komplexchemisch aktiv ist. Das freigesetzte Wasserstoffion

soll von OH-Gruppen stammen, die bei der Titration mit Natronlauge nicht erfasst werden. Die Autoren bestimmten die pK-Werte beider Ionisationsstufen und berechneten den Ionisationsgrad α der ersten Stufe. In Gleichung 6 setzten sie als Konzentration die Grösse $\alpha_1 \cdot [\text{HL}]_I$ ein, worin sich $[\text{HL}]_I$ aus der Einwaage in Gramm/Liter dividiert durch das partielle Äquivalentgewicht der Stufe I ergibt. Auf diese Weise erhielten sie die Werte $\beta_H = 4,6$ bei pH 3,3 und $\beta_H = 15$ bei pH 2,5 (35). Die Unabhängigkeit vom pH ist also nicht gegeben.

In dieser Arbeit wurden zwei Arten das Komplexierungsgleichgewicht beschreibenden Konstanten benutzt:

- 1) Komplexierungskonstanten B
Zur Berechnung wird die Huminsäurekonzentration in g HS/l, Val HS/l oder g DOC HS/l eingesetzt.
- 2) "Stabilitätskonstante" β
Zur Berechnung wird die Huminsäurekonzentration in Val HS-Anionen/l eingesetzt. Diese errechnet sich aus der Konzentration in Val/l durch Multiplikation mit dem Dissoziationsgrad α

$$\alpha = 1 - \bar{n}$$

Die Grösse \bar{n} wird nach der KATCHALSKY/SPITNIK - Beziehung ausgerechnet.

Die Tatsache, dass sich mathematische Beziehungen finden lassen, die den Komplexierungsgrad als Funktion der Liganden-

konzentration in Val/l beschreiben, verhilft aber noch nicht zu einer Identifikation der Komplexzusammensetzung. Man muss berücksichtigen, dass die gleichen geradzahligen Steigungswerte (d.h. Exponenten) erhalten werden, unabhängig davon welche Konzentrationsmasse man erhält. Es darf nicht so interpretiert werden, dass die Komplexzusammensetzung $tg\alpha = n$ Einheiten der Ligandenkonzentration auf einer Einheit der Metallkonzentration entspricht.

4.3. Komplexierungskonstante der Zinkhuminsäurekomplexe

4.3.1. Kationenaustausch

Für die Ermittlung der Komplexierungskonstanten wurden Versuche mit HSH 8 und HSH 7 bei einem Anfangs-pH von 6 ausgeführt. Die immer zu beobachtende pH-Veränderung führte dazu, dass die einzelnen Messungen nicht ganz den gleichen End-pH aufweisen, der Unterschied macht jedoch im Mittel nur 0,3 pH-Einheiten aus (Tabelle 6 und 7).

Die graphische Darstellung der Messdaten in der Form $\lg\left(\frac{Q_0}{Q} - 1\right)$ über $\lg(C_{HS})$ (Abbildung 10) erlaubt zwei wesentliche Feststellungen:

- 1) Die Diagrammpunkte von HSH 7 und HSH 8 liegen auf der gleichen Kurve
- 2) Die Kurve zeigt bei niedriger HS-Konzentration Steigung 1 und ~~biegt~~ bei hoher HS-Konzentration nach oben ab.

Die beiden zu verschiedenen Zeiten aus Wasser des Hohlohsee's

isolierten Huminsäuren verhalten sich also hinsichtlich der Komplexierung von Zink ebenso gleich wie hinsichtlich der Neutralisationskurve.

Nach dem Verlauf der Steigung liegt es nahe, zur mathematischen Beschreibung einen Ansatz mit zwei Komplexierungskonstanten zu versuchen:

$$\left(\frac{Q_0}{Q} - 1 \right) = B_1 \cdot [c_{HS}] + B_2 \cdot [c_{HS}^2] \quad (7)$$

Bei der Ausgleichsrechnung wurden aus den insgesamt 32 Wertepaaren Q/c_{HS} folgende Konstanten erhalten:

$$B_1 = 5,1 \pm 0,2 \text{ [1/g]}$$

$$B_2 = 7,2 \pm 0,8 \text{ [l}^2\text{/g}^2\text{]}$$

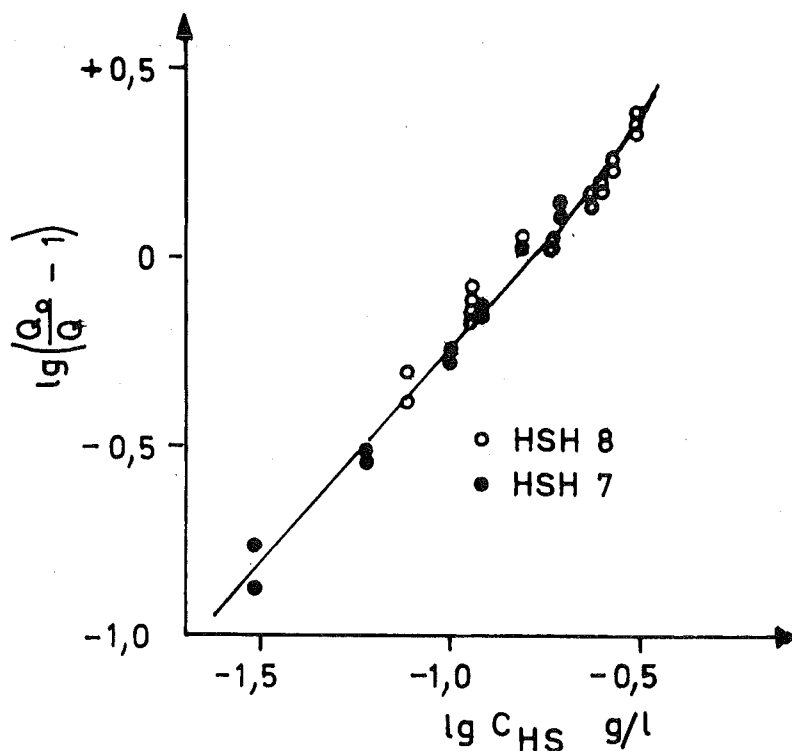


Bild 10 Komplexierungskurve für Zn in Lösungen der Huminsäuren HSH 8 und HSH 7 (0,1 m NH_4ClO_4 , 25°C)

Dabei ist für C_{HS} die Einwaagenkonzentration in [g/l] eingesetzt worden. Die entsprechenden Konstanten bezogen auf den DOC und die Konzentration in [Val/l] sind:

	B_1	B_2
C_{HS} in [g C/l]	$11,50 \pm 0,60$	$46,10 \pm 7$
C_{HS} in [Val HS/l]	$(9,73 \pm 0,35) \times 10^2$	$(2,91 \pm 0,4) \times 10^5$

4.3.2. Ultrafiltration

Für die Bestimmung der Komplexbildungskonstanten durch Ultrafiltration wurde ein Multimikrodialysegerät der Firma Amicon eingesetzt. Dies enthält insgesamt acht parallel geschaltete Zellen mit je 10 ml nutzbarem Volumen. Vier Zellen mit UM 2 - Membranen wurden für die Messung benutzt.

Versuchsdurchführung:

Zulauf : $ZnSO_4$ Lsg., $C_Z = 3,62$ mg Zn/l
ca. 1 ml/Zelle und Stunde

vorgelegt in Zelle: HSH 9; 5,0 ml; 87,2 - 436,6 mg/l

Permeat: 1. Fraktion 30 ml, 2. Fraktion 10 ml

Die Messresultate der Zn-Bestimmung in den Dialysaten und im Retentat sind in Tabelle 11 zusammengestellt.

Bei dieser Arbeitsweise ist Sättigung der HS mit Zink erreicht, wenn dessen Konzentration im Permeat genau so gross ist wie im Zulauf. Das wurde in den Versuchen nicht erreicht, die Zn-Konzentration im 2. Permeat war 40 - 60 % der im Zulauf. Für eine von der Membran nicht zurückgehaltene Komponente gilt aber, dass die Konzentration im Retentat stets gleich der im Permeat ist.

Die Auswertung der Versuche wurde demgemäss auf die Zn-Konzentration des 2. Permeats bezogen, die gleich der Konzentration des freien Zn im Permeat am Ende des Versuchs gesetzt wurde.

Es gelten folgende Definitionen:

- C_{HS} : Huminsäurekonzentration im Retentat in [Val/l]
- C_R : Zn-Gesamtkonzentration im Retentat, direkt gemessen
- C_P : Konzentration des nicht komplexierten Zink im Retentat $\hat{=}$ Zinkkonzentration im 2. Permeat
- C_{ML} : Konzentration des komplexierten Zink im Permeat, berechnet als $C_R - C_P$

Die Komplexierungskonstante berechnet sich, wenn man alle Konzentrationen in [Val/l] einsetzt nach der Beziehung:

$$B_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

$$B_1 = \frac{C_R - C_P}{C_P \cdot (C_{HS} - (C_R - C_P))}$$

Dabei wird angenommen, dass nur der 1 : 1 - Komplex vorliegt bzw. konzentrationsmässig den 1 : 2 - Komplex überwiegt. Eine Abschätzung zeigt, dass das zutrifft.

Die eingesetzten Daten und die Rechenergebnisse sind (Äquivalentgewicht HSH 9 = 191)

	Zelle	1	2	3	4
C_{HS}	[Val HS/1]	0,000456	0,000911	0,001141	0,002283
C_R	[Val Zn/1]	0,00212	0,000368	0,000343	0,000394
C_P	[Val Zn/1]	0,000069	0,000062	0,000063	0,000045
B_1	[1/Val]	6621	8080	5170	4000

Der Mittelwert der Komplexierungskonstante ist:

$$B_1 = 6000 \pm 2000 \quad [1/Val]$$

Die Ionenaustauschexperimente ergaben $B_1 = 1000$, also einen niedrigeren Zahlenwert. Immerhin liefert die Ultrafiltrationsmethode die gleiche Grössenordnung und bestätigt das Ionenaustauschergebnis.

4.3.3. Vergleich mit Literaturangaben über Zn-Huminate

Von verschiedenen Autoren ist die Komplexierung des Zink durch Huminsäuren und Fulvosäuren aus Podsolboden oder Torf untersucht worden. Soweit dabei die Komplexierungskonstanten unter Einsetzen der Einwaagenkonzentration in die Formeln ermittelt wurde, kann das Ergebnis mit den hier ermittelten Daten verglichen werden.

HIMES und BARBER (55) haben die Adsorption von Zn^{2+} an Podsolboden untersucht. Unter Einsetzen der Zink-Sorptionskapazität der festen Phase als Konzentration wurde die "Stabilitätskonstante" $\lg K = 5,6$ erhalten. Wenn auch diese Zahl nicht zu den hier ermittelten Komplexierungskonstanten in Beziehung gebracht werden kann, so sei doch der Befund erwähnt, dass die Zink-Aufnahme der HS aus der Lösung dem Langmuir'schen Gesetz folgt.

Einen „Kompostextrakt“ haben MILLER und OHLROGGE untersucht (57) und festgestellt, dass die $\lg\left(\frac{Q_0}{Q} - 1\right)$ - Kurve eine Steigung von 1,55 hat. Als Konzentration des „Komplexbildners“ wurde das maximale Zinkbindungsvermögen C_m des Extraktes (3,33 mVal/l) eingesetzt. Die Komplexierungskonstante wurde aus der Beziehung $\lg\left(\frac{Q_0}{Q} - 1\right) = \lg K + 1,55 \lg \cdot C_m$ zu $\lg K = 7,8$ berechnet.

Bei Kationenaustauschexperimenten mit einem Huminsäureextrakt aus Ton fanden RHANDHAWA und BROADBENT (37) die Beziehung $\lg \left(\frac{Q_o}{Q} - 1 \right) = \lg K + n \cdot \lg C_{HS}$ mit:

$$\begin{array}{lll} n = 1,25 & \lg K = 4,42 & \text{bei pH} = 3,6 \\ n = 1,59 & \lg K = 6,18 & \text{bei pH} = 5,6 \\ n = 1,70 & \lg K = 6,80 & \text{bei pH} = 7,0 \end{array}$$

Als Konzentration C_{HS} setzten sie das Zinkbindungsvermögen der HS in mMol/l ein, das aus dem Zinkgehalt eines gefällten Zn-Huminates ermittelt wurde (1,65 mMol/g). Die Umrechnung auf Konzentration in g/l ergibt für den Wert bei pH 6,18 eine Komplexierungskonstante von $B = 57$. Wertet man den Versuch mit HSH-8 dieser Arbeit nach der von RHANDHAWA und BROADBENT angegebenen Formel aus, so ergibt sich $B = 8,4 \pm 0,5$ und $n = 1,1$. Das darf man noch als "ähnliche" Resultate ansehen. Dass die genannten Autoren einen höheren Exponenten finden ist verständlich, da sie bei höherer HS-Konzentration (bis 0,7 g/l) arbeiten und hier der Anteil des (n=2) - Komplexes grösser ist.

SCHNITZER und SKINNER (40) stellten bei einer Podsol-Fulvosäure folgende Konstanten fest:

$$\begin{array}{lll} n = 0,58 & \lg K = 1,73 & \text{bei pH} = 3,5 \\ n = 0,65 & \lg K = 2,34 & \text{bei pH} = 5,0 \end{array}$$

Als Konzentration setzten sie Mol/l ein, unter Annahme eines Molekulargewichtes von 670 für die Fulvosäure.

Umrechnung in g HS/l ergibt $K = 7,2$. Auch das stimmt

zahlenmässig mit dem hier gefundenen B_1 überein. Die von den Autoren gefundene Steigung $n = 0,56$ ist jedoch in eklatantem Widerspruch zu dem Resultat dieser Arbeit.

ARDAKANI und STEVENSON untersuchten die Zn-Komplexbildung mit fünf aus verschiedenen Böden isolierten HS-Präparaten (30). Sie beziehen ihre Ergebnisse auf das Basenäquivalent HS und setzen als Konzentration val/l ein. Die Steigung der $\lg\left(\frac{Q_0}{Q} - 1\right)$ - Kurve ist 1,0 bis 1,05. Bei pH 6,5 finden sie unter Einsetzen von $n = 1$

HS-Ursprung	% C in der HS	Äquivalentgew.	K
Leonardite	62,9	164	3470
Brunizem soil	53,6	186	661
Rifle peat	54,1	178	1780
Humic gley	55,8	220	4680
Podsol	53,7	189	85100

Die Untersuchung von ARDAKANI und STEVENSON ist auf Grund der Durchführung und der Auswertung die einzige von den hier referierten, die mit dieser Arbeit ohne Einschränkung vergleichbar ist. Ihre Konstante K entspricht dem B_1 , dessen Zahlenwert mit $[\text{val/l}]$ als Konzentrationseinheit 970 $[1/\text{val}]$ gleich ist. Demnach liegt die Hohlohseehuminsäure hinsichtlich ihrer Komplexierungsstärke für Zink im unteren Bereich der Bodenhuminsäuren.

Auffälligerweise ist bisher anscheinend von keinem der genannten Autoren die Komplexierung des Zinks durch HS in zwei Stufen ($n = 1$ und $n = 2$) bemerkt bzw. berücksichtigt worden.

4.4. Stabilitätskonstanten der Zn-Huminsäurekomplexe bezogen auf Val HS-Anion/l

4.4.1. Kationenaustausch

Die Stabilitätskonstante ist, wie zuvor angeführt, hier definiert als die pH-unabhängige Gleichgewichtskonstante bei deren Berechnung die Konzentration desjenigen Anions in der Berechnungsformel eingesetzt wird, das im Komplex gebunden ist. Man prüft die Erfüllung dieses Kriteriums durch Auswerten von Messungen bei sehr verschiedenem pH. Nur wenn es gelingt, über mindestens zwei pH-Bereiche hinweg konstante β -Werte zu erhalten, kann man sicher sein, das richtige Anion ausgewählt zu haben.

Diesem Test wurden hier die Messwerte der Versuche im pH-Bereich 3,5 - 7,5, bei konstanter HS-Einwaagenkonzentration, wie in Abbildung 7 dargestellt, zugrunde gelegt. Die daraus berechnete Stabilitätskonstante wird mit der aus den Messungen bei pH 5,9 und variiertes HS-Einwaagekonzentration verglichen. Die Berechnung der Anionenkonzentration in [Val/l] erfolgte wie in Abschnitt 2.8 angegeben ist. Folgende Resultate wurden erhalten:

13 Messwerte pH 4,0 - 7,5

$$\beta_1 = (1,43 \pm 0,3) \times 10^3$$

$$\beta_2 = (3,5 \pm 2) \times 10^5$$

32 Messwerte pH 5,5 - 6,0

$$\beta_1 = (1,24 \pm 0,03) \times 10^3$$

$$\beta_2 = (3,37 \pm 0,4) \times 10^5$$

Damit ist das pH-Kriterium erfüllt. Abbildung 11 zeigt in Form des Diagrammes $\lg\left(\frac{Q_0}{Q} - 1\right) = f(\lg [\text{HS-Anion}])$ dass alle 13 + 32 Messwerte auf einer Kurve liegen. Die gemeinsame Ausgleichsrechnung aller 45 Messwerte ergab die endgültigen Werte der Stabilitätskonstanten:

$$\beta_1 = (1,19 \pm 0,04) \times 10^3 \quad [1/\text{Val}]$$
$$\beta_2 = (4,64 \pm 0,5) \times 10^5 \quad [1^2/\text{Val}^2]$$

Der Unterschied der Stabilitätskonstanten zu den Komplexbildungskonstanten bei pH 6 ist nicht gross, da ja Huminsäure unter diesen Bedingungen weitgehend dissoziiert ist.

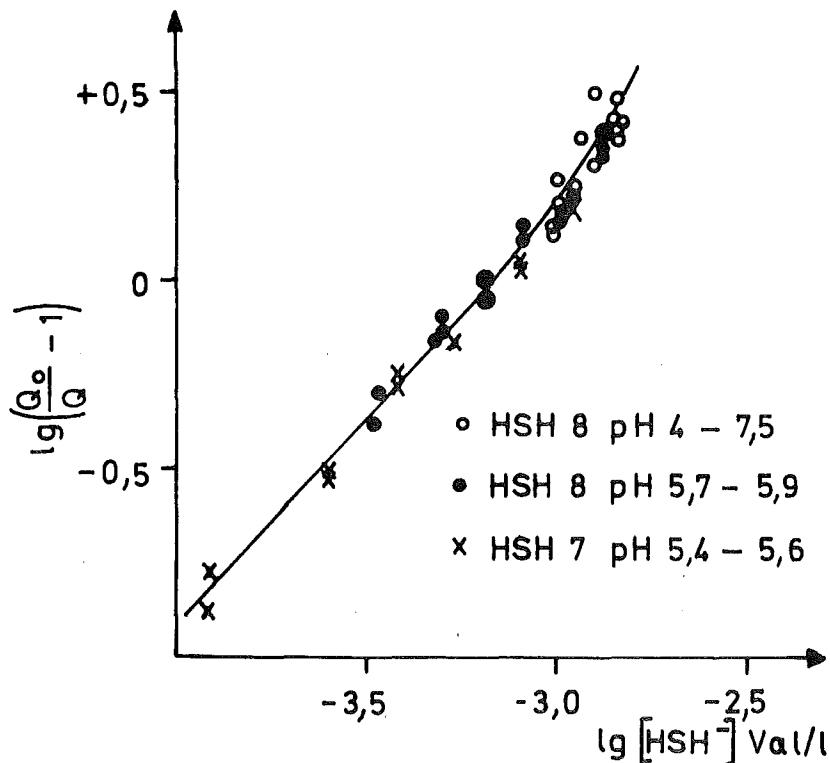


Bild 11 Zusammenfassende Darstellung der Ionenaustauschmesswerte für die Zinkhuminsäurekomplexbildung

4.4.2. Vergleich der HS mit anderen Komplexbildnern

Die relative Komplexierungsstärke der Huminsäure im Vergleich zu anderen Komplexbildnern zeigt folgende Zusammenstellung:

(Daten aus MARTELL und SILLEN, Stability Constants, Chemical Soc. London 1964)

	$\lg \beta_1$ (Zn)	$\lg \beta_2$ (Zn)
Essigsäure	1,0	-
Milchsäure	1,86	-
Phthalsäure	2,2	-
Weinsäure	2,68	-
Huminsäure HSH	3,08	5,62
Zitronensäure	4,6	-
Oxalsäure	4,9	-
Salizylsäure	6,85	-
Iminodiessigsäure	7,03	12,17

Die Huminsäure liegt also zwischen Weinsäure und Zitronensäure. Die oft vermutete Ähnlichkeit mit Salizylsäure (z.B. GAMBLE et al, 35) ist keineswegs gegeben.

4.5. Komplexierungskonstanten der Zinkkomplexe
fraktionierter Huminsäuren

Abbildung 12 zeigt die $\lg\left(\frac{Q_0}{Q} - 1\right)$ -Kurve für HSH 7 und für die daraus durch Ultrafiltration abgetrennten Fraktionen $M_G > 5000$ (HSH 7 R) und $M_G < 5000$ (HSH 7 D). Die Messungen wurden im pH-Bereich 5,1 - 5,7 nach der Ionenaustauschmethode durchgeführt (Tabelle 6,7). Folgende Stabilitätskonstanten wurden erhalten:

	HSH 7 D ($M_G < 5000$)	HSH 7 R ($M_G > 5000$)
β_1 [1/Va1] :	$(1,04 \pm 0,03) \times 10^3$	$(8,6 \pm 0,7) \times 10^3$
β_2 [1 ² /Va1 ²]:	$(7,2 \pm 0,6) \times 10^5$	$(2,5 \pm 3) \times 10^5$

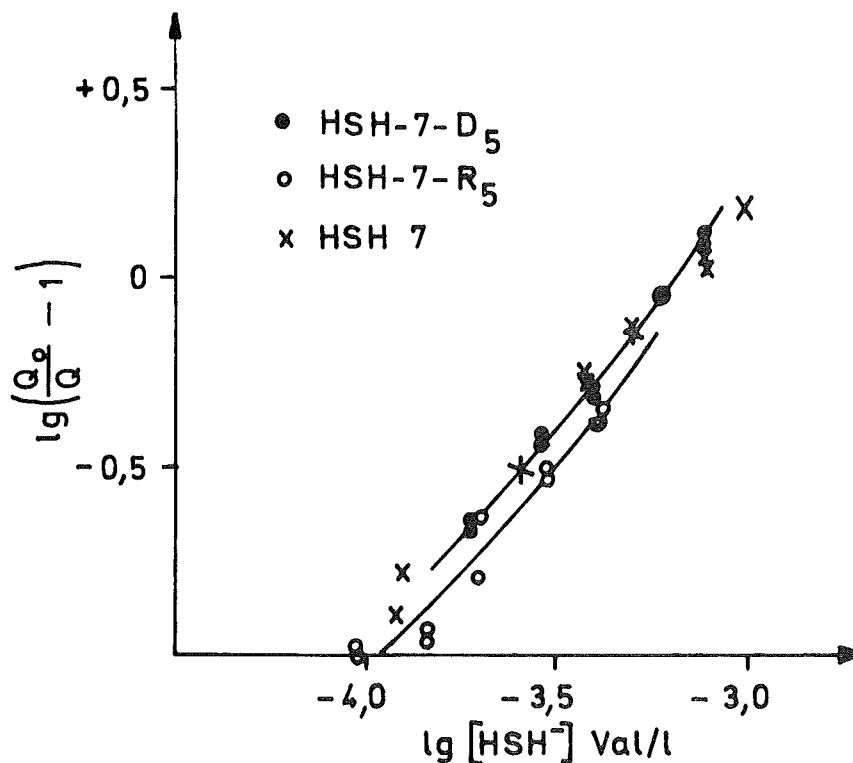


Bild 12 Kationenaustauschkurve der Komplexbildung von Zn durch Huminsäurefraktionen (0,1 m NH₄ClO₄, Dowex 50 - X 12)

Diagramm und Stabilitätskonstanten zeigen, dass die beiden Fraktionen sich in ihrem Vermögen, Zink komplex zu binden nicht stark unterscheiden. Zwar liegen die Stabilitätskonstanten der niedermolekularen Fraktion etwas höher (15 % bei β_1 , 60 % bei β_2), jedoch darf man, bei der geringen Genauigkeit komplexchemischer Messungen, Unterschiede im Bereich von einigen 10 % nicht zu ernst nehmen.

Dieses Ergebnis ist nicht so überraschend wie es im ersten Augenblick scheinen mag. Wenn sich die polydisperse Huminsäure ungetrennt wie ein monofunktioneller niedermolekularer Komplexbildner verhält - jedenfalls ihre Komplexierungsgleichgewichte sich so beschreiben lassen - dann können Fraktionen, die je etwa die Hälfte der ursprünglichen Mischung ausmachen, sich nicht viel unterscheiden.

5. Untersuchungen mit Plutonium

In die Umwelt gelangtes Plutonium geht mit grosser Wahrscheinlichkeit schnell in die vierte Wertigkeitsstufe über, und zwar in das Oxid oder Oxidhydrat. Nur wenn Plutonium in stark saurer Lösung emittiert wird, könnte es eine begrenzte Zeit in leicht löslicher oder gelöster Form existieren.

Der Grund für dieses Verhalten ist die enorme Stabilität des Oxids und das äusserst geringe Löslichkeitsprodukt des $\text{Pu}(\text{OH})_4$ von $[\text{Pu}^{4+}] \cdot [\text{OH}^-]^4 = 7 \times 10^{-56} [\text{Mol}^5/\text{l}^5]$ (2). Schon bei pH 1 ist Pu (IV) zu etwa 2 % hydrolysiert (46) und ab pH 2 fällt es als Hydroxid aus.

Es ist daher nicht sinnvoll, die Komplexierung von Pu unter Gewässerbedingungen d.h. bei pH 5 - 8 durch Kationenaustausch zu untersuchen. Seine chemische Form unter diesen Bedingungen ist zwar im einzelnen nicht bekannt, man weiss jedoch, dass der Hauptteil des ins Meerwasser gelangten Pu sedimentiert. Ein Teil bleibt jedoch über längere Zeit in der Schwebe, dieser wurde z.B. im Lake Michigan zu 3 % des jährlichen Eintrags ermittelt. Die "Sedimentationshalbwertzeit" betrug ca. 1 Jahr (67). Interessant ist, dass 50 - 70 % des Pu an Anionenaustauscher und nur 0 - 18 % an Kationenaustauscher adsorbierbar waren. Von einem 0,45 μm -Filter werden 20 - 30 % zurückge-

halten. Das bedeutet aber, dass doch ein wesentlicher Prozentsatz in chemisch reaktionsfähiger Form vorliegt.

Aufgrund der hydrolytischen Eigenschaften wurden die Untersuchungen so angelegt, dass die Löslichkeitserhöhung des Hydroxids durch Huminsäure gemessen werden sollte. Zu 40 ml einer 0,1 m NH_4ClO_4 -Lösung mit und ohne HS wurden 20 μl einer Pu(IV)nitratlösung gegeben und die Mischung auf den gewünschten pH eingestellt. Nach 24 h Rühren wurde über ein 0,45 μm -Filter filtriert und im Filtrat der Pu-Gehalt über die α -Aktivität ermittelt.

Eine zuerst verwendete Stammlösung mit länger gelagertem Pu ergab die schwer deutbaren Aktivitätskurven der Abbildung (13)

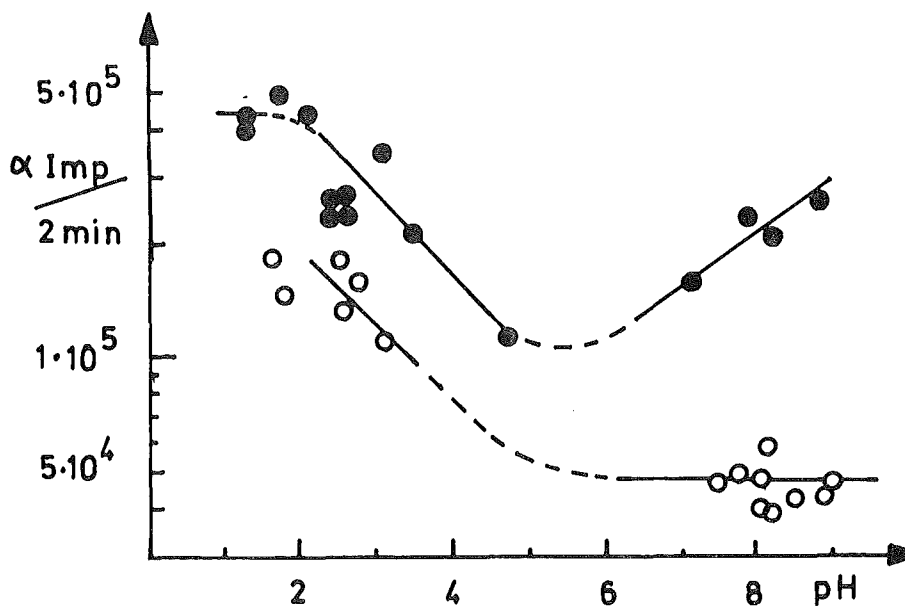


Bild 13 Restaktivität einer Pu-Lösung in 0,1 m NH_4ClO_4 mit und ohne Huminsäure (HSH 8 0,243 g/l)

Zwar nimmt die Aktivität der Lösung wie erwartet mit steigendem pH ab, und ist bei Gegenwart von Huminsäure deutlich höher. Unverständlich sind aber zunächst die Absolutwerte, die einer Konzentration um 10 mg Pu/l entsprachen. Das ist viel zu hoch, erwartet wurden Nanogramm je Liter in der komplexbildnerfreien Lösung.

Es wurde nun vermutet, dass das länger gelagerte Plutonium viel Americium-241 enthalte, das durch den Zerfall von Pu-241 gebildet wird. Dieses würde etwa bei pH 5 hydrolysierten und eine grosse Pu-Konzentration vortäuschen. Die nach intensiver Reinigung des Pu (s. experimenteller Teil) wiederholte Messung ergab die Kurven in Abbildung 14.

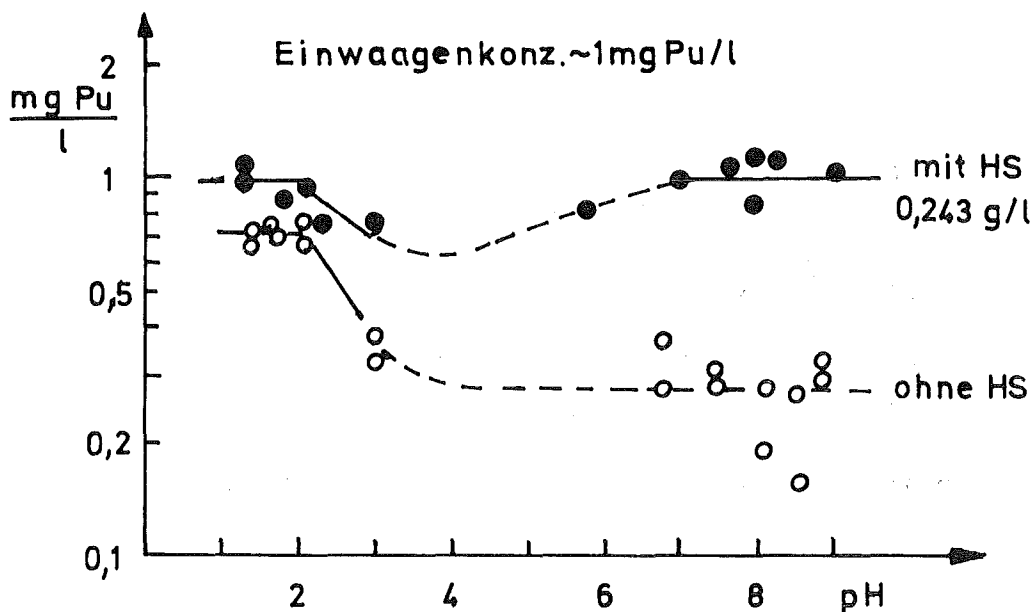


Bild 14 Restkonzentration einer Pu(IV)-Lösung in 0,1 m NH_4ClO_4 mit und ohne Huminsäure (HSH8)

Wieder ist in der Huminsäure - freien Lösung die Pu-Konzentration um viele Zehnerpotenzen höher als erwartet. Bei pH 4 dürfte die Konzentration aufgrund des Löslichkeitsprodukts schon nicht mehr messbar sein, tatsächlich wurden aber 0,3 mg/l gefunden. Die einzige verständliche Erklärung ist, dass sich lösliches polymeres Pu-Hydroxid gebildet hat. Dessen häufiges und meist unerwünschtes Auftreten ist ein wesentliches Problem der Plutoniumchemie.

Abbildung 15 zeigt, dass auch bei Gegenwart von Essigsäure und 2,6 - Dihydroxybenzoesäure der gleiche typische Kurvenverlauf auftritt. Essigsäure bewirkt offenbar keinen Wiederanstieg der Restkonzentration bei höheren pH-Werten.

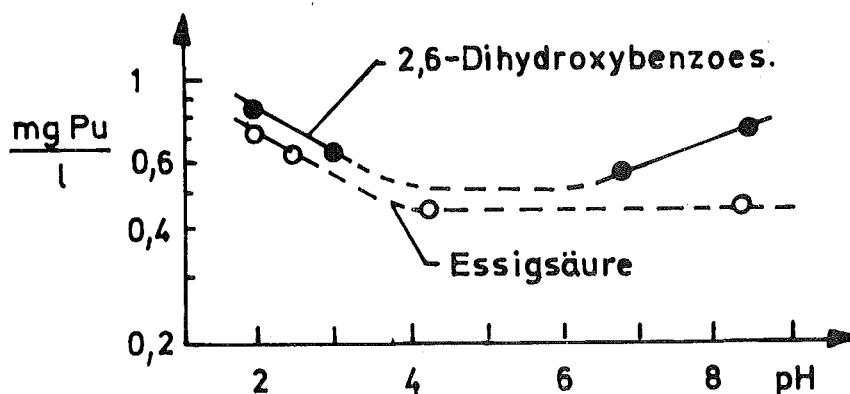


Bild 15 Restkonzentration einer Pu(IV)-Lösung in 0,1 m NH_4ClO_4 bei Gegenwart von 0,205 g Essigsäure/l und 0,218 g 2,6-Dihydroxybenzoesäure/l.

Das erscheint angesichts der geringen Stabilität des Acetokomplexes verständlich.

Wenn auch die Messergebnisse zeigen, dass Huminsäure die Löslichkeit (oder Beständigkeit) dieser Pu(IV)-spezies erhöht, so wird das Verhalten im pH-Bereich > 2 doch ganz sicher im wesentlichen von der Bildung dieser Polymere bestimmt. Die Huminsäure scheint hier einen löslichkeits-erhöhenden Zusatzeffekt auszuüben. Um die Verhältnisse aufzuklären, sind weit eingehendere Versuche erforderlich, als sie im Rahmen dieser Arbeit möglich waren. Vor allem wäre zunächst das Hydrolyse- und Polymerisationsverhalten aufzuklären.

6. Untersuchung mit Uran

Die Komplexbildung sollte, wie bei Zink beschrieben wurde, durch Ultrafiltration untersucht werden. Wegen des Mangels eines leicht zugänglichen, genügend aktiven Radionuklids sind Versuche mit Indikatormasstab bei Uran schwierig.

Für einen ausführlich zu analysierenden Diafiltrationsversuch wurden 180 ml einer Lösung von HS SIP der Konzentration 0,774 g/l (DOC: 335 mg C/l) vorgelegt und als Spüllösung eine Uranylнитratlösung mit 0,479g U/l verwendet. Die Uranbestimmung erfolgte bei den konzentrierteren Proben durch direkte Spektralphotometrie, bei den verdünnteren Proben durch eine Farbreaktion. (s. experimenteller Teil) Durchfluss bei 3 bar war ca. 30 ml/h.

Während der Dialyse fiel allmählich ein brauner Niederschlag aus. Nach Ende des Versuchs abfiltriert und getrocknet waren es 48,9 mg, mit einem Urangehalt von 17 % und einem C-Gehalt von 40 %.

Den Verlauf der Urankonzentration und des DOC im Permeat zeigt Abbildung 16. Die Dialyse ist noch nicht ganz zu Ende, das Permeat hat 80 % der Zulaufkonzentration erreicht.

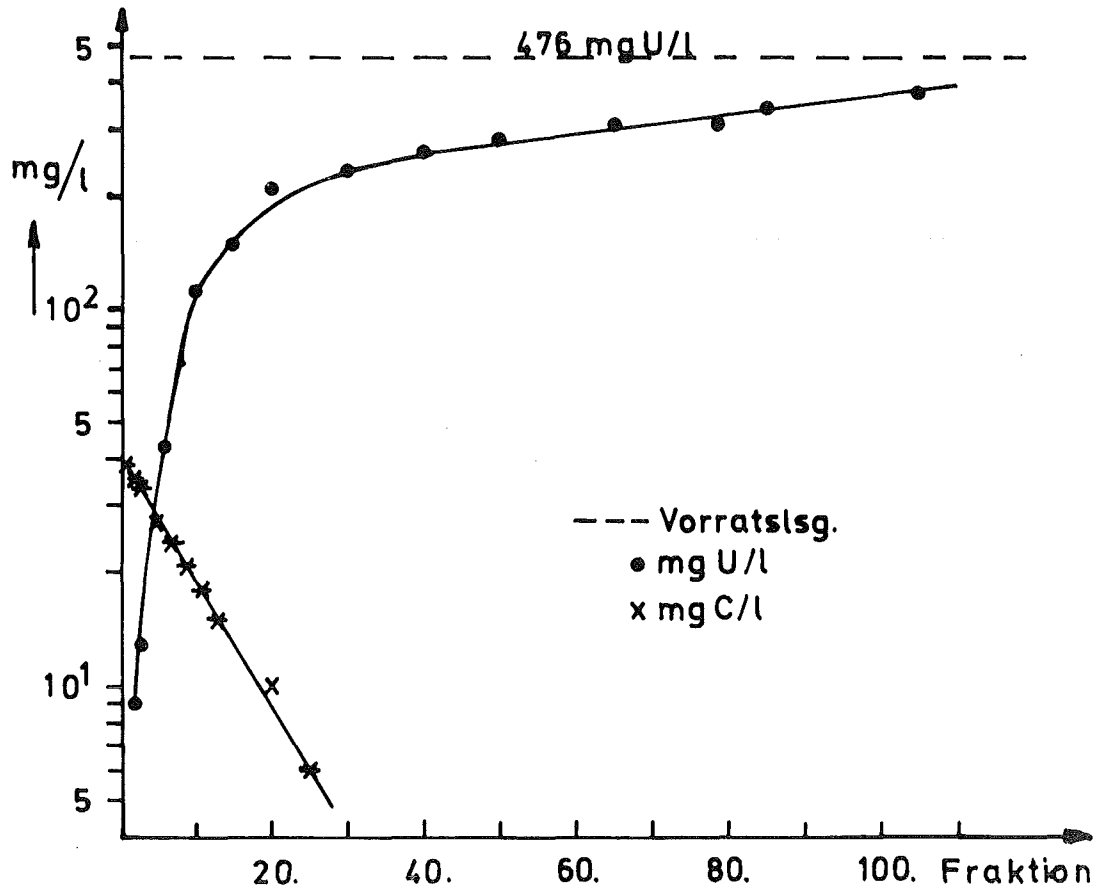


Bild 16 Konzentration von Uran und DOC im Permeat eines Dialyseversuches (vorgelegt: 180 ml HSSIP 0,774 g/l)

Die Auswertung der Messungen erfolgte getrennt für den DOC und das Uran.

a) DOC

<u>DOC der vorgelegten Lösung:</u>	335 mg/l
DOC des Retentats:	210 mg/l
DOC des Permeats (Integration):	37 mg/l
DOC - Äquivalent des Niederschlages 0,4 x 48,9/0,18 :	110 mg/l
<u>DOC der „Produkte“:</u>	<u>357 mg/l</u>

Die Bilanz des DOC stimmt gut überein. Der dialysierbare Anteil der HS SIP beträgt ca. 33 %. Von einer bei anderer Gelegenheit durch Dialyse gewonnenen HS SIP war eine Elementaranalyse gemacht worden: C: 46,8 % H: 3,7 % N: 1,8 % Diese Daten sollen im folgenden verwendet werden um den HS-Gehalt des Retentats zu berechnen: $210/0,468 = 450 \text{ mg/l}$

b) Uran

Urangehalt des Retentats:	1110 mg/l
Uran im Zulauf = freies Uran im Permeat:	476 mg/l
<u>Uran an HS gebunden</u>	<u>634 mg/l</u>

Dieses Ergebnis würde bedeuten, dass 450 mg HS/l insgesamt 634 mg U/l gebunden hätten. Damit wäre das Verhältnis von Uran und HS in Val ausgedrückt $U : HS = 2,4 : 1$. Das schien nicht möglich. Da experimentelle Fehler ausgeschlossen werden konnten (die Uranbilanz ergibt ca. 100 %), blieb nur noch die Vermutung, dass Uran bei der Dialyse durch UM 2 Membranen auch ohne Gegenwart von Huminsäure zurückgehalten wird. Aufgrund

des Atomgewichts und der bekannten Tatsache, dass Uran schon ab pH 4 mehrkernige Hydroxokomplexe bildet, schien das möglich.

Ein Dialyseversuch mit 180 ml destilliertem Wasser als Vorlage und 492 mg Uran/l im Zulauf ergab nach 100 Fraktionen á 14,5 ml im Retentat 875 mg Uran/l. Damit ist die partielle Retention bewiesen. Damit gilt für den 1. Versuch:

U im Retentat	1110 mg/l
„Freies“ U aus 2. Dialyse-	
versuch:	<u>875 mg/l</u>
komplex gebundenes U	≈ 235 mg/l

Setzt man für die dialysierte HS SIP das gleiche Äquivalentgewicht an, wie für das Originalpräparat, so ergibt sich für das stöchiometrische Verhältnis von U : HS im Retentat-Komplex in Val je Val:

$$\begin{aligned} \text{U} : \text{HS} &= \frac{235}{238} \times 2 : \frac{452}{212} \\ &= 1,97 : 2,13 \\ &= 0,92 : 1 \end{aligned}$$

Das bedeutet, dass die Uranbindungskapazität der Huminsäure praktisch der Zahl der sauren Gruppen entspricht, und dass die Uranhuminate verhältnismässig starke Komplexe sein müssen. Ihre quantitative Untersuchung bedarf aber, analog dem Plutonium, zunächst einer Aufklärung des Hydrolyseverhaltens, hier vor allem des Permeationskoeffizienten der Dialyse.

Eine Abschätzung der Grössenordnung der Komplexierungskonstanten ergibt folgende Betrachtung: die Konzentration des nicht komplexen und nicht hydrolisierten Urans ist nahe an der Zulaufkonzentration ≈ 480 mg U/l, die Konzentration des als Huminsäurekomplex vorliegenden Urans ist wie zuvor gezeigt ca. 240 mg U/l und die daran gebundene HS kann unter der Annahme einer 1 : 1 -Stöchiometrie berechnet werden. Dann ergibt sich:

$$B_1 = \frac{[\text{UHS}]}{[\text{U}] \cdot \text{HS}} = \frac{235/119}{480/119 \cdot (450/212 - 235/119)}$$
$$B_1 \approx 5 \times 10^3 \quad [\text{l/Val}]$$

Die Komplexierungskonstante der Uranhuminate darf also in der gleichen Grössenordnung wie die der Zinkhuminate erwartet werden, vermutlich ist sie sogar grösser.

7. Quantitative Überlegungen zur Frage der
Komplexierung von Schwermetallen durch
Huminsäure in Gewässern

Im Rheinwasser betragen die Zinkgehalte nach dem Bericht der Internationalen Arbeitsgemeinschaft der Rheinwasserwerke im Jahre 1975 25 bis 135 µg/l. Welcher Prozentsatz liegt davon in Form von Huminsäurekomplexen vor, d.h. welche zahlenmässige Bedeutung hat die Komplexierung durch Huminsäure?

Eine genaue Berechnung würde die Berücksichtigung aller Komplexgleichgewichte erfordern. Derartige Berechnungen hat STUMM (Aquatic Chemistry, Wiley-Interscience 1976) durchgeführt. Sie sind sehr aufwendig. Man kann die Antwort eingrenzen, indem man berechnet, wieviel Zink maximal durch Huminsäure komplexiert ist, wenn man alle anderen Reaktionen ausser acht lässt.

Der Anteil der HS-Komplexe errechnet sich nach

$$\alpha_1 \text{ Zn(HS)}_1 = \frac{B_1 C_{\text{HS}}}{1 + B_1 C_{\text{HS}} + B_2 C_{\text{HS}}^2}$$

$$\alpha_2 \text{ Zn(HS)}_2 = \frac{B_2 C_{\text{HS}}^2}{1 + B_1 C_{\text{HS}} + B_2 C_{\text{HS}}^2}$$

Das Resultat ist für eine HS-Konzentration von 5 mg HS/l 2,5 % ZnHS₁ und 0,02 % ZnHS₂. Es liegen also maximal 2,5 %

des Zink an Huminsäure gebunden vor. Offensichtlich ist ihr Beitrag zu der chemischen Form, in welcher Zink im Rheinwasser gelöst vorliegt, zahlenmässig vernachlässigbar. Vermutlich werden Karbonatokomplexe eine weit grössere Rolle spielen. Leider sind deren Stabilitätskonstanten nicht bekannt, so dass eine Vergleichsrechnung nicht möglich ist.

Eine Berechnung für andere Metallkationen soll hier mit Konstantenwerten von SCHNITZER und HANSEN (42) abgeschlossen werden. Die Autoren haben normale 1 : 1 - Komplexbildung angenommen und die Konzentration in Mol/l eingesetzt, unter Annahme eines Molekulargewichtes von 945 für die angewandte Fulvosäure. Die Berechnung ergibt für 5 mg HS/l

$$5,3 \times 10^{-6} \text{ Mol/l:}$$

Kation	Zn	Pb	Ca	Fe(III)
lgK	4,0	4,0	3,3	6,1
Anteil-Komplex	5 %	5 %	1 %	87 %

Nur für Eisen ergibt sich ein erheblicher Anteil Huminsäurekomplexe. Bei diesem Metall kann also die Gegenwart von Huminsäure in einem Wasser die Chemie wesentlich beeinflussen. Das könnte z.B. bei der Korrosion einen merklichen Effekt ergeben.

8. Experimentelles und Messwertetabellen

8.1. Huminsäuregewinnung

Die Extraktion wird in einer dreistufigen Apparatur durchgeführt, die in unserem Institut entwickelt wurde. In der ersten Stufe wird Hohlohseewasser durch Chloroform gepumpt, um unpolare Stoffe zu entfernen, und danach zweimal durch Alamin/Chloroform-Lsg., die mit HCl äquilibriert wurde. Ist die erste Alamin/CHCl₃-Lsg. gesättigt, was an der beginnenden Braunfärbung der zweiten Stufe erkennbar ist, wird sie ausgetauscht und durch eine neue ersetzt, wobei die erste und die zweite Stufe ausgetauscht werden. Damit ist gewährleistet, dass die Huminsäure vollständig extrahiert wird. Ist alles Hohohseewasser durchgepumpt, werden die Alamin/CHCl₃-Lsg. vereinigt und mit 1 N NaOH rückextrahiert. Da dabei immer Chloroform mitextrahiert wird, muss dieses am Rot.-Verd. abgezogen werden. Um die Na-Huminate in die freie Säure überzuführen, wird der alkalische Extrakt durch drei hintereinandergeschaltete Ionenaustauschersäulen geschickt, die mit Dowex 50 WX 12 beschickt waren. Durch Nachwaschen mit H₂O, bis der Durchlauf farblos war, wurden 20 l einer konzentrierten Huminsäurelsg. erhalten. 5 l davon wurden am Rot.-Verd. zur Trockene eingedampft und bei einem Unterdruck von 1 bar über P₂O₅ und festem NaOH getrocknet.

Die Löslichkeit wurde bestimmt, indem 250 mg eingewogen, mit H₂O (250 ml) aufgenommen, 1 h gerührt und anschliessend zentrifugiert wurden. Der Niederschlag wurde getrocknet und gewogen.

Beispiel: Auswaage 133,1 mg. Aus der Differenz von eingewogener und zentrifugierter Huminsäure ergibt sich die Löslichkeit zu 0,467 g/l.

Der PH-Wert der Lösungen wurde mit einem Knick-pH-Meter gemessen, der mit zwei Eichpuffer (2,098 und 6,865) geeicht wurde.

8.2. Dialyse mit Hohlfasermoduln

Zur Trennung nach Molekulargrösse wurden Hohlfasermoduln der Fa. Bio-Rad verwendet, mit folgenden Eigenschaften:

1. Dialyzer

Fläche: 15 000 cm² Innendurchmesser: 180 µm

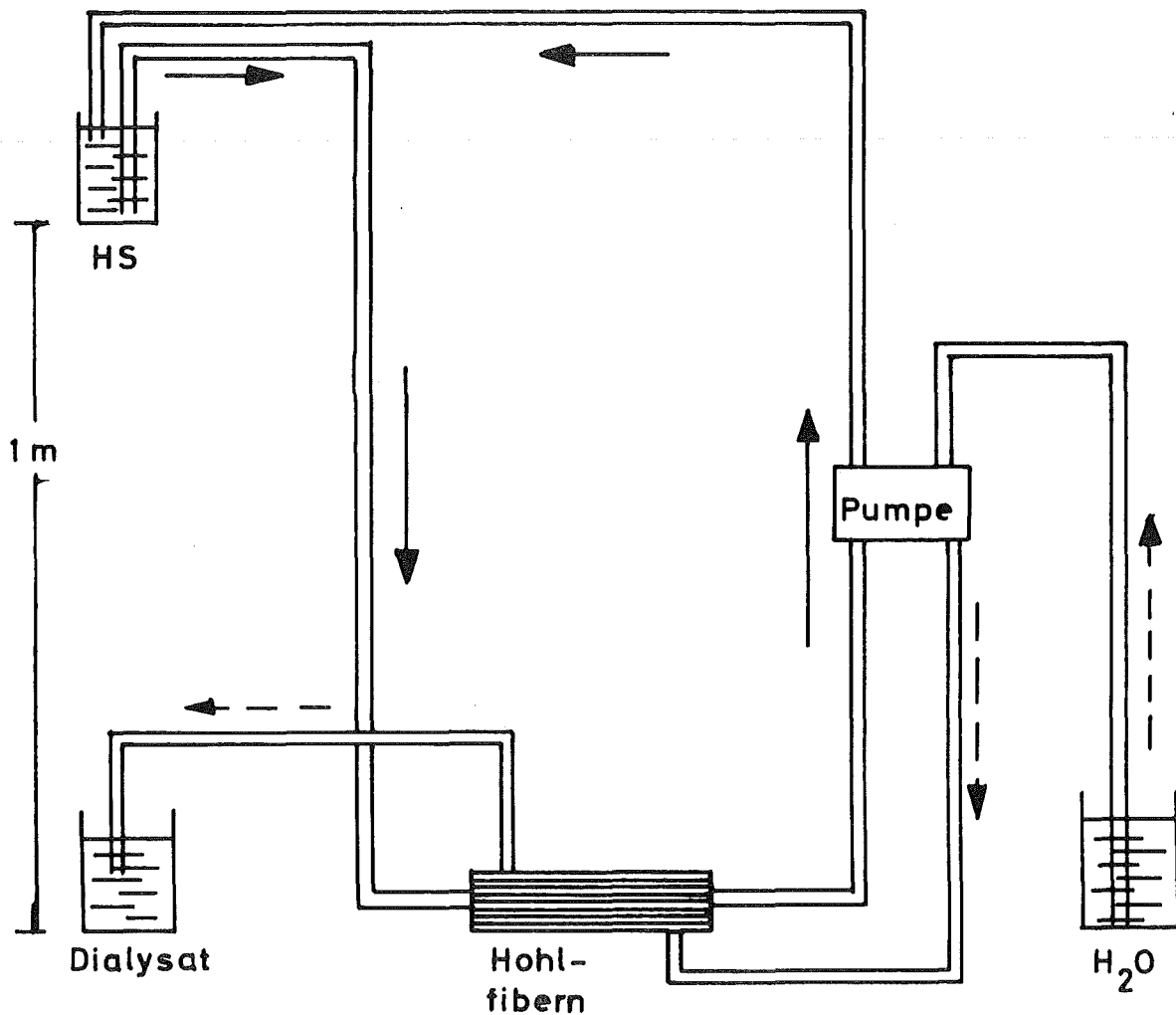
Wandstärke: 25 µm Molekulargewichtsausschluss: 5 000

2. Ultrafilter

Fläche: 10 111 cm² Innendurchmesser: 200 µm

Wandstärke 25 µm Molekulargewichtsausschluss: 30 000

Da der Dialysedurchsatz durch diese Fibern sehr gering ist, wurde die Huminsäurelsg. mit leichtem Überdruck im Kreislauf gefahren. Um den Überdruck zu erreichen, wurde das Vorratsgefäss mit der Huminsäure 1 m über den Hohlfibern aufgestellt, und das Wasser im Gegenstrom durchgepumpt.



Schema der Dialyse mit Hohl-fibern

Nach 60 h war das Dialysat farblos. Dies wurde dann am Rot.-Verd. auf das Volumen von 1 l eingengt. Das Retentat wurde anschliessend nochmals 60 h durch den Ultrafilter gepumpt. Die spektroskopische Untersuchung wurde in 1 cm Quarzküvetten in einem Spektralphotometer CARY 14 R durchgeführt. Dabei wurde der Wellenbereich von 700 - 280 nm durchfahren. Bei 365 nm musste vom sichtbaren in den ultravioletten Bereich umgeschaltet werden. Als Bezugspunkt wurden zu allen Berechnungen die Wellenlänge 300 nm gewählt.

8.3. Ionenaustauschversuche mit Zink

Es wurde radioaktives Zn-65 ($t_{1/2} = 244$ d, $E_{\gamma} = 1,115$ MeV) vom Isotopenlabor bezogen mit einem Zn-Gehalt von 22,5 mg/ml und mit einer Aktivität von ca. $7,4 \times 10^6$ s⁻¹ · ml⁻¹. Zur Bestimmung des Verteilungskoeffizienten wurde eine HS Stammlösung von 250 ml 0,1 m NH₄ClO₄ hergestellt und dazu wurden 50 µl Zn-65 zugegeben. Von dieser aktiven Lsg. wurden je 20 ml abpipettiert und der pH mit NH₄OH eingestellt, bzw. mit HClO₄. Dann wurden ca. 50 mg Harz (Dowex 50 WX 12) dazugegeben und 2 h im Wasserbadthermostat bei 25° C gerührt. Nach 1 h Stehen wurde die Aktivität einer Probe (3 ml) gemessen. Zum Vergleich wurde die Aktivität vor der Harzzugabe bestimmt. Der pH wurde nach dem Rühren ebenfalls wieder bestimmt.

Zur Messung der Konzentrationsabhängigkeit, wie auch zur pH-Abhängigkeit, wurden aus der Huminsäurestammlsg. verschiedene Verdünnungen hergestellt. Zu je 20 ml dieser Lösung wurden 10 µl Zn-65 gegeben, der pH gemessen und die Aktivität mit dem Scintillationszähler gemessen, ca. 50 mg Harz zugegeben und 2 h im Wasserbadthermostat bei 25° C gerührt. Nach 1 h Stehen der pH und die Aktivität gemessen.

Tabelle 4 Messwerte und berechnete Werte der Verteilungsversuche von Zn-65 mit HSH 8

NR.	PH	C [G HS/L]	Q	QO	(QO/Q)-1	1-Q/QO
1	5.98E0	7.68E ⁻²	1.36E3	2.04E3	5.03E ⁻¹	3.35E ⁻¹
2	5.95E0	7.68E ⁻²	1.44E3	2.04E3	4.18E ⁻¹	2.95E ⁻¹
3	5.66E0	1.15E ⁻¹	1.16E3	2.01E3	7.36E ⁻¹	4.24E ⁻¹
4	5.69E0	1.15E ⁻¹	1.18E3	2.01E3	7.06E ⁻¹	4.14E ⁻¹
5	5.95E0	1.15E ⁻¹	1.12E3	2.04E3	8.19E ⁻¹	4.50E ⁻¹
6	5.95E0	1.15E ⁻¹	1.13E3	2.04E3	7.96E ⁻¹	4.43E ⁻¹
7	5.73E0	1.54E ⁻¹	9.95E2	2.02E3	1.03E0	5.07E ⁻¹
8	5.75E0	1.54E ⁻¹	9.91E2	2.02E3	1.04E0	5.09E ⁻¹
9	5.90E0	1.54E ⁻¹	1.07E3	2.03E3	8.91E ⁻¹	4.71E ⁻¹
10	5.92E0	1.54E ⁻¹	1.07E3	2.03E3	9.05E ⁻¹	4.75E ⁻¹
11	5.78E0	1.92E ⁻¹	8.75E2	2.02E3	1.31E0	5.67E ⁻¹
12	5.80E0	1.92E ⁻¹	8.35E2	2.02E3	1.42E0	5.87E ⁻¹
13	5.89E0	2.30E ⁻¹	8.45E2	2.03E3	1.40E0	5.84E ⁻¹
14	5.89E0	2.30E ⁻¹	8.05E2	2.03E3	1.52E0	6.04E ⁻¹
15	5.83E0	2.69E ⁻¹	7.44E2	2.03E3	1.72E0	6.33E ⁻¹
16	5.86E0	2.69E ⁻¹	7.18E2	2.03E3	1.83E0	6.46E ⁻¹
17	5.89E0	3.07E ⁻¹	5.85E2	2.03E3	2.47E0	7.12E ⁻¹
18	5.89E0	3.07E ⁻¹	5.81E2	2.03E3	2.50E0	7.14E ⁻¹
19	5.88E0	3.07E ⁻¹	6.17E2	2.03E3	2.29E0	6.96E ⁻¹
20	5.90E0	3.07E ⁻¹	6.44E2	2.03E3	2.16E0	6.83E ⁻¹

QO BERECHNET MIT LOG QO=3.19+0.02×PH

Tabelle 5 Messwerte und berechnete Werte der Verteilungsversuche von Zn-65 mit HSH 7

NR.	PH	C [G HS/L]	Q	QO	(QO/Q)-1	1-Q/QO
1	5.19E0	3.04E1	1.74E3	1.97E3	1.31E ⁻¹	1.16E ⁻¹
2	5.27E0	3.04E1	1.69E3	1.97E3	1.70E ⁻¹	1.45E ⁻¹
3	5.37E0	6.09E1	1.52E3	1.98E3	3.07E ⁻¹	2.35E ⁻¹
4	5.35E0	6.09E1	1.53E3	1.98E3	2.97E ⁻¹	2.29E ⁻¹
5	5.44E0	9.13E1	1.27E3	1.99E3	5.67E ⁻¹	3.62E ⁻¹
6	5.52E0	9.13E1	1.31E3	2.00E3	5.20E ⁻¹	3.42E ⁻¹
7	5.52E0	1.22E2	1.16E3	2.00E3	7.19E ⁻¹	4.18E ⁻¹
8	5.58E0	1.22E2	1.18E3	2.00E3	6.96E ⁻¹	4.10E ⁻¹
9	5.61E0	1.83E2	9.45E2	2.01E3	1.12E0	5.29E ⁻¹
10	5.64E0	1.83E2	9.63E2	2.01E3	1.09E0	5.20E ⁻¹
11	5.66E0	2.44E2	7.92E2	2.01E3	1.54E0	6.06E ⁻¹
12	5.66E0	2.44E2	7.78E2	2.01E3	1.58E0	6.13E ⁻¹

QO BERECHNET MIT LOG QO=3.19+0.02×PH

Tabelle 6 Messwerte und berechnete Werte der Verteilungsversuche von Zn-65 mit HSH 7 D₅

NR.	PH	C [G HS/L]	Q	QO	(QO/Q)-1	1-Q/QO
1	5.34E0	4.53E1	1.63E3	1.98E3	2.13E ⁻¹	1.76E ⁻¹
2	5.46E0	4.53E1	1.63E3	1.99E3	2.25E ⁻¹	1.84E ⁻¹
3	5.53E0	6.80E1	1.46E3	2.00E3	3.65E ⁻¹	2.67E ⁻¹
4	5.53E0	6.80E1	1.45E3	2.00E3	3.81E ⁻¹	2.76E ⁻¹
5	5.56E0	9.07E1	1.35E3	2.00E3	4.78E ⁻¹	3.23E ⁻¹
6	5.58E0	9.07E1	1.32E3	2.00E3	5.13E ⁻¹	3.39E ⁻¹
7	5.67E0	1.36E2	1.05E3	2.01E3	9.17E ⁻¹	4.78E ⁻¹
8	5.65E0	1.36E2	1.05E3	2.01E3	9.12E ⁻¹	4.77E ⁻¹
9	5.74E0	1.81E2	9.02E2	2.02E3	1.24E0	5.53E ⁻¹
10	5.75E0	1.81E2	8.72E2	2.02E3	1.31E0	5.68E ⁻¹

QO BERECHNET MIT LOG QO=3.19+0.02×PH

Tabelle 7 Messwerte und berechnete Werte der Verteilungsversuche von Zn-65 mit HSH 7 R₅

NR.	PH	C [G HS/L]	Q	QO	(QO/Q)-1	1-Q/QO
1	5.12E0	2.46E1	1.77E3	1.96E3	1.06E ⁻¹	9.57E ⁻²
2	5.10E0	2.46E1	1.81E3	1.96E3	8.16E ⁻²	7.55E ⁻²
3	5.12E0	3.70E1	1.77E3	1.96E3	1.08E ⁻¹	9.77E ⁻²
4	5.11E0	3.70E1	1.75E3	1.96E3	1.17E ⁻¹	1.05E ⁻¹
5	5.19E0	4.93E1	1.69E3	1.97E3	1.62E ⁻¹	1.39E ⁻¹
6	5.24E0	4.93E1	1.60E3	1.97E3	2.35E ⁻¹	1.90E ⁻¹
7	5.36E0	7.40E1	1.51E3	1.98E3	3.09E ⁻¹	2.36E ⁻¹
8	5.34E0	7.40E1	1.52E3	1.98E3	3.00E ⁻¹	2.31E ⁻¹
9	5.42E0	9.86E1	1.40E3	1.99E3	4.18E ⁻¹	2.95E ⁻¹
10	5.43E0	9.86E1	1.38E3	1.99E3	4.43E ⁻¹	3.07E ⁻¹

QO BERECHNET MIT LOG QO=3.19+0.02×PH

Tabelle 8 Bestimmung von Q_0 ohne Komplexbildner

nr.	PH	C [g Fe/L]	Q	QQ	(QQ/Q)-1	1-Q/QQ
1	3.5570	0.0070	1.71E3	1.71E3	0.00E0	0.0070
2	3.5770	0.0070	1.71E3	1.71E3	0.00E0	0.0070
3	4.0070	0.0070	1.82E3	1.82E3	0.00E0	0.0070
4	4.1570	0.0070	2.17E3	2.17E3	0.00E0	0.0070
5	4.5170	0.0070	1.91E3	1.91E3	0.00E0	0.0070
6	4.6270	0.0070	1.93E3	1.93E3	0.00E0	0.0070
7	5.2170	0.0070	1.66E3	1.66E3	0.00E0	0.0070
8	5.2070	0.0070	2.09E3	2.09E3	0.00E0	0.0070
9	5.6570	0.0070	2.20E3	2.20E3	0.00E0	0.0070
10	5.8570	0.0070	1.76E3	1.76E3	0.00E0	0.0070
11	6.0970	0.0070	2.02E3	2.02E3	0.00E0	0.0070
12	6.3070	0.0070	1.80E3	1.80E3	0.00E0	0.0070
13	6.6470	0.0070	2.29E3	2.29E3	0.00E0	0.0070
14	7.0270	0.0070	2.04E3	2.04E3	0.00E0	0.0070
15	7.0870	0.0070	1.99E3	1.99E3	0.00E0	0.0070
16	7.5870	0.0070	2.34E3	2.34E3	0.00E0	0.0070

QQ BERECHNET MIT LOG QQ=3.19+0.02*PH

Tabelle 9 Bestimmung von Q_0 mit Komplexbildner

nr.	PH	C [g Fe/L]	Q	QQ	(QQ/Q)-1	1-Q/QQ
1	4.1370	1.57E-3	7.97E2	1.87E3	1.35E0	5.75E-1
2	4.3670	1.57E-3	7.85E2	1.89E3	1.41E0	5.85E-1
3	4.5670	1.57E-3	6.62E2	1.91E3	1.89E0	6.54E-1
4	4.7670	1.57E-3	7.32E2	1.93E3	1.63E0	6.20E-1
5	5.0170	1.57E-3	6.93E2	1.95E3	1.81E0	6.45E-1
6	5.17E0	1.57E-3	5.75E2	1.97E3	2.42E0	7.07E-1
7	5.6970	1.57E-3	6.59E2	2.01E3	2.05E0	6.73E-1
8	5.7470	1.57E-3	4.84E2	2.02E3	3.17E0	7.60E-1
9	6.3170	1.57E-3	5.54E2	2.07E3	2.74E0	7.33E-1
10	6.6070	1.57E-3	5.06E2	2.10E3	3.15E0	7.59E-1
11	6.6070	1.57E-3	6.17E2	2.10E3	2.40E0	7.06E-1
12	6.8470	1.57E-3	5.88E2	2.12E3	2.61E0	7.23E-1
13	7.27E0	1.57E-3	5.90E2	2.16E3	2.67E0	7.27E-1

QQ BERECHNET MIT LOG QQ=3.19+0.02*PH

8.4. Diafiltrationsmessungen

Bei dem Auswaschversuch wurde eine Dialysezelle mit 200 ml Inhalt und ein Vorratsgefäß mit 4 l Inhalt eingesetzt. Als Filter diente eine UM 2 Membran, "Waschlösung" war Wasser, der N_2 -Druck betrug 3 bar. Ein ml einer 0,005 m $ZnSO_4$ - Lösung wurde zu je 180 ml dest. Wasser bzw. HSH 9 - Lösung mit 0,437 g/l gegeben und dann die Diafiltration begonnen. Das Permeat wurde in einem Fraktions- sammler zu Proben á 15 ml aufgefangen und jede fünfte Fraktion zur Zn-Bestimmung mittels Atomabsorption verwendet. Die Zn-Bestimmung wurde im analytischen Labor der Radiochemie durchgeführt.

Tabelle 10 Zinkbestimmung im Permeat der Auswaschdiafiltration

1) Zn + H ₂ O		2) Zn + HSH 9	
mg Zn/l	Fraktion (15 ml)	mg Zn/l	Fraktion (15 ml)
0,607	1		
0,109	5	0,012	5
0,100	10	0,008	10
0,097	15	0,022	15
0,113	20	0,041	20
0,101	25	0,013	25
0,087	30	0,011	30
0,087	35	0,012	35
0,077	40	0,026	40
0,078	45	0,022	45

mg Zn/l	Fraktion (15 ml)	mg Zn/l	Fraktion (15 ml)
0,088	50	0,021	50
0,073	55	0,016	55
0,075	60	0,011	60
0,066	65	0,019	65
0,074	70	0,027	70
0,059	75	0,012	75
0,060	80	0,013	80
0,057	85	0,016	85
0,058	90	0,010	90
0,049	95		
0,052	100		

Zur Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit bei der Ultrafiltration wurde ein Multi Micro UF-System verwendet, mit 8 Zellen á 10 ml Inhalt. Der Vorratsbehälter fasste 400 ml. In vier Zellen wurden je 5 ml HSH-Lsg. verschiedener Konzentration gegeben, in den Vorratsbehälter 400 ml einer $ZnSO_4$ -Lsg. mit einem Gehalt von 3,62 mg/l Zn. Dann wurde die Vorratslsg. mit Stickstoff durch die Zellen gedrückt und 30 ml und anschliessend noch weitere 10 ml Permeat aufgefangen. Zinkbestimmungen wurden sowohl bei den Retentaten als auch bei den Dialysaten durchgeführt.

Tabelle 11 Zn-Bestimmung bei der Ultrafiltration
mit verschiedenen HS-Konzentrationen.

Zelle	mg Zn/l	mg HSH/l	1. Permeat mg Zn/l	2. Permeat mg Zn/l
1	6,92	87,2	1,76	2,25
2	11,97	174,6	1,10	2,01
3	11,16	218,2	0,86	2,06
4	12,82	436,6	0,57	1,46

8.5. Messung mit Plutonium

Das eingesetzte Plutonium hatte folgende Isotopenzusammensetzung:

Pu	Atom %	α -Zerfälle $\text{min}^{-1} \text{ug}^{-1}$
238	1,23	$3,86 \times 10^7$
239	5,00	$1,36 \times 10^5$
240	50,14	$5,01 \times 10^5$
241	12,15	-
242	31,12	$8,63 \times 10^3$

spez. Aktivität $7,35 \times 10^5 \alpha\text{-Zerfälle min}^{-1} \text{ug}^{-1}$

Das Plutoniumoxid wurde mit heisser konzentrierter Salpetersäure in Lösung gebracht. Eine Konzentrationsbestimmung ergab einen Pu-Gehalt von 25,0 mg/ml. Da aus Pu-241 durch β -Zerfall Americium-241 gebildet wird, muss das Am abgetrennt werden. Dazu wurde die Pu-Lsg. ca. 7 m an HNO_3 über einen Anionenaustauscher Dowex 1 X 4 geschickt. Damit das Pu in der vierwertigen Form vorliegt wird zur salpersäuren Lösung Nitrit zugegeben. Das Plutonium geht als $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ an den Austauscher, das Americium läuft als Am^{3+} durch. Die Fixierung des Plutoniums am Harz ist sehr deutlich an einem grünen Ring zu erkennen. Dann wird noch einmal mit 7 m HNO_3 nachgewaschen, dann mit 0,1 m HNO_3 . Nun wird das Pu mit Hydroxylaminhydrochlorid ($\text{NH}_2\text{OH} \times \text{HCl}$) zu Pu^{3+} reduziert und von der Säule gewaschen.

Die Reduktion des Pu^{4+} zu Pu^{3+} kann sehr gut an der Farbänderung von grün nach blau beobachtet werden. Anschliessend wird das Pu mit NH_4OH ausgefällt, abdekantiert und mit 7 m HNO_3 aufgenommen und gekocht. Das Pu liegt dann als Pu^{4+} - Ion vor und wird so verwendet. Die Analyse ergab einen Rest Am-Gehalt von 0,1 Gewichts-% Am. Die Konzentrationsbestimmung ergab 1,25 mg Pu/g ($\rho \sim 1,5 \text{ g/cm}^3$). Von dieser Pu-Stammlösung wurden je 20 μl in 40 ml HS-Lsg. bzw. 0,1 m NH_4ClO_4 gegeben (0,937 mg Pu/l), der pH mit HClO_4 bzw. mit NH_4OH eingestellt und 24 h gerührt. Nach dem Rühren wurde die Lsg. über ein Membranfilter (Porendurchmesser 0,45 μm) abgenutscht. Von diesem Filtrat wurden 50 μl entnommen und auf ein Edelschälchen gebracht und unter der IR-Lampe zur Trockene eingedampft. Um Kontaminationen zu vermeiden wurden die Schälchen auf dem Spiegelbrenner (ca. 600° C) bis zur Blaufärbung gegläht. So vorbehandelt können die Probeschälchen problemlos gemessen werden. Als Messplatz diente ein Methan-Durchflusszähler LB 2520 mit automatischem Probezähler LB 2711 der Firma Berthold (Zählwirksamkeit 65%).

Die Ergebnisse der Versuche von Pu mit HS und Pu + Am mit HS zeigen Tabellen 12 und 13, diese von Pu mit Essigsäure und 2,6 - Dihydroxibenzoessäure Tabelle 14.

Tabelle 12 Messdaten;

Restlöslichkeit von Pu(IV) bei Gegenwart
von HSH 8 0,243 g/l

40 ml HS-Lsg. 20 µl Pu-Lsg. 0,1 m NH_4ClO_4 50 µl gemessen

Pu			Pu + HS		
pH	Imp/ 2 min	µg Pu/l	pH	Imp/ 2 min	µg Pu/l
1,42	34751	730	1,30	51994	1092
1,42	30432	639	1,3	47816	1004
1,62	34950	733	1,76	41659	875
1,62	34371	721	2,10	44652	938
2,05	36839	773	2,13	35566	746
2,05	31530	662	2,31	34679	728
3,02	18061	379	3,00	36152	759
3,02	15441	324	5,82	40909	859
6,78	18418	386	6,98	48444	1017
6,78	13503	283	7,70	52483	1102
7,47	13870	291	7,94	40168	843
7,47	14321	301	8,03	53365	1120
8,16	13344	280	8,29	63479	1133
8,16	9502	199	9,18	50563	1061
8,59	13579	285			
8,58	7391	155			
8,87	14520	304			
8,87	14778	310			

Tabelle 13 Messdaten

Restlöslichkeit von Pu(IV) und Am bei
Gegenwart von HSH 8 0,243 g/l

40 ml HS-Lsg. 20 µl Pu-Lsg. 0,1 m NH_4ClO_4 50 µl gemessen

Pu + Am		Pu + Am + HS	
pH	Imp/ 2 min	pH	Imp/ 2 min
1,69	184865	1,26	402578
1,82	147286	1,26	413018
2,55	183025	1,68	498169
2,60	134316	2,06	428350
2,73	157539	2,40	457838
3,12	111494	2,41	243524
7,54	47062	2,43	472988
7,86	48707	2,59	243684
8,03	40054	3,05	346969
8,06	47039	3,52	216350
8,13	57153	4,62	112975
8,15	39252	7,13	161201
8,53	42693	7,94	240277
8,96	43078	8,24	211857
8,98	44210	8,85	269804

Tabelle 14 Messdaten

Restlöslichkeit von Pu(IV) bei Gegenwart
von Essigsäure

40 ml Hac-Lsg. (0,25 g/l) 20 µl Pu-Lsg. 0,1 m NH_4ClO_4
50 µl gemessen.

pH	Imp./ 2 min	µg/l
2,05	34800	730
2,55	31300	657
5,30	22415	470
8,37	20792	437

Tabelle 15 Messdaten

Restlöslichkeit von Pu(IV) bei Gegenwart
von 2,6-Dihydroxibenzoessäure

40 ml 2,6-Dihydroxibenzoessäure (0,218 g/l) 20 µl Pu-Lsg.
0,1 m NH_4ClO_4 50 µl gemessen.

pH	Imp./ 2 min	µg/l
1,95	39130	822
3,05	31130	654
6,85	27144	570
8,45	34592	726

8.6. Untersuchungen mit Uran

Dialysiert wurde indem in die Zelle 180 ml H₂O bzw. HSH gegeben wurde und durch diese Zellen eine Uranlösung von 0,476 g U/l mit 3 bar gedrückt wurde. Uranbestimmungen wurden sowohl in den Retentaten als auch in den Dialysaten durchgeführt. Die Dialysate wurden im Fraktionssammler zu je 14 ml aufgefangen.

Die Uranbestimmung wurde spektralphotometrisch durchgeführt.

Der Extinktionskoeffizient für Uranylнитrat betrug 0,9

$[1 \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}]$ bei 406 nm. Da bei den Versuchen mit HSH

die ersten Dialysate noch Huminsäure enthalten, wird das Spektrum des Urans von dem der Huminsäure überlagert, sodass die direkte spektralphotometrische Methode keine Ergebnisse liefert. Die Uranbestimmung dieser Dialysate erfolgte kolorimetrisch. Dabei wurde zu den Dialysaten BrPADAP (Bromopyridylazodiäthylaminophenol) gegeben, das mit Uran gefärbte Komplexe ergibt. Eine genaue Beschreibung dieser Uranbestimmung findet sich in (70). Als Vergleichslösung wurde dieselbe Mischung ohne Uran hergestellt. Der Extinktionskoeffizient ϵ betrug 2,5 $[1 \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}]$ und gemessen wurde bei 575 nm.

9. LITERATURVERZEICHNIS

Allgemeine Literatur

- 1) Eglinton, G., Murphy M.T.J.
Organic Geochemistry
Springer Verlag 1969
- 2) Helfferich F.
Ionenaustauscher Bd. I
Verlag Chemie 1959
- 3) Keller C.
The Chemistry of the Transuranium Elements
Verlag Chemie 1971
- 4) Kononova M.M.
Soil Organic Matter
Pergamon Press 1966
- 5) Scheffer F., Schachtschabel P.
Lehrbuch der Bodenkunde
F. Enke Verlag 1970
- 6) Scheffer F., Ulrich B.
Humus und Humusdüngung Bd. III
F. Enke Verlag 1960
- 7) Schnitzer M., Khan S.U.
Humic Substances in the Environment
Merzel Dekker Inc. 1972
- 8) Brusset H., Martin-Lefèvre C.
Mise au point sur les acides humiques
Chimie Industrie - Génie chimique 98 (1967) 220
- 9) Martell A.E., Sillén L.G.
Stability Constants of Metal-Ion Complexes
The Chemical Society 1964

- 10) Martell A.E., Calvin M.
Die Chemie der Metallchelate-Verbindungen
Verlag Chemie 1958
-
- 11) Flaig W.
Contribution à la connaissance de la constitution
et de la synthèse des acides humiques
Association Française pour l'Etude du Sol
Conférence à Paris 16.4.1970
- 12) Flaig W.
Some physical and chemical properties of humic
substances as a basis of their characterization
Adv. in Org. Geochemistry 4 (1971) 49
- 13) Haworth R.D.
The chemical nature of humic acid
Soil Science 111 (1971) 71
- 14) Orlov D.S., Ammosova Ya.M. et al.
Molecular weights, sizes and configuration of
humic acid particles
Soviet Soil Science (1971) 673
- IR-Spektroskopie
- 15) Hall K.J., Lee G.F.
Molecular size and spectral characterization
of organic matter in a meromictic lake
Water Research 8 (1974) 239
- 16) Juo A.S.R., Barber S.A.
Reaction of strontium with humic acid
Soil Science 106 (1969) 89
- 17) Khan S.U.
Distribution and characteristics of organic matter
Soil Science 112 (1971) 401

- 18) Kleist H., Mücke D.
Optische Untersuchungen an Huminsäure
Albrecht Thaer Archiv 10 (1966) 471
- 19) Salfeld J.Chr.
Fraktionierung eines Huminstoffpräparats
mit wasserhaltigen Lösungsmittel
Landbauforschung Völkenrode 14 (1964) 131
- 20) Scholz H.
Die adsorptionschromatographische Auftrennung
von Huminsäure
Z. Pflanzenernähr. Düng. u. Bodenkunde 84 (1959) 159
- 21) Schnitzer M., Shearer D.A., Wright J.R.
A study in infrared of high-molecular weight org.
matter extracted by various reagents from a
Podzolic-B-horizon
Soil Science 87 (1959) 252
- 22) Schnitzer M., Skinner S.I.M.
Organo-metallic interaction in soil 4
Soil Science 99 (1965) 274
- 23) Wiesemüller W.
Untersuchungen über die Fraktionierung
der organischen Bodensubstanz
Albrecht Thaer Archiv 9 (1965) 419
- 24) Weitkamp H.
IR-Spektroskopie
Methodicum Chemicum Bd. 1/1 274
Georg Thieme Verlag 1973

Molekulargewichtsbestimmungen

- 25) Flaig W., Beutelspacher H.
Investigations of humic acids with the analytical ultracentrifuge
Isotopes and radiation in soil organic matter studies
IAEA Wien (1968)
- 26) Scheffer F., Ziechmann W., Schlüter H.
Über Huminsäuren aus Polyoxybenzolen 4.Mitteilung
Z. Pflanzenernähr. Düng. u. Bodenkunde 84 (1959) 32
- 27) Schlüter H.
Über Sedimentationsmessungen an Huminsäuren
Z. Pflanzenernähr. Düng. u. Bodenk. 84 (1959) 169
- 28) Schnitzer M., Desjardins J.G.
Molecular and equivalent weights of organic matter of a Podzol
Soil Science Society Proceedings (1962) 362
- 29) Wood J.C. et al
Studies in humic acid chemistry I : molecular weights of humic acids in sulpholane
Fuel 40 (1961) 193

Stabilitätskonstanten

- 30) Ardakani M.S., Stevenson F.J.
A modified ion exchange technique for the determination of stability constants of metal-soil organic matter complexes
Soil Science Society of American Proceedings 36 (1972) 884
- 31) Clark J.S., Turner R.C.
An examination of resin exchange method for the determination of stability constants of metal-soil organic matter complexes
Soil Science 107 (1969) 8

- 32) Dijk H. van
Colloid chemical properties of humic matter
Soil Biochemistry 2 (1971) 16
- 33) Eberle S.H.
Komplexverbindungen der Actiniden mit org. Liganden
KFK 1136 (1970)
- 34) Elgala A.M., El-Damaty A.H. and Abdel-Latif I.
Stability constants of complexes of humic and fulvic
acids isolated from organic-enriched Egyptian soils
with Fe, Mn and Zn cations
Z. Pflanzenernähr. Düng. u. Bodenk. 3 (1976) 239
- 35) Gamble D.S., Schnitzer M., Hoffman I.
Cu-fulvic acid chelation equilibrium in 0,1 m KCl at 25°C
Canadian J. of Chemistry 48 (1970) 3197
- 36) Mantoura R.F.C., Genin R.
The use of gel filtration in the study of metal
binding by humic acids and related compounds
Analytica Chimica Acta 78 (1975) 201
- 37) Randhawa N.S., Broadbent F.E.
Soil organic matter-metal complexes: 5 reactions
of Zn with model compounds and humic acid
Soil Science 99 (1965) 295
- 38) Randhawa N.S., Broadbent F.E.
Soil organic matter-metal complexes: 6 stability
constants of Zn-humic acid complexes at different
pH-values
Soil Science 99 (1965) 362
- 39) Schnitzer M., Skinner S.I.M.
Organo-metallic interactions in soils: 1 reactions
between a number of metal ions and organic
matter of an Podzol-B_h-horizon
Soil Science 96 (1963) 86

- 40) Schnitzer M., Skinner S.I.M.
Organo-metallic interactions in soils: 5 stability
constants of Cu, Fe and Zn-fulvic acid complexes
Soil Science 102 (1966) 361
- 41) Schnitzer m. Skinner S.I.M.
Organo-metallic interactions in soils: 7 stability
constants of Pb, Ni, Mn, Co, Cu and Mg-fulvic
acid complexes
Soil Science 103 (1967) 247
- 42) Schnitzer M., Hansen E.M.
Organo-metallic interactions in soils: 8 an evaluation
of methods for determination of stability constants
of metal-fulvic acid complexes
Soil Science 109 (1970) 333
- 43) Cheam Venhuot
Chelation study of copper-II : fulvic acid system
Can. J. Soil Science 53 (1973) 377
- 44) Eberle S.H.
Extraktion von Huminsäure aus Wasser
durch Trioctylamin
KFK 1731 (1973)
- 45) Milyukova M.S., Gusev N.I. et al
Analytical chemistry of Plutonium
Israel Program for Scientific Translations 1967
- 46) Sameh A.Ali
Die Chelatbildung der dreiwertigen Transplutonium-
elemente mit Nitriloessigsäure und ihren Derivat
KFK 580 (1967)

- 47) Transuranium Nuclides in the Environment
Proceedings of a Symposium San Francisco Nov. 1975
IAEA Wien 1976 STI/PUB/410
- 48) Verloo M. Cottenie A.
Stability and behaviour of complexes of Cu, Zn, Fe,
Mn and Pb with humic substances of soils
Pedologie 22 (1972) 174
- 49) Cheshire M.V. et al
Humic acid II: structure of humic acids
Tetrahedron 23 (1967) 1669
- 50) Felbeck G.T. jr.
Structural hypotheses of soil humic acids
Soil Science 111 (1971) 42
- 51) Flaig W.
Organic compounds in soil
Soil Science 111 (1971) 19
- 52) Gamble D.S.
Titration curves of fulvic acid: the analytical
chemistry of a weak acid polyelectrolyte
Can. J. of Chemistry 48 (1970) 2662
- 53) Scharpenseel N.W., Krauß R.
Aminosäureuntersuchung an verschiedenen org. Sedi-
menten, besonders Grau- und Braunhuminsäure-
fraktionen verschiedener Bodentypen
Z. Pflanzenernähr. Düng. u. Bodenk. 96 (1961) 11

- 54) Katchalski A., Spitnik P.
J. Polymer Science 2 (1947) 432
- 55) Himes F.L., Barber S.A.
Chelating ability of soil organic matter
Soil Science Soc. (1957) 368
- 56) Eberle S.H., Hodenberg S.v., Hoyer O.
Priv. Mitteilung
- 57) Miller M.H., Ohlrogge A.J.
Water soluble chelating agents in organic materials
Soil Science Soc. Proc. (1958) 225
- 58) Rochus W.
Die Gewinnung der Fulvosäuren aus ihren verdünnten
Lösungen
Biologie du soil (1969) 26
- 59) Packham R.F.
Studies of organic colour in natural waters
Proc. Soc. Water treatment and Chem. 13 (1864) 156
- 60) Bohnsack G.
Eine Bestimmungsmethode für Huminsäure
Mitt. Ver. Grosskesselbes. 73 (1961) 276
- 61) Baily N.T., Lawson G.J.
Chemical constitution of coal X - The acid
equivalents of some humic acids
Fuel 44 (1963) 63
- 62) Shapiro J.
Chemical and biological studies on the yellow
organic acids of lake waters
Limnology Oceanography 2 (1957) 161

- 63) Shapiro J.
Effects of yellow organic acids on iron and other
metals in water
J. Am. Water Workers Associations 56 (1964)
- 64) Coleman N.T., et al
Formation Constants for Cu(II)-peat complexes
Science 123 (1956) 330
- 65) Black A.P., Christman R.F.
Chemical characteristics of fulvic acids
J. AWWA 95 (1963) 897
- 66) Midwood R.B., Felbeck G.T.
Analyses of yellow organic matter from fresh water
J. AWWA 60 (1968) 357
- 67) Miller M.H., Newell J. Stannard
Environmental toxicity of aquatic radionuclides
Ann. Arba Science (1976) 73
- 68) Welte E.
Neuere Ergebnisse der Humusforschung
Angew. Chemie 5 (1955) 153
- 69) Wagner I., Hoyer O.
Die Bestimmung von Huminsäure und Ligninsulfon-
säure in Wasser mittels UV-Spektroskopie
Vom Wasser 45 (1975)
- 70) Mainka et al
Bestimmung von Uran in Mineralen durch instrumentelle
Neutronenaktivierungsanalyse und Spektralphotometrie
Zwei voneinander unabhängige Methoden
KFK 2458 (1977)