

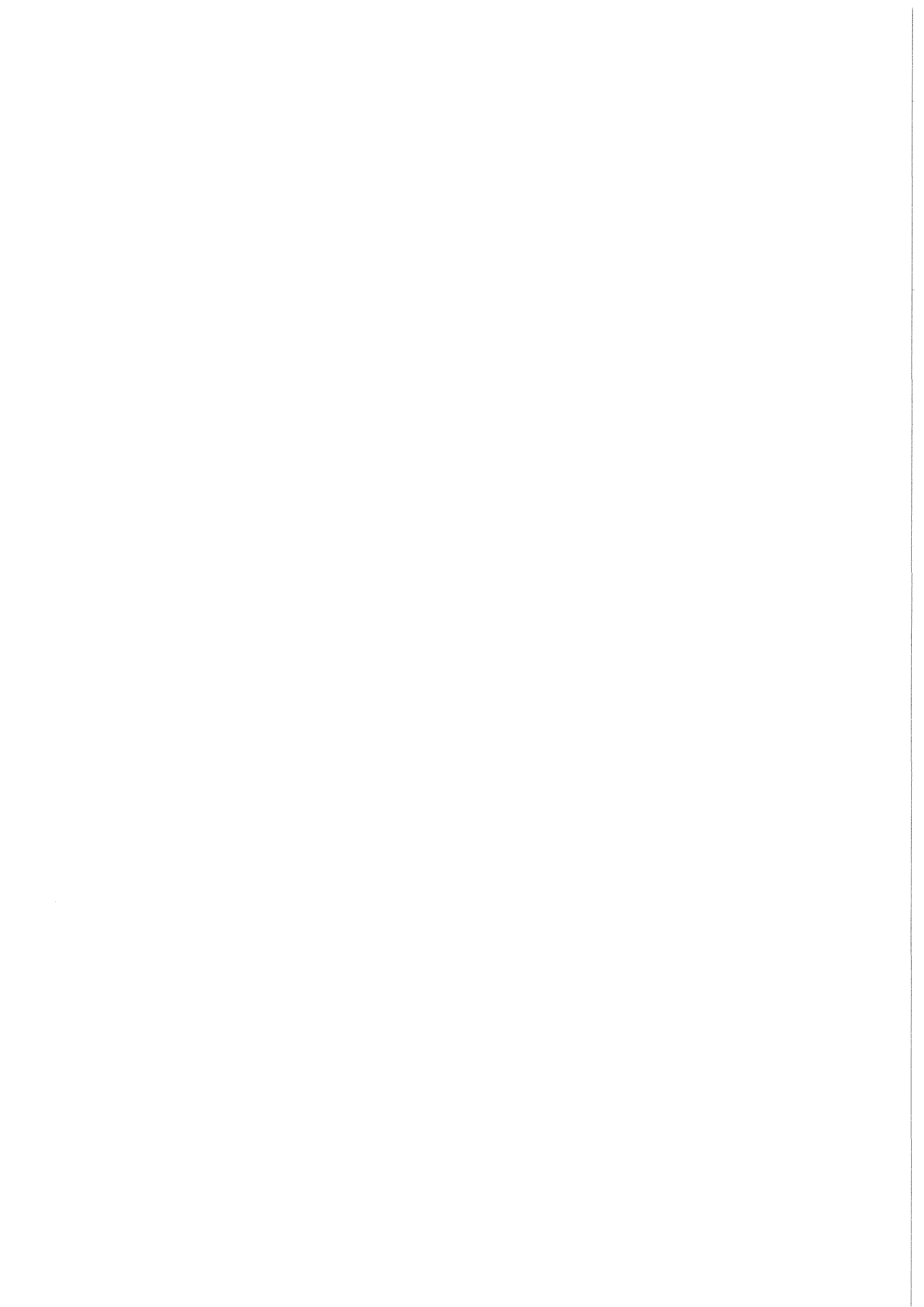


KfK 3611
Dezember 1983

Untersuchung der Säuredissoziation von hochmolekularen Gewässersinhaltsstoffen

R. Ackermann
Institut für Radiochemie

Kernforschungszentrum Karlsruhe



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie

KfK 3611

Untersuchung der Säuredissoziation von
hochmolekularen Gewässerinhaltsstoffen *

R. Ackermann

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

* von der Fakultät für Chemie der Universität (TH) Karlsruhe
genehmigte Dissertation

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

Kurzfassung

Hochmolekulare Huminsäuren wurden aus Moorwasser und aus Rheinwasser isoliert. Die chemische Struktur und das Säureverhalten der Huminsäuren und einer Ligninsulfonsäure wurden untersucht. Derivatisierungsversuche erbrachten, daß in Huminsäuren Hydroxy- und Carboxylgruppen und in Ligninsulfonsäure neben Sulfonsäuren auch phenolische Hydroxygruppen vorliegen.

Über elektronenmikroskopische Aufnahmen von Huminsäuren konnten Faserstrukturen (\emptyset :0.1 μ m, Länge: 100 μ m) identifiziert werden. Die Dissoziationskonstanten wurden aus Titrationskurven berechnet. Humin- und Ligninsulfonsäuren können als mehrbasige Säuren (H_nX) beschrieben werden.

Huminsäure (Moor) : H_4X pK 2.6 - 9.6

Huminsäure (Rhein): H_4X pK 2.5 - 8.2

Ligninsulfonsäure : H_2X pK 2.8 ; 9.9

Eine gleich gute Beschreibung des Säureverhaltens liefert das Modell isolierter einbasiger Säuregruppen.

Huminsäure (Moor) : pK_1 3.0 pK_5 10.2

Huminsäure (Rhein): pK_1 3.0 pK_5 9.6

Ligninsulfonsäure : pK_1 2.4 pK_5 10.6

Eine Mischung organischer Säuren mit bekannten Dissoziationskonstanten diente zur Simulation einer Titrationskurve einer Huminsäure. Die Abhängigkeit der Dissoziationskonstanten der Huminsäuren von der Temperatur und der Ionenstärke ist bekannten organischen Säuren (z.B. Zitronensäure) ähnlich.

Investigations on the dissociation
of high molecular organic compounds
in natural water

Abstract

Macromolecular humic acid from water of the Hohlohsee in the Northern Black Forest and of the river Rhine were isolated. The chemical structure and the ionisation of these humic acids and of lignosulfonic acid were investigated. Chemical procedures used for the blocking of the function groups and IR-spectra showed that hydroxy- and carboxy-groups are present in humic acid and sulfonic- and phenolic-groups in lignosulfonic acid.

SEM micrographs identified fibre-structures (\varnothing :0.1 μ m, length: 100 μ m) in humic acid.

The determination of dissociation constants from potentiometric titration curves was done using a nonlinear regression program .

Humic and lignosulfonic acid can be described as a multibasic acid (H_nX).

Humic acid (Hohlohsee): H_4X pK_a 2.6 - 9.6

Humic acid (Rhine) : H_4X pK_a 2.5 - 8.2

Lignosulfonic acid : H_2X pK_a 2.8 ; 9.9

On the other side the ionisation can also be described as a model of isolated monobasic acid groups.

Humic acid (Hohlohsee): pK_1 3.0 pK_5 10.2

Humic acid (Rhine) : pK_1 3.0 pK_5 9.6

Lignosulfonic acid : pK_1 2.4 pK_5 10.6

A mixture of organic acids with well known dissociation constants was used to simulate a titration curve of humic acid. The dependence of the dissociation constants of humic acid on temperature and ionic strength is similar to organic acids as citric acid.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	
Abkürzungen	
Formelzeichen	
1. Einleitung	1
1.1 Aufgabenstellung	2
1.2 Theorie der Dissoziation von hochmolekularen schwachen Säuren	3
1.3 Über Definition und Dissoziation von Huminsäure	7
1.4 Bisherige Kenntnis der Dissoziation von Ligninsulfonsäure	10
2. Isolierung und Untersuchung der Gewässer-Säuren	11
2.1 Überblick der Aufarbeitungsschritte	11
2.2 Methoden	12
2.2.1 Probennahme	12
2.2.2 Gefrieranreicherung	12
2.2.3 Extraktion mit ALAMIN/Chloroform	14
2.2.4 Kationenaustausch	15
2.2.5 Diafiltration	15
2.2.6 Gefriertrocknung	18
2.2.7 DOC-, UV- und IR-Messungen	18
2.3 Verhalten der organischen Substanzen eines Moorwassers bei der Gefrieranreicherung	20
2.4 Struktur und Elementaranalysen der hochmolekularen Fraktionen	22
2.5 Derivatisierung von Ligninsulfonsäure und Huminsäure	32
3. Untersuchung des Dissoziationsverhaltens von Gewässer-Säuren	42
3.1 Experimentelles	42
3.1.1 Aufbau der Titrationsapparatur	42
3.1.2 Eichung der Elektrode	44
3.1.3 Bestimmung des Ionenproduktes des Wassers (pK_w)	45
3.2 Untersuchung von Moor-Huminsäure	47
3.2.1 Titrationskurven	47

3.2.2	Beschreibung der Titrationskurve von Moor-Huminsäure mit dem Dissoziationsmodell von KATCHALSKI und SPITNIK	50
3.2.3	Berechnung der Titration einer Moor-Huminsäure mit dem Modell einer mehrbasigen Säure	52
3.2.4	Dissoziationsmodell für einbasige schwache Säuren angewandt auf Gewässer-Säuren	57
3.2.5	Diskussion der vorgestellten Dissoziationsmodelle	60
3.3.	Berechnung der Dissoziationskonstanten von Ligninsulfonsäure und Rhein-Säure	62
3.4	Modellsubstanzen zur Simulierung einer Titrationskurve von Rhein-Säure	69
3.5	Säureverhalten einiger Derivate von Gewässer-Säuren	73
3.6	Abhängigkeit der Dissoziationskonstanten einer Moor-Huminsäure von der Ionenstärke und der Temperatur	78
4.	Anhang	
4.1	Tabellen	
4.2	APL-Programme	
5.	Literatur	

Abkürzungen

HSKA	:	hochmolekulare Säure eines Hochmoors (Moor-Huminsäure)
RSKA	:	„ „ des Rheinwassers (Rhein-Säure)
LSKA	:	„ „ der Ligninsulfonsäure
HSKAAC	:	acetylierte Moor-Huminsäure
LSKAAC	:	„ Ligninsulfonsäure
HSKAMC	:	mit CH ₃ OH/HCL methylierte Moor-Huminsäure
LSKAMC	:	„ Ligninsulfonsäure
HSKAD	:	mit Diazomethan umgesetzte Moor-Huminsäure
LSKAD	:	„ Ligninsulfonsäure
HUMIN	:	hochmolekulare org. Substanz eines Hochmoors (MM>1000)

Formelzeichen

DOC	gelöster organischer Kohlenstoff (mgC/l)
ABS	spektraler Absorptionskoeffizient (m ⁻¹)
ABS/DOC	bezogener spektraler Absorpt.-koeff. (l/mgC·m)

[H ⁺]	Wasserstoffionenkonzentration
[B ⁺]	Konzentration des Metallkations
[OH ⁻]	Konz. des Hydroxidions
[X ⁻]	Konz. des Säureanions
[XT]	Gesamtkonz. der Säure
[HX]	Konz. der undissoziierten Säure
K _w	Ionenprodukt des Wassers
K _i	Dissoziationskonstante der i-ten Säuregruppe
	Aktivitätskoeff.
A, B	temp.abh. Konstanten
\bar{a}	interionischer Abstand
I	Ionenstärke
SR	Stoffmenge an Base
SX	Stoffmenge an Säure
V	Volumen des Titrationsansatzes
M, N	Exponenten nach KATCHALSKI und SPITNIK
c	Proportionalitätsfaktor
Φ	elektrostatisches Oberflächenpotential

1. Einleitung

Huminsäure und Ligninsulfonsäure sind die mengenmäßig bedeutendsten organische Inhaltsstoffe natürlicher Gewässer, weswegen ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften eine besondere Bedeutung zukommt.

In diesem Zusammenhang sei auf den Einfluß von organischen Substanzen auf die Korrosion von Wasserleitungen /1/ und auf die Entstehung von toxischen Chlorkohlenwasserstoffen in der Chlorungsstufe bei der Trinkwasseraufbereitung /2/ verwiesen. Ferner ist bekannt, daß Huminsäure wie auch Ligninsulfonsäure Metalle wie Blei, Zink und Nickel aus schwerlöslichen Bodenkörpern remobilisieren /3/.

Während die Struktur von Ligninsulfonsäure weitgehend bekannt ist /4/, gilt die Frage nach dem Aufbau der Huminsäure als noch unbeantwortet. Huminsäuren, die den Hauptteil der Huminstoffe ausmachen, sind keine definierte Verbindungen. Ihre Identifikation basiert auf dem klassischen Abtrennschema für "Boden-Huminsäure", wonach Huminsäure laugenlöslich und Mineralsäureunlöslich ist. Diese Kriterien genügen wohl kaum eine chemische Substanz zu definieren, geschweige denn Rückschlüsse auf strukturelle und physiko-chemische Eigenschaften zu machen. Geringfügige Änderungen der Isoliermethoden bewirken oft, daß das Produkt signifikant andere Eigenschaften aufweist /5/.

Es sind also chemische und physikalische Methoden gefordert, die in der Lage sind, Huminsäuren quantitativ zu erfassen und ihre ionischen Eigenschaften zu erkunden.

1.1 Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit war es, die aciden Eigenschaften der hochmolekularen organischen Inhaltsstoffe in Oberflächengewässer aufzuklären, und somit eine Grundlage für das Verständnis ihrer Auswirkungen im Gewässer, bei der Aufbereitung von Trinkwasser und im Rohrnetz der Wasserversorgung zu schaffen.

Im besonderen sollte ein Dissoziationsmodell aufgestellt werden, das die Berechnung von Titrationskurven bzw. des Ionisationsgrades als Funktion des pH und der Temperatur ermöglicht.

In Verfolgung dieser Zielsetzung wurden sowohl "reine" Huminsäure und Ligninsulfonsäure, wie auch das im Rheinwasser vorliegende Gemisch hochmolekularer organischer Säuren untersucht.

Zur Vereinfachung des Textes werden folgende Bezeichnungen verwendet:

Moor-Huminsäure:

eine aus Wasser des Hohlohsees gewonnene hochmolekulare organische Säure

Ligninsulfonsäure:

hochmolekulare Fraktion des Produktes der Firma ROTH/Khe.

Klärwerk-Huminsäure:

eine aus Wasser eines Klärwerkablaufes gewonnene hochmolekulare organische Säure

Rhein-Säure:

eine aus Rheinwasser gewonnene hochmolekulare organische Säure

Gewässer-Säure:

Sammelbegriff für die genannten Säuren

1.2 Theorie der Dissoziation von hochmolekularen schwachen Säuren

Für die Berechnung von Dissoziationskonstanten aus Titrationskurven bilden folgende Gleichungen die Grundlage:

- Elektroneutralität



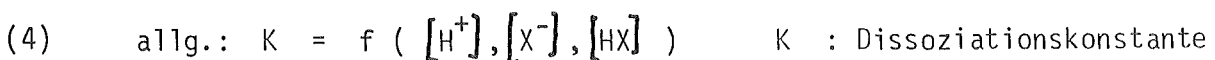
- Massenerhaltung



- Ionenprodukt des Wassers



- Massenwirkungsgesetz



Es sei darauf hingewiesen, daß in das Massenwirkungsgesetz genau genommen nicht die Konzentrationen, sondern die Aktivitäten der Reaktionsteilnehmer eingesetzt werden müssen. Die Aktivität einer gelösten Substanz erhält man über die Multiplikation ihrer Konzentration mit dem entsprechend definierten Aktivitätskoeffizienten, der aus der DEBYE-HÜCKEL-Gleichung (Gleichung 5) berechnet werden kann. Nur in sehr verdünnten Lösungen ($\ll 0.001 \text{ Mol/l}$)

sind Aktivität und Konzentration nahezu identisch und somit der Aktivitätskoeffizient praktisch 1.

$$(5) \quad \log \gamma = \frac{A \cdot Z^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot \overset{0}{a} \cdot \sqrt{I}}$$

γ : Aktivitätskoeff.
 A, B : temp.abh. Konstanten
 $\overset{0}{a}$: interionischer Abstand
 I : Ionenstärke

Für die Umrechnung von Stoffkonzentrationen in Stoffmengen gilt:

$$(6) \quad [B^+] = \frac{SR}{V}$$

SR : Stoffmenge an Base
 V : Volumen des Titr.ansatzes
 SX : Stoffmenge an Säure

$$(7) \quad [XT] = \frac{SX}{V}$$

Durch Verknüpfung der Gleichungen 1 - 4 mit 6 und 7 erhält man die Gleichung für die Titration einer einbasigen schwachen Säure mit einer Base, welche den Zusammenhang der zugesetzten Stoffmenge an Base mit der gemessenen Wasserstoffkonzentration angibt:

$$(8) \quad SR = \frac{SX \cdot K}{[H^+] + K} + V \cdot \left(\frac{K_w}{[H^+]} - [H^+] \right)$$

Diese Gleichung wurde von KATCHLSKI und SPITNIK /6/ für Polymersäuren mit äquidistanten Säuregruppen wie folgt erweitert:

$$(9) \quad SR = \frac{SX \cdot K^m}{[H^+]^m + K^m} + V \cdot \left(\frac{K_w}{[H^+]} - [H^+] \right)$$

Der Exponent m ist, wie KATCHALSKI und SPITNIK feststellten, von der molaren Masse bzw. von der Verteilung der molaren Massen des Polymers abhängig.

Die Berechnung von Dissoziationskonstanten aus Titrationskurven setzt die Kenntnis des Äquivalenzpunktes voraus. Bei Polymersäuren kann oft aus dem Verlauf der Titrationskurve kein Wendepunkt erkannt werden. Es müssen deshalb für diesen Fall die Größen SX , K und m aus Gleichung 9 simultan bestimmt werden.

Eine weitergehende Betrachtung des Dissoziationsverhaltens von Polymersäuren berücksichtigt, daß das Polymermolekül im dissoziierten Zustand stark geladen ist und diese Ladungen einen erheblichen Beitrag zum chemischen Potential der Protonen liefert. Der elektrostatische Beitrag ist abhängig von der Struktur und der molaren Masse des Polymers und findet in einer modifizierten Form des KATCHALSKI-SPITNIK-Ansatzes Berücksichtigung /7,8,9/:

$$(10) \quad SR = \frac{SX \cdot K \cdot e^{c\Phi}}{[H^+] + K \cdot e^{c\Phi}} + V \cdot \left(\frac{K_w}{[H^+]} - [H^+] \right) \quad \begin{array}{l} \Phi : \text{elektrostat. Potential} \\ c : \text{Proportionalfaktor} \end{array}$$

Diese Beschreibung von Polymeren ist dann nicht ausreichend, wenn sich verschiedenartige Säuregruppen am Molekül befinden. Es muß deshalb für jede Säuregruppe die individuelle Dissoziationskonstante berechnet werden. Diese Forderung erfüllt der Ansatz von ROSSOTTI /10/:

$$(11) \quad SR = \sum_{i=1}^n \frac{SX_i \cdot K_i \cdot e^{c\Phi}}{[H^+] + K_i \cdot e^{c\Phi}} + V \cdot \left(\frac{K_w}{[H^+]} - [H^+] \right)$$

Doch tauchen hier Probleme bei der Berechnung des elektrostatischen Potentials auf, denn diese Größe ist meßtechnisch nicht direkt zugänglich.

EBERLE und FEUERSTEIN /11/ haben gezeigt, daß dieser Ansatz auch in seinem vereinfachten Ausdruck (Gleichung 12) zur Berechnung der Dissoziationskonstanten von Polymersäuren angewandt werden kann. Voraussetzung ist hierbei die Annahme von chemisch isolierten Säuregruppen.

$$(12) \quad SR = \sum_{i=1}^n \frac{SX_i \cdot K_i}{[H^+] + K_i} + v \cdot \left(\frac{K_W}{[H^+]} - [H^+] \right)$$

1.3 Über die Definition und Dissoziation von Huminsäure

- Definition

Nach dem klassischen Abtrennschema der Bodenkunde ist Huminsäure die laugenextrahierbare und mit Säure fällbare organische Substanz des Bodens. Der säurelösliche Anteil wird Fulvosäure genannt. Aus Huminsäure kann durch Extraktion mit Alkohol Hymatomelansäure gewonnen werden. Doch die Unterscheidung aufgrund der Löslichkeit wird zunehmend als unbefriedigend empfunden. So sind Huminsäuren aus Böden hinsichtlich ihrer elementaren Zusammensetzung wohl ähnlich, können sich aber verschieden verhalten /12/. Noch größere Unterschiede gibt es bei Huminsäuren aus Braunkohlen und Gewässer. Auch ist bekannt /13/, daß durch oxydative und enzymatische Prozesse Huminsäure in Fulvosäure und umgekehrt verändert wird. In dieser Arbeit wird deshalb keine Unterscheidung der verschiedenen "Fraktionen" gemacht, sondern alle werden gemeinsam als Huminsäure bezeichnet. Die Herkunft der Huminsäure wird besonders hervorgehoben; z.B. wird Huminsäure aus einem Moorgewässer Moor-Huminsäure genannt.

- Dissoziation

Huminsäure hat kein einheitliches Molekulargewicht /12,13,14,15/. Man kann also ihre Konzentration nicht in Mol/l angeben. Dagegen ist ihre "Basenkapazität" bzw. die "Äquivalentkonzentration" einwandfrei definiert. Sie kann aus potentio- /11,16,17/, kondukto- /18,19/ und kalorimetrischen /20,21/ Messungen gewonnen werden.

Auch finden Methoden der Umsetzung von Huminsäure mit Calciumacetat und Bariumhydroxid zur Bestimmung von Carboxyl- bzw. Hydroxylgruppen Anwendung /12,20,22/. Diese funktionellen Gruppen sollen den überwiegenden Beitrag zur Basekapazität stellen. Im folgenden wird ein Vergleich der Basekapazitäten von Huminsäuren verschiedener Herkunft und aus verschiedenen Isolierverfahren angestellt.

In Tabelle 1 sind laugenextrahierte und säuregefällte Huminsäuren verschiedener Herkunft aufgeführt. Es ist ersichtlich, daß die Basekapazität nicht in erkennbaren Maße mit der Herkunft der Huminsäure in Beziehung steht.

TABELLE 1 : Basekapazität von Huminsäuren verschiedener Herkunft

Herkunftsort	Basekapazität:(mÄqui/gSäure)	Literatur
aus Braunkohlen	4.2 - 7.3	/12,23,24/
aus Böden	1.5 - 14.2	/13,20,22,24,25,26,27/
aus Gewässer	3.0 - 13.0	/11,15,20,21/

Huminsäuren, die nach verschiedenen Methoden gewonnen wurden, sind in Tabelle 2 dargestellt.

TABELLE 2 : Basekapazität von Huminsäuren aus verschiedenen Isolierverfahren

Isoliermethode	Basenkapazität(mÄqui/gSäure)	Literatur
NaOH / HCl	1.5 - 14.2	/12,13,20,24,25,27,28/
Alkoholextrakt	2.3 - 5.9	/5,29/
ALAMIN-Verf.	5.1 - 9.7	/5,11, 8, 9/
Natriumcarbonat	2.9 - 3.5	/26,27/
Anionenaustausch	5.1 - 10.4	/5, 9/
Pyrophosphat	2.2 - 6.1	/27,30,31/
Äthylacetat	4.4	/32/

Es zeigt sich, daß je nach Isoliermethode Präparate mit unterschiedlichen Äquivalentgewichten erhalten werden. Eine genauere Charakterisierung von Huminsäuren kann über die Berechnung der Dissoziationskonstante(n) gemacht werden.

In Tabelle 3 sind die Berechnungen nach verschiedenen Dissoziationsmodellen aufgeführt. Der Vergleich zeigt, daß Huminsäuren sowohl starksaure Gruppen ($pK < 5$), als auch schwachsaure Gruppen ($pK = 9 - 10$) besitzen. Diese Eigenschaft ist unabhängig von der Herkunft und von dem Isolierverfahren der Huminsäuren. Somit bildet die Dissoziationskonstante einen brauchbaren Parameter zur Identifikation als "Huminsäure".

TABELLE 3 : Dissoziationskonstante(n) von Huminsäuren nach verschiedenen Modellen

Dissoziationsmodell	pK_1	pK_2	pK_3	pK_4	pK_5
einbasige Säure /33,34/	3.5				
zweibasige Säure /16,21,34,35,36,37,38/	2.5-4.0	4.1-9.0			
dreibasige Säure /22/	2.8-3.4	4.9-5.1	9.4-9.7		
KATCHALSKI /58,59,30/	3.7-4.5				
EBERLE /5,11,59/	2.4-3.8	4.2-5.1	5.3-6.7	6.4-8.9	8.2-11.2

1.4 Bisherige Kenntnis der Dissoziation von Ligninsulfonsäure

Nur sehr wenig Autoren haben sich bislang mit den Säureeigenschaften von Ligninsulfonsäure beschäftigt, obwohl sie z.B. im Rhein bis zu 20% des DOC ausmachen /1/. Allgemein gültig ist, daß alle Gewässer, an denen Zellstoffindustrie angesiedelt ist, mehr oder weniger mit Ligninsulfonsäure belastet sind.

Die chemische Struktur ist dagegen weitgehend bekannt /39/. Einzelne Phenylpropanreste mit Hydroxyl- und Sulfonsäuregruppen sind über Ätherbrücken verknüpft und bauen Moleküle mit molaren Massen bis über 100 000 auf /4/. Die Anzahl der Sulfonsäuregruppen hängt vom Sulfonyierungsgrad der Ligninsulfonsäure ab /18/.

Bislang wurden Basenkapazitäten um 3 mÄqui/gSäure gemessen /40/; ferner wurde eine Dissoziationskonstante um $pK=9$ angegeben /18/.

2. Isolierung und Untersuchung der Gewässer-Säuren

2.1 Überblick der Aufarbeitungsschritte

Das Aufarbeitungsschema setzt sich aus einzelnen Aufarbeitungsschritten nach SHAPIRO /41/ (Gefrieranreicherung) und EBERLE /46,50/ (ALAMIN-Extraktion, Diafiltration) zusammen und wurde in einzelnen Punkten (Batch-Extraktion, Kationentausch) modifiziert.

In Abbildung 1 ist ein Überblick der Aufarbeitungsschritte zur Gewinnung hochmolekularer Gewässer-Säuren dargestellt.

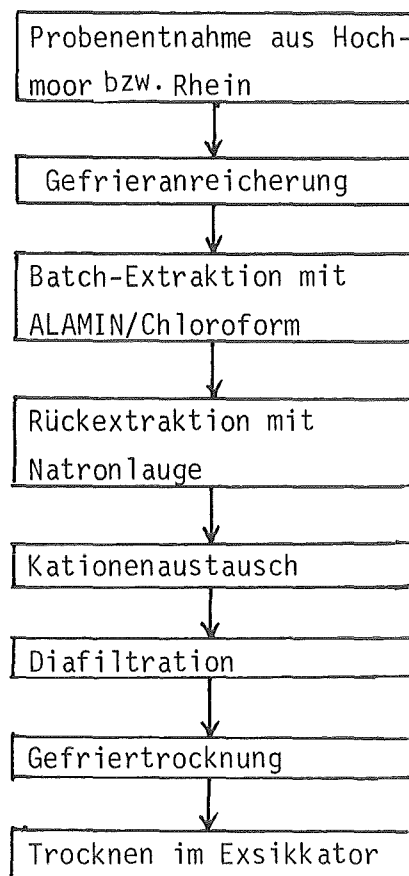


ABBILDUNG 1: Aufarbeitungsschema für Gewässer-Säuren

2.2 Methoden

2.2.1 Probennahme

Die Wasserproben wurden im Herbst und Frühjahr 1980 aus dem Hohlohsee (Kaltenbronn/Nordschwarzwald) und im Herbst 1980 und Frühjahr 1981 aus dem Rhein (Leopoldshafen bei Karlsruhe) entnommen. Das Rheinwasser wurde auf pH = 4.5 angesäuert und möglichst schnell aufgearbeitet.

2.2.2 Gefrieranreicherung

Das von SHAPIRO /41/ entwickelte Verfahren zur Aufkonzentrierung von organischen Substanzen in wäßrigen Lösungen beruht im Ausfrieren von Wasserkristallen, wobei die echt gelösten Substanzen weitgehend in der wäßrigen Phase (Konzentrat) bleiben. Das gebildete Eis enthält stets Spuren der gelösten Stoffe, wofür z.B. Lösungseinschlüsse in der sich bildenden Eismatrix verantwortlich sein können.

Untersuchungen von BAKER /42,43,44,45/ haben ergeben, daß molare Masse und Dissoziationskonstanten von organischen Substanzen (z.B. Phenole und Fettsäuren) keinen Einfluß auf die Verteilung des organischen Materials zwischen Konzentrat und Eis haben, somit also keine Fraktionierung der Substanzen eintritt. Mit steigender Ionenstärke (Salzgehalt) soll die Ausbeute an organischem Material ebenso abnehmen wie mit steigendem pH-Wert der Lösung.

Die für die Aufkonzentrierung betriebene Gefrieranreicherungsanlage bestand aus einem 200 l fassenden zylindrischen Edelstahlbehälter mit Rührer und Kryostaten (Abbildung 2).

Die Wasserproben wurden zentrifugiert (SHARPLESS Zentifuge 25 000 U/min) und das Zentifugat anschließend membranfiltriert (0.45 µm). Die Temperatur wurde auf -8°C eingestellt. Die Rührgeschwindigkeit war so geregelt, daß der Rührkegel gerade an die Rührflügel reichte. In etwa 5 Tagen konnte unter diesen Bedingungen 150 l Wasser auf 40 - 50 l aufkonzentriert werden.

Durch tiefere Temperaturen läßt sich die Ausfrierzeit wohl verringern, jedoch besteht die Gefahr, daß der ganze Ansatz durchgefriert; ferner steigt der Gehalt des Eises an "gelösten" Substanzen.

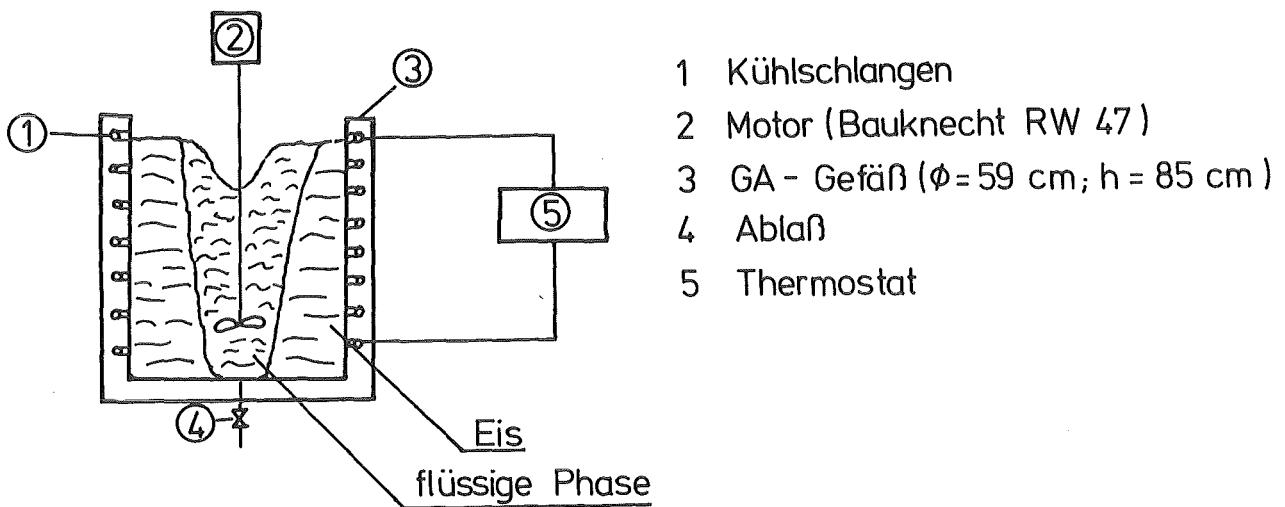


ABBILDUNG 2: Aufbau der Gefrieranreicherungsanlage (GA)

2.2.3 Extraktion mit ALAMIN/Chloroform

Das Verfahren wird von EBERLE /46/ und MARKUS /47/ angegeben. Triöktylamin, Markenname ALAMIN, ist eine schwache Base, deren Salze mit Huminsäuren, Ligninsulfonsäuren und vielen anderen organischen Säuren in Chloroform gut, in Wasser hingegen meist schlecht löslich sind. Zur Extraktion wird eine Lösung von ALAMIN in CHCl_3 mit dem organischen Säuren enthaltenden Wasser geschüttelt. Bei $\text{pH} = 3.5 - 4.5$ (mit Salzsäure eingestellt) geht die Huminsäure des Wassers mit bester Ausbeute /46/ in die ALAMIN/Chloroform-Phase über. Wird der organische Extrakt mit Natronlauge alkalisch gemacht ($\text{pH} = 11$), geht die Huminsäure wieder in die wäßrige Phase.

Das Verfahren ist im einzelnen in /46/ beschrieben, Extraktion und Rückextraktion erfolgten in einzelnen Ansätzen in Glasgefäßen. Als Extraktant diente eine 10%-ige Lösung von ALAMIN in Chloroform, die mit HCl wie folgt voräquilibriert war.

- Herstellung der ALAMIN/Chloroform-Phase

900 ml Chloroform(p.a.) und 100 ml ALAMIN werden in einem Scheidetrichter mit 1 l 0.1 m HCl kräftig gerührt. Anschließend trennt man beide Phase und behält die ALAMIN/Chloroform-Lösung zurück.

- Extraktion

Das Extraktionsgefäß (50 l) wird mit 48 l huminsäurehaltigem Wasser beschickt, mit Chloroform gesättigt, ALAMIN/Chloroform portionsweise (1l, 1l, 0.8l) zugesetzt und jeweils eine Stunde kräftig gerührt. Die organischen Extrakte werden über eine Glasfritte (G4) filtriert.

- Rückextraktion mit Natronlauge

Der huminsäurehaltigen organischen Phase wird portionsweise (200, 100, 100 ml) 1 m NaOH zugesetzt. Zur Entfernung der Chloroformreste im Natronlaugenrückextrakt wird am Rotationsverdampfer 1 Std. bei 30°C abgezogen (nicht zur Trockene eindampfen !)

2.2.4 Kationenaustausch

Der Kationenaustausch /48/ dient zur Entsalzung des gewonnenen Rückextraktes, besonders zur Entfernung von Natriumionen.

- Harz: DOWEX 50W X12 (50-100mesh), "H⁺"-Form

- Glassäulen (∅ 5 cm, Füllhöhe 30-40 cm, Tropfgeschw.: 1 Tr./sec)

Zur Vorbereitung und Regeneration des Austauschermaterials wird mit 1 m NaOH gespült, anschließend mit 4 m HCl in die "H⁺"-Form gebracht und mit bidest. Wasser neutral gewaschen.

Der Vorgang der Regeneration wurde mehrmals wiederholt. Dann erst wurde die salzhaltige Lösung auf den Austauscher gebracht. In der Regel konnte durch zwei Säulendurchgänge der Natronlaugenrückextrakt vollkommen in die glührückstandsfreie Form gebracht werden.

2.2.5 Diafiltration

Grundlagen und Gesetzmäßigkeiten für die Anwendung der Diafiltration zur Trennung der organischen Stoffe des Wassers sind in /49, 50,51/ beschrieben. Für die Versuche wurden Geräte und Membrane der Firma AMICON verwendet. Die Trenngrenzen der Membrane sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

TABELLE 4: Trenngrenzen der AMICON-Diafiltrationsmembrane

Bezeichnung	Trenngrenze (molare Masse)
UM2	1 000
UM10	10 000
PM30	30 000
XM50	50 000

- Einstufendiafiltration

Für die Einstufendiafiltration kamen AMICON-Zellen zum Einsatz, und zwar Modell 2000 (2 l Fassungsvermögen) mit separatem Rührgeschwindigkeitsregler (0-800 U/min) zur Aufkonzentrierung und Diafiltration großer Flüssigkeitsmengen und Modell 202 (0.2 l Fassungsvermögen) mit Magnetrührer MT2 für analytische Diafiltrationen. In beiden Fällen diente Modell RS20 (19.5 l Inhalt) als Reservoir. Einen schematischen Aufbau der Einstufendiafiltration zeigt Abbildung 3.

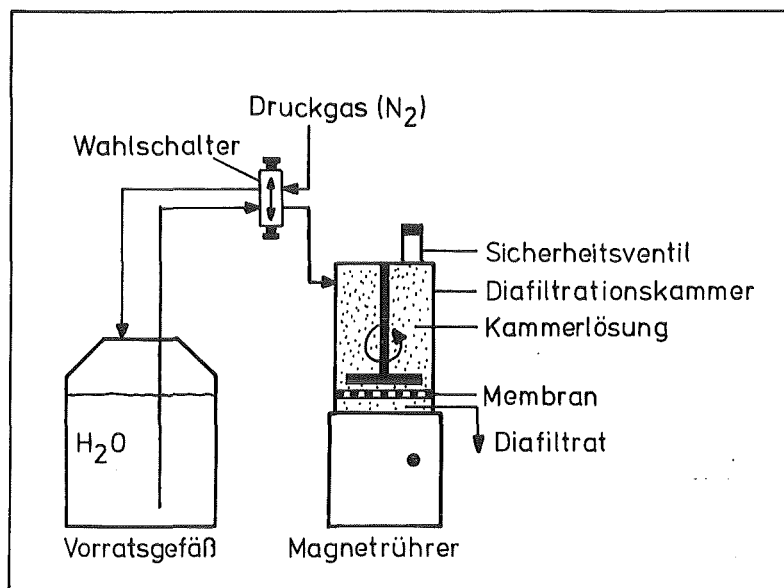


ABBILDUNG 3: Aufbau der Einstufendiafiltration

Das zu diafiltrierende Wasser wurde mit HCl auf pH = 1-2 angesäuert.

Beispiel:

8 l huminsäurehaltiges Konzentrat (DOC etwa 200 mgC/l) mit HCl ansäuern, in Zelle (AMICON 2000) unter einem Druck von 4-5 bar auf 1-1.5 l aufkonzentrieren, mit 20 l bidest. Wasser spülen, auf das gewünschte Volumen aufkonzentrieren und das Retentat der Diafiltrationskammer entnehmen

oder

100 cm³ Konzentrat in Zelle (AMICON 202) unter einem Druck von 4 bar mit 10 l bidest. Wasser spülen, und auf das gewünschte

Volumen aufkonzentrieren.

- Dreistufendiafiltration

Den schematischen Aufbau zeigt Abbildung 4. Die Zellen sind so geschaltet, daß parallel Druck gegeben, und in Reihe mit Flüssigkeit gespült werden kann.

Beispiel:

Kammer 1 (K1) wird mit Konzentrat gefüllt, K2 und K3 mit Wasser. Dann wird V1, V2, V3, und V4 so geschaltet, daß zuerst Druck (4 bar) auf K1, dann auf K2 und K3 gegeben werden kann. Anschließend werden die Wege B und C geschlossen, V3 und V4 auf Reihenbetrieb, V1 auf Flüssigkeitsbetrieb geschaltet und der Weg A für die Flüssigkeitszufuhr aus dem mit bidest. H₂O gefüllten Reservoir (4) freigegeben.

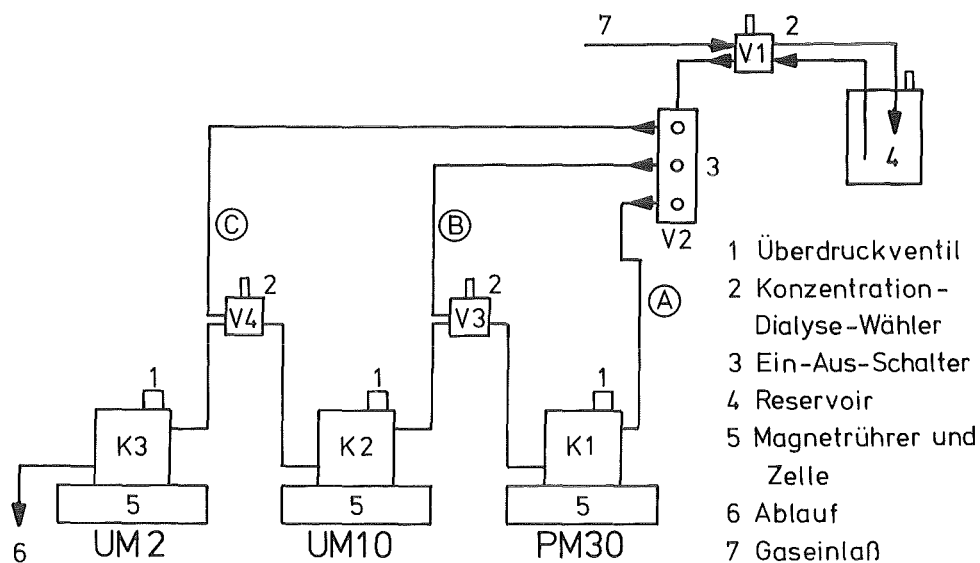


ABBILDUNG 4: Aufbau der Dreistufendiafiltration

2.2.6 Gefrier Trocknung

Die kationenausgetauschten und diafiltrierten Proben wurden bei -60°C in eine Eismatrix gebracht und bis zur völligen Eisfreiheit getrocknet, indem ein Hochvakuum angelegt wird.

Anschließend mehrtägiges Trocknen im Exsikkator über $\text{P}_2\text{O}_5/\text{NaOH}$ bei Ölpumpenvakuum (0.01 mbar).

Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß Huminsäuren in eine Form (Flocken) gebracht wird aus der sie leicht wieder in Wasser gelöst werden können. Eindampfen am Rotationsverdampfer ergibt Produkte, die nur schwer wieder in Lösung gebracht werden können.

2.2.7 DOC-, UV- und IR-Messungen

- DOC-Messung:

Filtration der Probe durch eine $0.45\ \mu\text{m}$ -Membran (gelöster organischer Kohlenstoff = DOC)

Meßgeräte: BECKMAN Total Carbon Analyser Model 915

Meßbereich 10 - 100 mgC/l

MAIHAK UNOR 4N IR-Gasanalyser nach Dr. Luft

Meßbereich 1 - 10 mgC/l

Kalibrierung mit Oxalsäurelösungen bekannten Kohlenstoffgehaltes; Angaben in mgC/l.

- UV-Messung

Filtration der Probe durch eine $0.45\ \mu\text{m}$ -Membran

Verdünnung der Probe mit Phosphatpuffer (pH = 6.88) im Verhältnis 1 : 5. pH der Meßlösung lag zwischen 6.5 und 7.

Meßgeräte: CARY 14 Recording Spektrophotometer

KONTRON UVIKON Spektrophotometer

Messung des spektralen Absorptionsmaßes bei 280 und 254 nm in Quarzküvetten (1 cm); Angabe in m^{-1}

- IR- Messung

Einwaage von etwa 1 mg Substanz auf 300 mg KBr (getrocknet)

Meßgerät: PERKIN ELMER Modell 283 IR-Spektrophotometer

Meßbereich: Wellenzahl 4000 - 600 cm^{-1}

2.3 Verhalten der organischen Substanzen eines Moorwassers bei der Gefrieranreicherung

Moorwasser, das bekanntlich mineralsalzzarm ist, wurde stufenweise einer Gefrieranreicherung unterworfen, wobei folgende Fraktionen entstanden:

Konzentrat 1. Stufe	: K
Eis der 1. Stufe	: E
Konzentrat des Konzentrates der 1. Stufe	: KK
Eis des Konzentrates der 1. Stufe	: KE
Konzentrat des Eises der 1. Stufe	: EK
Eis des Eises der 1. Stufe	: EE

Eine Bilanzierung sollte Aufschluß über den Verbleib der organischen Substanzen des Moorwassers geben. Hierzu wurden die einzelnen Fraktionen elementaranalytisch (Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff-, Schwefel- und Glührückstandsgehalt) gemessen und untereinander verglichen (Abbildung 5).

Die organischen Einschlüsse im Eis waren mit 26% an DOC höher als erwartet (nach SHAPIRO /41/ 2-10%). Dieser Befund forderte weitere Klärung.

Es ist bemerkenswert, daß der Schwefelgehalt der Konzentrate prozentual über dem der Ausgangssubstanz (Hohlohseewasser) und seines Eises liegt. Es werden somit schwefelreiche Verbindungen in Konzentrat angereichert. Dieser Effekt findet sich nicht bei den Stickstoff- und Wasserstoffgehalten. Prozentual liegen hier sogar die Anteile niedriger als bei den Konzentraten. Der Kohlenstoffgehalt stieg bei jeder Anreicherungsstufe im Konzentrat. Aufschluß über den Verbleib von hochmolekularen Verbindungen bei der Gefrieranreicherung erbrachte eine Diafiltration über eine UM2-Membran (Trenngrenze 1000) von KK und EE. 68% an DOC von KK verblieben im Retentat, bei EE hingegen nur 25%. Der Glührückstand (Aschegehalt) war jeweils für die Eis- und Konzentrationsphase gleich, erst bei weiterer Aufkonzentrierung trat eine Fraktionierung ein. Der hohe Salzgehalt von KK (41%) ist auf die bessere Löslichkeit von Salzen im Wasser als im Eis zurückzuführen.

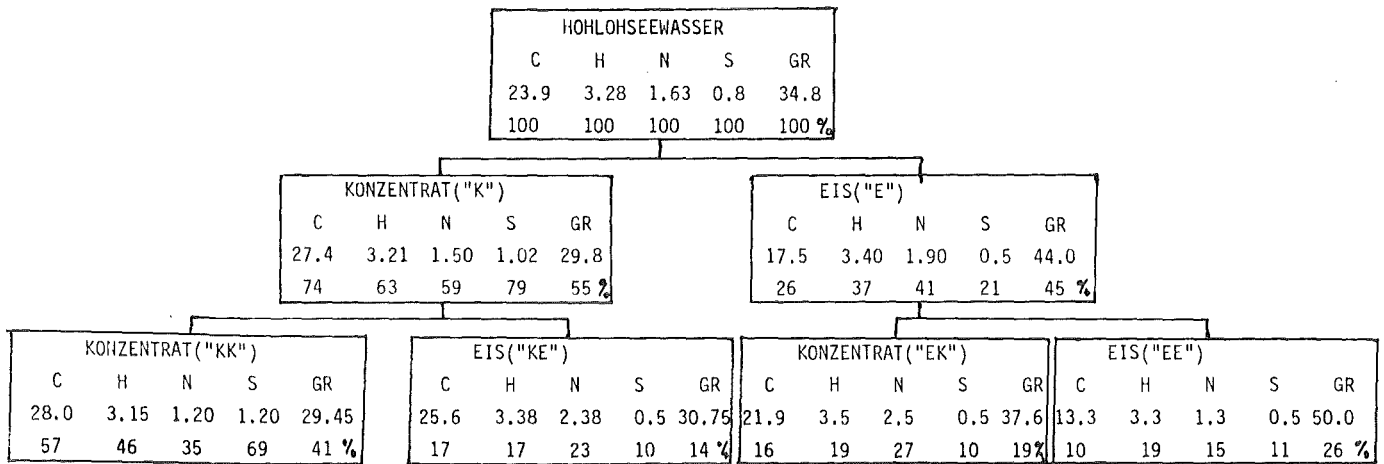


ABBILDUNG 5: Elementaranalysen der einzelnen Fraktionen der Gefrieranreicherung

Die Diafiltrationsversuche zeigen also, daß bei einer Gefrieranreicherung Huminstoffe in hochmolekulare und niedermolekulare Spezies getrennt werden. Die hochmolekularen Huminstoffe befinden sich vorwiegend im Konzentrat, die niedermolekularen im Eis. Die hochmolekularen Huminstoffe zeigen einen höheren Kohlenstoff- und Schwefelgehalt, wohingegen die niedermolekulare Fraktion einen höheren Gehalt an Stick- und Wasserstoff aufweist.

2.4 Struktur und Elementaranalysen der hochmolekularen Fraktionen

Die hochmolekularen Anteile der Gewässer-Säuren wurden sowohl als Gesamtsäure, wie auch als verschiedene molare Massenfraktionen durch Diafiltration isoliert. In Tabelle 5 sind die Analysendaten der isolierten Fraktionen dargestellt. Die Aufarbeitung eines biologischen Ablaufs des Karlsruher Klärwerks und Isolierung einer Klärwerk-Huminsäure wurde von LINK /55/ vorgenommen.

TABELLE 5: Elementaranalysen der molaren Massenfraktionen von Gewässer-Säuren verschiedener Herkunft

Substanz	molare Fraktion	C	H	N	S	GR (%)
Moor-Huminsäure						
	1 000 - 10 000	45.1	4.0	0.6	0.8	-
	10 000 - 30 000	46.4	3.7	0.7	1.1	-
	>30 000	52.2	4.9	1.1	0.7	1.6
Ligninsulfonsäure						
	1 000 - 10 000	46.2	4.8	-	7.3	8.1
	10 000 - 50 000	49.5	5.0	-	6.3	5.6
	>50 000	50.3	4.9	0.7	5.4	5.1
Rhein-Säure						
	1 000 - 10 000	50.4	5.6	0.9	3.3	3.2
	10 000 - 30 000	48.4	4.9	0.8	5.3	2.4
	>30 000	51.3	6.6	2.0	2.8	13.0
Klärwerk-Huminsäure						
	1 000 - 10 000	44.7	4.7	3.3	1.4	1.7
	10 000 - 50 000	51.4	6.4	4.3	1.8	1.7
	>50 000	58.2	7.4	4.6	1.5	4.4

Zunächst ist es von Interesse, inwieweit die gefundenen Elementaranalysen sich mit den Strukturvorschlägen von Ligninsulfonsäure und Ligninsulfonsäure decken.

Ligninsulfonsäure setzt sich aus vielen kleinen Molekülverbänden zusammen, die jeweils die gleiche Grundstruktur haben /4,39,52,54/. Bei vollständiger Sulfonierung sitzt am Phenylpropanrest am α -C-Atom eine Sulfonsäure-, am Aromaten eine Methoxyl- und eine Hydroxyl- oder Äthergruppe (Abbildung 6). Dieser Baustein wird im folgenden als Typ 1 bezeichnet.

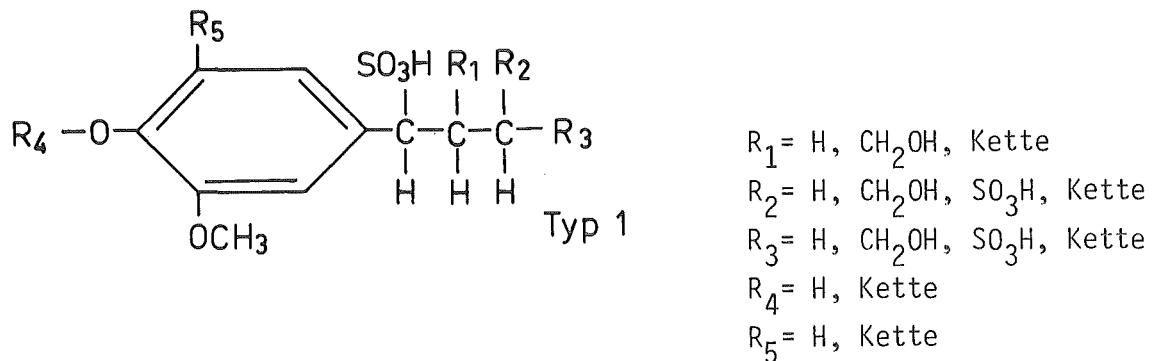


ABBILDUNG 6: Teilstruktur von Ligninsulfonsäure

(Kette: Verbindung zur nächsten Struktureinheit)

Der Sulfonierungsprozeß wird in der Technik vielfach nicht quantitativ durchgeführt. Es entstehen teilsulfonierte Produkte.

Abbildung 7 zeigt als Beispiel einen Baustein der einer stöchiometrisch nur zu 50% sulfonierten Ligninsulfonsäure entspricht (Typ 2).

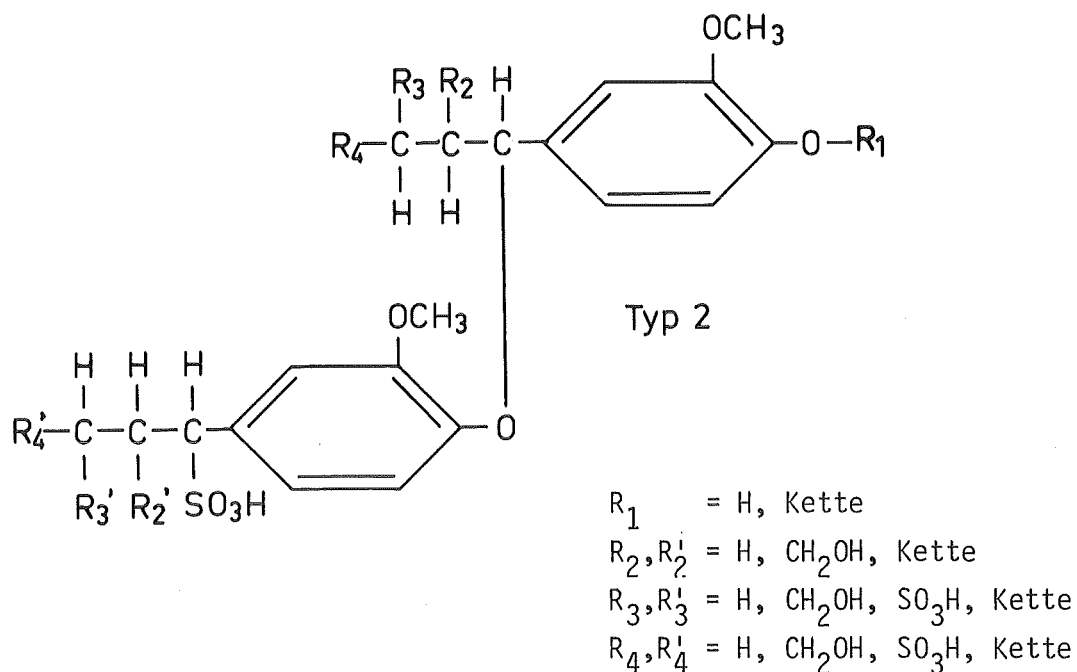


ABBILDUNG 7: Strukturelement von Ligninsulfonsäure (Typ 2)

Aus den beiden Strukturelementen Typ 1 und Typ 2 ergeben sich unter der Annahme verschiedener Substituenten $R_1 - R_4$ die in Tabelle 6 zusammengestellten Elementaranalysen. Im Vergleich der so berechneten Elementaranalysen zu den gefundenen Werten der einzelnen molaren Massenfractionen von Ligninsulfonsäure kommt nach dem Schwefelgehalt der Substanzen ausschließlich Typ 2 in Betracht; dennoch liegt der berechnete Kohlenstoffgehalt um etwa 5% zu hoch, demnach müßte Typ 1 zutreffen. Nach den Strukturvorschlägen aus der Literatur können beide Formen, sowohl Typ 1, als auch Typ 2 im selben Molekül vorliegen /4/.

Die berechneten Äquivalentgewichte liegen um 250 gSäure/Val bzw. 4 mÄqui/gSäure für Typ 2 und etwa 150 gSäure/Val bzw. 6.7 mÄqui/gSre. für Typ 1.

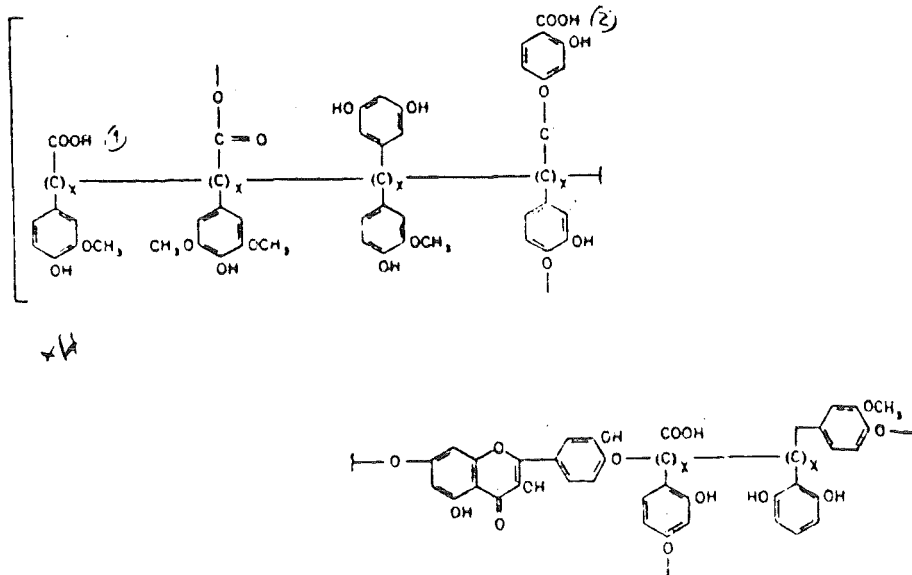
TABELLE 6: Elementaranalysen der Strukturelemente (Typ 1 und Typ 2)
von Ligninsulfonsäure

Typ 1	C	H	S	O	mol. Masse
$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 = H$	48.6	6.1	13.0	32.4	247
$R_3, R_4, R_5 = H, R_1 = CH_2OH, R_2 = \text{Kette}$	47.8	5.8	11.6	34.8	276
$R_4, R_5 = H, R_1 = CH_2OH, R_2 = \text{Kette}$ $R_3 = SO_3H$	37.1	4.2	18.0	40.4	356
Typ 2					
$R_{1-4}, R'_{1-4} = H$	58.5	6.3	7.8	27.8	410
$R'_{1,4} = H, R'_2 = CH_2OH, R'_3 = \text{Kette}$	56.2	6.4	6.8	30.6	470
$R_2, R'_2 = CH_2OH, R_4, R'_4 = CH_2OH, R_1 = H$ $R_3, R'_3 = \text{Kette}$	54.5	6.1	6.1	33.3	528
$R_1, R'_4 = H, R_2, R'_2 = CH_2OH, R_4 = SO_3H$ $R_3, R'_3 = \text{Kette}$	48.1	5.1	11.7	35.0	548

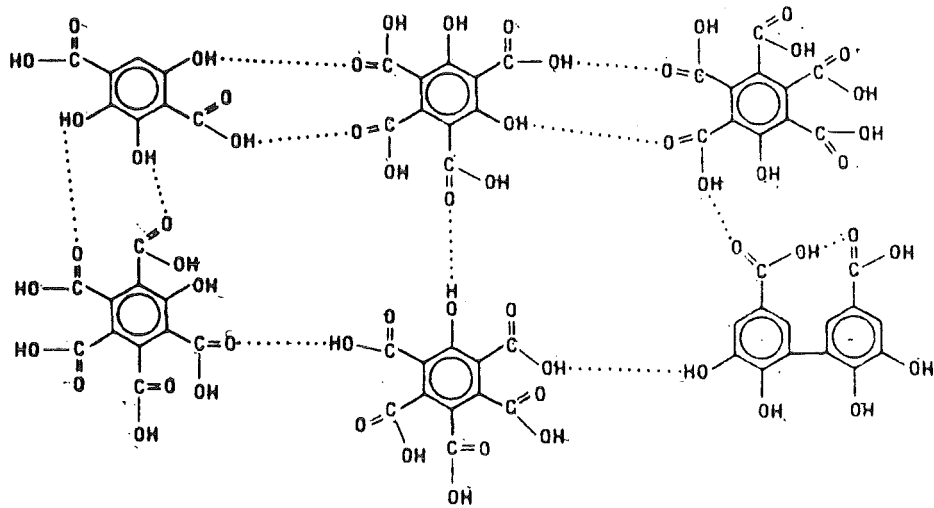
Für Huminsäure kann ebenfalls aus der Strukturvorschlägen eine theoretische Elementaranalyse berechnet werden. In Abbildung 8 sind die einzelnen Vorschläge der Autoren dargestellt. Für diese drei Strukturen errechnen sich folgende Analysendaten:

	C	H	N	S	O (%)
SCHNITZER /12/	45.0	2.3	-	-	52.7
CHRISTMAN /56/	62.4	4.3	-	-	33.3
KICKHUTH /57/	61.0	3.5	6.3	3.2	26.0

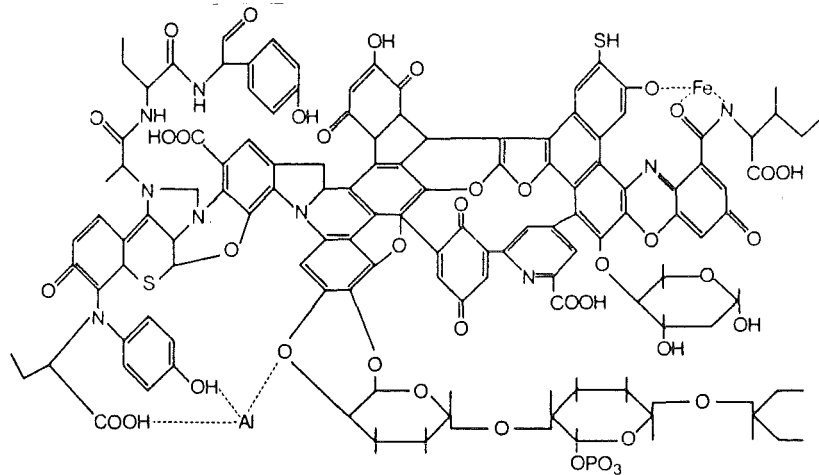
Nach den Elementaranalysen der einzelnen isolierten Huminsäurefraktionen müßte nach dem Gehalt an Kohlenstoff das Modell von SCHNITZER am ehesten zutreffen. Die aus dem Rhein isolierte Säure kann nach ihrer Zusammensetzung als Mischung aus Ligninsulfonsäure und Moor- bzw. Klärwerk-Huminsäure betrachtet werden.



Huminsäure nach Christman /56/



Fulvosäure nach SCHNITZER /12/



Huminstoff nach KICKHUTH /57/

ABBILDUNG 8: Modellvorstellungen über Huminsäuren bzw. Huminstoffe

Eine Fraktionierung über Diafiltrationsmembrane sollte letztlich Aufschluß darüber geben, ob auch die molaren molaren Massenfraktionen von Rhein-Säure einer Mischung aus Huminsäure und Ligninsulfonsäure entspricht, oder ob es sich um eine eigenständige Verbindung handelt. Die prozentuale Verteilung der einzelnen Massenfraktionen ist in Abbildung 9 zusammengestellt.

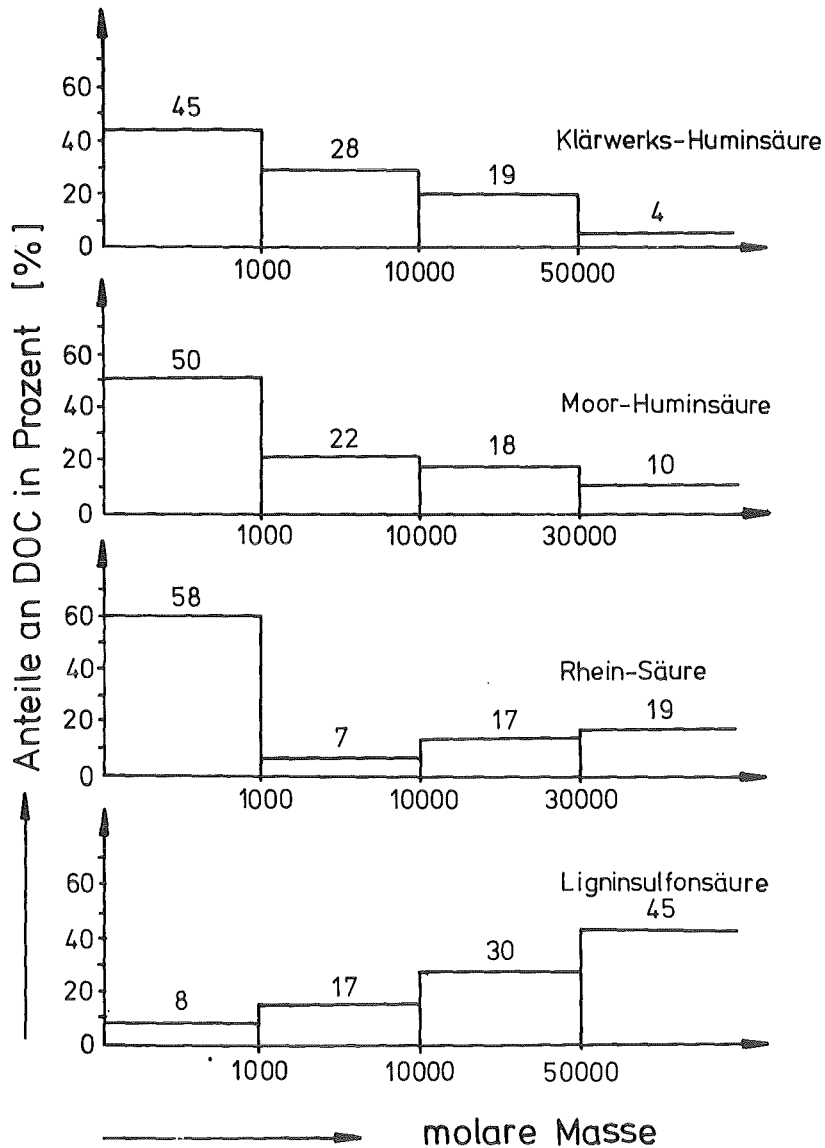


ABBILDUNG 9: Prozentuale Verteilung der molaren Massenfraktionen von verschiedenen Gewässer-Säuren

Während Moor- und Klärwerk-Huminsäure zu mehr als 45% eine molare Masse >1000 aufweisen, so hat bei Ligninsulfonsäure fast die Hälfte der Substanz eine molare Masse größer als 50 000. Bei Rhein-Säure kann man den hohen niedermolekularen Anteil auf den biologischen Abbau hochmolekularer Stoffe und auf das vermehrte Auftreten anthropogener Substanzen (z.B. anionische Tenside) zurückzuführen. Der Klärwerksablauf hat im Vergleich zu den untersuchten Gewässern einen geringeren ALAMIN-extrahierbaren Anteil (53%). Es besteht jedoch die Möglichkeit, daß sich der nichtsaure Anteil in einem fließenden Gewässer durch Luftoxidation oder biologische Tätigkeit in saure Bestandteile verändern könnte.

Einblick in die inneren Strukturen von Gewässer-Säuren erlauben IR-Spektren. Huminsäuren können charakteristische Banden zugewiesen werden:

Wellenzahl (cm^{-1})	Zuordnung
3400	O-H
2950	C-H
2500	COOH-Schulter
1740 - 1720	C=O
1600	C=C
1360	C-CH ₃
1200	C-O-C

Diese Banden sind je nach Herkunft der Huminsäuren verschieden stark ausgeprägt /12,17,60,61,62,63,64/.

Ähnlich wie bei Huminsäure gibt es für Lignin und dessen Derivate charakteristische IR-Banden /39/:

Wellenzahl (cm^{-1})	Zuordnung
3400	O-H
2950	C-H
1700 - 1500	Duplett u. Triplet von C=C eines subst. Aromaten
1300 - 1100	Quintett von versch. Ätherverb.

Bei Ligninsulfonsäure kommt neu die S=O-Schwingung bei 1040 cm^{-1} hinzu; ferner ist eine kleine Schulter bei 1720 cm^{-1} zu erkennen, was einer C=O-Schwingung zuzuschreiben ist.

In Abbildung 10 sind die IR-Spektren von Ligninsulfonsäure, Rheinsäure, einer Moor-Huminsäure und einem hochmolekularen Huminstoff dargestellt. Bei der Rheinsäure ist das Triplet der Ligninsulfonsäure zwischen $1500\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ verschwunden, nur noch ein Peak bei 1500 cm^{-1} ist zu erkennen. Der Spektrenverlauf zwischen $3500\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ ist bei Rheinsäure, Ligninsulfonsäure und Moor-Huminsäure identisch. Zwischen $1800\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ ähnelt das Spektrum der Rheinsäure einer Moor-Huminsäure; bei 1040 cm^{-1} taucht die S=O-Bande der Ligninsulfonsäure auf. Somit zeigt die Rheinsäure die charakteristischen IR-Signale der Ligninsulfonsäure, soweit sie nicht durch die Banden der Huminsäure überlagert werden. Der überwiegende Teil des IR-Spektrums ist jedoch dem der Moor-Huminsäure gleich.

Ein hochmolekularer Huminstoff (Aufarbeitung ohne ALAMIN-Extraktion) besitzt im Vergleich zu Moor-Huminsäure nur etwas mehr C=C-Doppelbindungen; ansonsten ist das IR-Spektrum ähnlich.

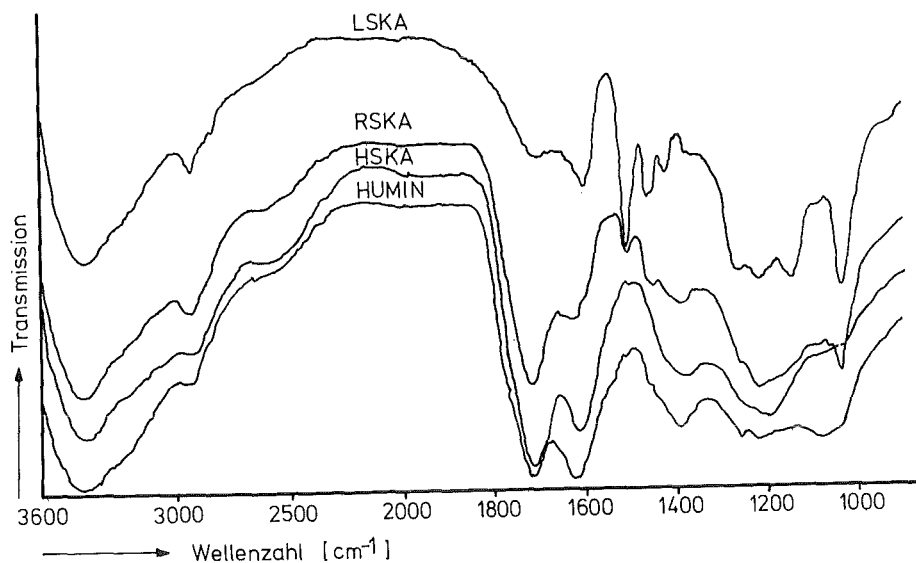


ABBILDUNG 10: IR-Spektren von Ligninsulfonsäure (LSKA), Moor-Huminsäure (HSKA), Rheinsäure (RSKA) und einem hochmolekularen Huminstoff (HUMIN)

- Elektronenmikroskopische Aufnahmen von einer Moor-Huminsäure

Von molekularen Strukturen auf makromolekulares Aussehen von Huminsäuren zu schließen war bislang Inhalt vieler kontroverser Diskussionen. So werden Boden-Huminsäuren von FLAIG /13/ als starre, kugelförmige Moleküle ("Sperokolloide") betrachtet, im Gegensatz zu MUKHERJEE /65/, der Huminsäuren einen polyelektrolytischen Charakter und eine lineare Struktur zuschreibt. Weitere Untersuchungen an Boden-Huminsäuren zeigten, daß die Struktur vom pH-Wert und der Salzkonzentration abhängt /63/. Aus Viskositätsmessungen ging hervor, daß mit steigendem pH eine lineare Struktur bevorzugt wird. So konnten GHOSH und SCHNITZER /66/ bei pH = 2.0 kugelförmige Moleküle identifizieren, wohingegen bei pH = 6.5 lineare Strukturen vorliegen. Auch wird mit sinkendem Salzgehalt eine lineare Form bevorzugt. Mit elektronenmikroskopischen Aufnahmen konnte CHEN /63/ zeigen, daß bei pH = 2.7 - 2.9 präparierte Boden-Huminsäuren langgestreckte Fasern und Bündel von Fasern mit einem Durchmesser von 0.2 μm besitzen.

Die in der vorliegenden Aufnahmen der Moor-Huminsäure (HSKA) zeigen ähnliche Merkmale, wie sie CHEN beschrieben hat. Deutlich sind bei allen Aufnahmen Faserstrukturen zu erkennen (Abbildung 11a-d)

Der Durchmesser der Fasern liegt im Bereich von 0.1 - 0.5 μm , die Länge ist weit über 100 μm .

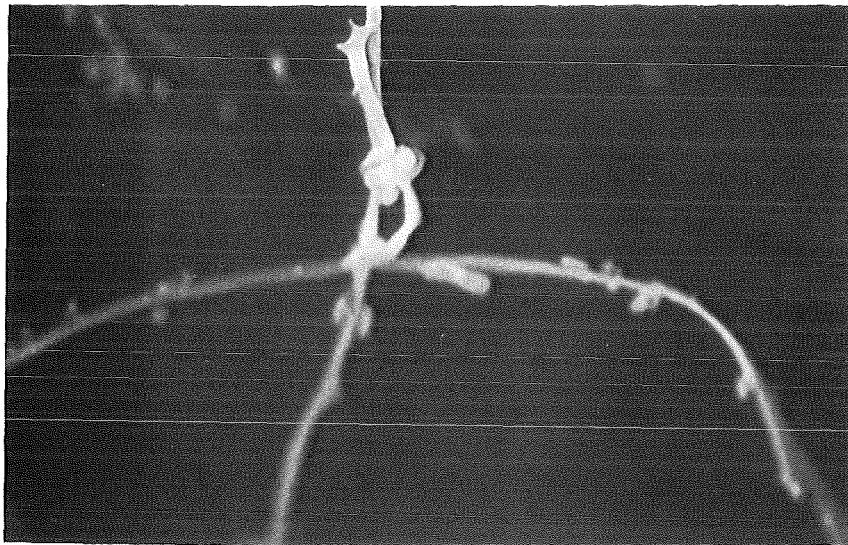
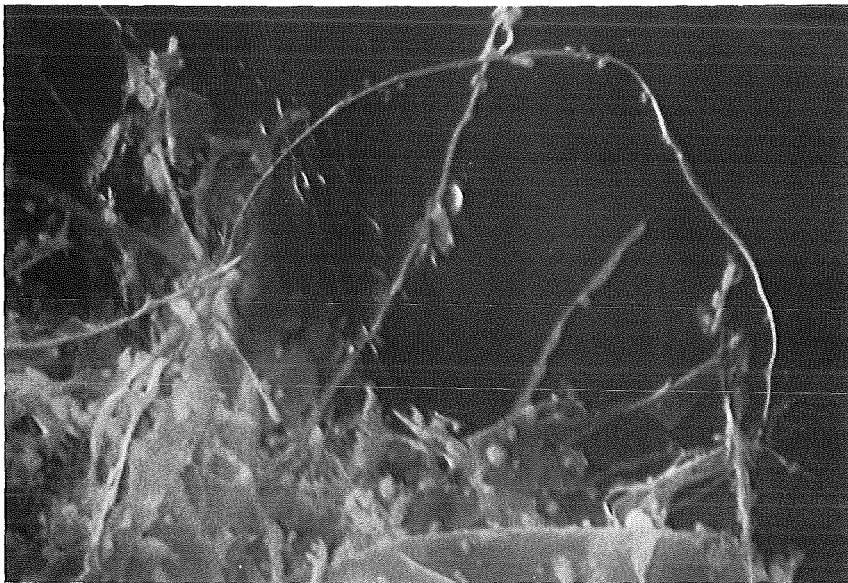
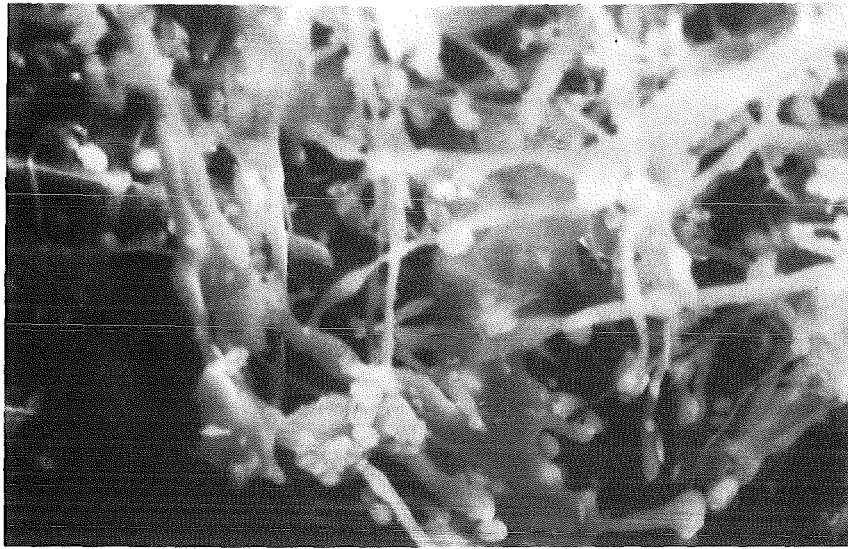


ABBILDUNG 11: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von einer Moor-Huminsäure (Vergrößerung 1 : 1400 - 2080)

2.5 Derivatisierung von Ligninsulfonsäure und Huminsäure

Von der Derivatisierung der Gewässer-Säuren wurde Aufschluß über Art und Menge der funktionellen sauren Gruppen erhofft. Man erwartet Sulfonsäure-, Carboxyl- und phenolische Funktionen, die sich durch Methylierungs- und Acetylierungsreaktionen nachweisen lassen sollten.

Durch Acetylierung (Acetanhydrid/ H_2SO_4) werden alle Hydroxylgruppen derivatisiert, nicht aber Carboxylgruppen /67/. Nach anschließender Verseifung und Bestimmung der entstandenen Essigsäure als Acetat können Rückschlüsse auf die Anzahl der Hydroxylgruppen gemacht werden /68,69/. Diazomethan reagiert mit allen sauren Gruppen in Huminsäure, wie auch Ligninsulfonsäure. Somit ist bei den Endprodukten mit einem erhöhten Kohlenstoff- und Methoxylgehalt zu rechnen. Der Verbrauch an Diazomethan (CH_2N_2) ist ein Maß für die Anzahl an sauren bzw. funktionellen Gruppen /17/. Methanol/HCl ist ein schwächeres Methylierungsmittel als Diazomethan. Die daraus hergestellten Derivate besitzen deshalb einen niedrigeren Kohlenstoff- und Methoxylgehalt als die mit Diazomethan umgesetzten Präparate. Allerdings werden auch die physikalischen Eigenschaften von Huminsäure und Ligninsulfonsäure (z.B. die Löslichkeit in Wasser) weniger beeinflusst.

- Herstellung der Reagentien

- - Diazomethan

Ausgangsprodukt war Nitrosomethylharnstoff, der über die Reaktion Harnstoff mit Methylamin und anschließender Nitrosierung hergestellt wurde /70/. Diazomethan wurde alkalisch (40% KOH) aus Nitrosylmethylharnstoff freigesetzt, in Äther aufgefangen und getrocknet. Diese Umsetzung wurde aus Sicherheitsgründen zwischen -10 bis $-20^{\circ}C$ vollzogen.

Ansatz: 10 g Nitrosomethylharnstoff ergibt max. 4.6 g Diazomethan

- - Methanol/HCl

In getrocknetes Methanol wurde getrocknetes HCl-Gas eingeleitet.
Das Endprodukt enthielt etwa 20% HCl.

- - Acetanhydrid/H₂SO₄

Jeder Ansatz bestand aus 50 ml Acetanhydrid und 10 Tropfen H₂SO₄
(konz.) als Katalysator.

- Derivatisierung von Moor-Huminsäure

- - Acetylierung

Ansatz: 460 mg Huminsäure + Acetanhydrid/H₂SO₄ im Erlenmeyer.
Rühren über Nacht bei 40°C. Gießen auf Eiswasser; Diafiltration
über UM2-Membran (Trenngrenze 1000). Gefriertrocknung; Trocknen
im Exsikkator über P₂O₅/NaOH.

Ausbeute: 565.5 mg acetylierte Huminsäure (HKAAC)
= 123 Gew.-% der Einwaage

- - Methylierung CH₃OH/HCl

Ansatz: 466.9 mg Huminsäure + 50 ml Methanol/HCl. Weitere Auf-
arbeitung s.o.

Ausbeute: 428.5 mg methylierte Huminsäure (HKAAC)
= 92 Gew.-% der Einwaage

- - Diazotierung CH₂N₂

Ansatz: 560 mg Huminsäure + 11.5 g CH₂N₂ in Methanol
(leichte Gelbfärbung der Lösung); weitere Aufarbeitung s.o.

Ausbeute: 428.4 mg diazotierte Huminsäure (HKAAC)
= 86 Gew.-% der Einwaage

- Derivatisierung von Ligninsulfonsäure

- - Acetylierung

Ansatz: 486.3 mg Ligninsulfonsäure + Acetanhydrid/H₂SO₄
Aufarbeitung wie bei Huminsäure

Ausbeute: 524.2 mg acetylierte Ligninsulfonsäure (LSKAAC)
= 108 Gew.-% der Einwaage

- - Methylierung CH₃OH/HCl

Ansatz 544.6 mg Ligninsulfonsäure + 50 ml Methanol/HCl
Aufarbeitung wie bei Huminsäure

Ausbeute: 540.4 mg methylierte Ligninsulfonsäure (LSKAAC)
= 99 Gew.-% der Einwaage

- - Diazotierung

Ansatz: 540 mg Ligninsulfonsäure in Methanol + 6.1 g CH_2N_2
(bis leichte Gelbfärbung). Aufarbeitung wie bei Huminsäure.

Ausbeute: 482.4 mg diazotierte Ligninsulfonsäure (LSKAD)
= 89 Gew.-% der Einwaage

- Elementaranalysen der Derivate von Ligninsulfonsäure und
Huminsäure

In der Tabelle 7 sind die Elementaranalysen der Ausgangsprodukte
Moor-Huminsäure (HSKA) und Ligninsulfonsäure (LSKA) und deren
Derivate aufgeführt. Gemessen wurde der Kohlenstoff (C)-, der
Stickstoff (N)-, Schwefel (S) und der Methoxygehalt (OCH_3).

TABELLE 7: Elementaranalysen der Derivate von Huminsäure
und Ligninsulfonsäure

Substanz	C	N	S	OCH_3	(%)
LSKA	51.8	-	5.8	10.85	
LSKAAC	51.6	-	6.4	9.88	
LSKAMC	52.1	0.1	6.2	11.91	
LSKAD	57.2	0.3	5.4	19.52	
HSKA	49.5	0.2	0.6	1.39	
HSKAAC	46.4	0.3	3.3	0.54	
HSKAMC	53.0	0.2	1.0	11.07	
HSKAD	60.5	0.7	0.6	31.75	

Der Wasserstoffgehalt konnte wegen technischen Unregelmäßigkeiten des Gerätes nicht genau gemessen werden. Der Methoxylgehalt der Proben wurde in den Analytischen Laboratorien MALISA+REUTER/Gummersbach bestimmt.

Acetylierte Huminsäure hat einen geringeren Kohlenstoffgehalt als die Ausgangssubstanz (HSKA). Da das Reagenz ($\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{=O}$) allein schon 56% Kohlenstoff enthält, müssen während der Acetylierung kohlenstoffreiche Verbindungen (Aromate, Methylgruppen) abgespalten worden sein. Gleichzeitig wurden schwefelhaltige Gruppen (z.B. SO_3H) eingeführt. Die bei der Acetylierung als Katalysator eingesetzte Schwefelsäure muß somit einerseits als Sulfonierungsmittel, andererseits kann sie eine saure Hydrolyse eingangsetzen (Äther- oder Esterspaltung). Hierfür spricht auch die Abnahme des Methoxylgehaltes.

Durch Umsetzung mit Methanol/HCl sind kohlenstoffreiche Derivate entstanden, insbesondere stieg der Methoxylgehalt um 10%; somit müssen bei Moor-Huminsäure freie Hydroxylgruppen vorliegen.

Diazomethan methyliert stärker als $\text{CH}_3\text{OH/HCl}$, wie aus dem gestiegenen Kohlenstoff- (+11%) und Methoxylgehalt (+30%) hervorgeht. Es werden also neben Hydroxylgruppen auch andere reaktive Gruppen angegriffen. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang der Anstieg des Stickstoffgehaltes, der auf eine Additionsreaktion des Diazomethans an eine C=C-Doppelbindung zurückzuführen ist (Abbildung 12)/71,72/.

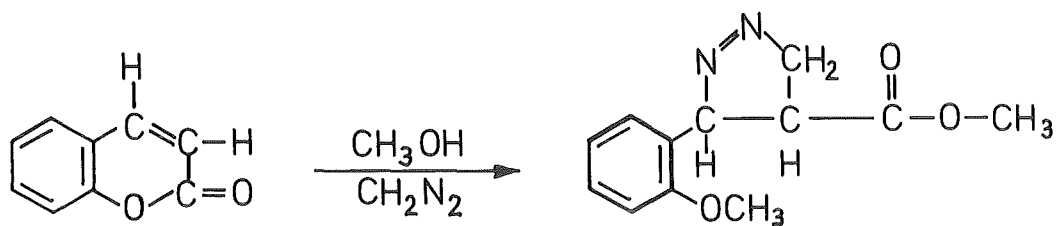


ABBILDUNG 12: Addition von Diazomethan an eine C=C-Doppelbindung

Ligninsulfonsäure ist mit Acetylierungsreaktionen in ihrer Zusammensetzung hinsichtlich der Elementaranalyse nicht verändert worden. Das Reagenz Methanol/HCl bewirkt nur eine Zunahme des Methoxylgehaltes um 1%. Nur Diazomethan derivatisiert Ligninsulfonsäure zu einem an Kohlenstoff und Methoxylgruppen reichen Produkt. Im Vergleich zu Huminsäure ist aber hier der Methylierungsgrad bedeutend geringer. Diese Befunde sprechen dafür, daß Moor-Huminsäure und Ligninsulfonsäure chemisch und strukturell verschieden sind. So zeigt sich Ligninsulfonsäure gegenüber chemischen Eingriffen als weitaus "resistenter" als Moor-Huminsäure.

- UV-Absorption

Die UV-Absorption kann ebenfalls als Indikator für die Veränderung der chemischen Struktur genommen werden. In Tabelle 8 sind die spektralen Absorptionsmaße von Huminsäure und Ligninsulfonsäure und deren Derivate dargestellt.

Bei Ligninsulfonsäure wird eine ausgeprägt Bande bei 280 nm einem substituierten Benzolring zugeschrieben /54/. Bei Huminsäure wird als charakteristische Wellenlänge 254 nm genommen /78/. Mehrere chromophore Gruppen, wie C=O oder C=C, wie auch auxochrome Gruppen, wie C-OH und C-NH₂, könnten hierfür verantwortlich sein. Somit ist die Interpretation eines UV-Spektrums von Huminsäure bezüglich der Struktur schwierig. Eine Aussage kann nur über den direkten Vergleich der UV-Spektren, bezogen auf den DOC der Lösung, getroffen werden; beziehungsweise wird das Verhältnis zweier bestimmten Wellenlängen zueinander (relative Absorption) genommen.

Bei den diazotierten Derivaten LSKAD und HSKAD ist deutlich eine Zunahme der relativen Absorption (spektrales Absorptionsmaß bei 254 nm ÷ 280 nm) gegenüber den Ausgangssubstanzen zu erkennen. Bei LSKAD und HSKAD nahm dabei das spektrale Absorptionsmaß bei 280 nm mehr ab als bei 254 nm. Dieser Befund stimmt mit der Abnahme des Doppelbindungsanteils infolge der Methylierung überein. Die Acetylderivate von Huminsäure und Ligninsulfonsäure zeigen den entgegengesetzten Effekt. Es ist jeweils ein Anstieg des spektralen Absorptionsmaßes bei 254 und 280 nm zu verzeichnen. Es muß demnach durch die Einführung der Acetylgruppe eine auxochrome Verstärkung eintreten.

TABELLE 8: Bezogene spektrale Absorptionskoeffizienten (ABS) von Moor-Huminsäure, Ligninsulfonsäure und deren Derivate

Präparat	Einwaage (mg/250ml)	DOC (mgC/l)	ABS ₂₅₄ /DOC (1/mgC·m)	ABS ₂₈₀ /DOC (1/mgC·m)	ABS ₂₅₄ /ABS ₂₈₀
LSKA	28.95	60	2.507	2.692	0.931
LSKAAC	29.1	60	3.352	3.083	1.087
LSKAMC	28.3	60	2.562	2.693	0.951
LSKAD	26.2	60	2.267	2.370	0.957
HSKA	20.2	40	4.483	3.578	1.253
HSKAAC	21.6	40	4.273	3.410	1.253
HSKAMC	17.7	38	4.437	3.528	1.258
HSKAD	6.2	15	3.373	2.300	1.467

- IR-Spektren

Die charakteristischen Banden von Huminsäure und Ligninsulfonsäure sind bereits in Kapitel 2.4 beschrieben. Durch eine chemische Veränderung von Humin- und Ligninsulfonsäure müßten demnach auch Banden verschwinden oder neu erscheinen /14,31,68,73,74/.

- - Huminsäure

In Abbildung 13 ist Huminsäure im Vergleich zu ihren Derivaten dargestellt. Relativ gesehen nimmt die Bande bei 3400 cm^{-1} (OH-Schwingung) in der Folge HSKA - HSKAMC - HSKAAC - HSKAD ab, d.h. in dieser Reihenfolge nimmt das Ausmaß der Derivatisierungen der Hydroxyl-Gruppen zu. Im Gegensatz dazu ist eine Zunahme der Bande bei 2950 cm^{-1} (Ausnahme HSKAAC, da hier kein Methylierungsmittel vorliegt) in der gleichen Reihenfolge zu erkennen. Der Abnahme an OH-Gruppen steht also eine Zunahme der Methylgruppen gegenüber, wie auch deutlich die Bande bei 1440 cm^{-1} (C-H) zeigt. Das Verhältnis beider Banden bei 1730 cm^{-1} und 1620 cm^{-1} scheinen auch vom Grad der Derivatisierung abhängig zu sein. So tritt in der Reihe HSKA - HSKAMC - HSKAAC - HSKAD eine relative Abnahme der C=C-Schwingung (1620 cm^{-1}) deutlich in Erscheinung. Offenbar greifen die Reagentien neben OH-Gruppen auch Doppelbindungen an, wobei Einzelbindungen entstehen. Bei dem Acetylierungsderivat erscheint anstelle der Bande bei 1440 cm^{-1} eine neue bei 1360 cm^{-1} , was einer C-CH₃- Bindung zuzuschreiben ist. Auch ist hierbei die C-O-C-Schwingung bei 1200 cm^{-1} am stärksten ausgeprägt. Bemerkenswerterweise erscheint eine neue Bande bei 1040 cm^{-1} (S=O). Offenbar hat während des Acetylierungsvorgangs die Schwefelsäure (Katalysator) in die Struktur der Huminsäure Eingang gefunden (vgl. Elementaranalyse in Kapitel 2.5). Nach CHEN /63/ könnte diese Bande auch einer Si-O-Schwingung zugeordnet werden, da aber HSKAAC glührückstandsfrei war, kann diese Vermutung ausgeschlossen werden.

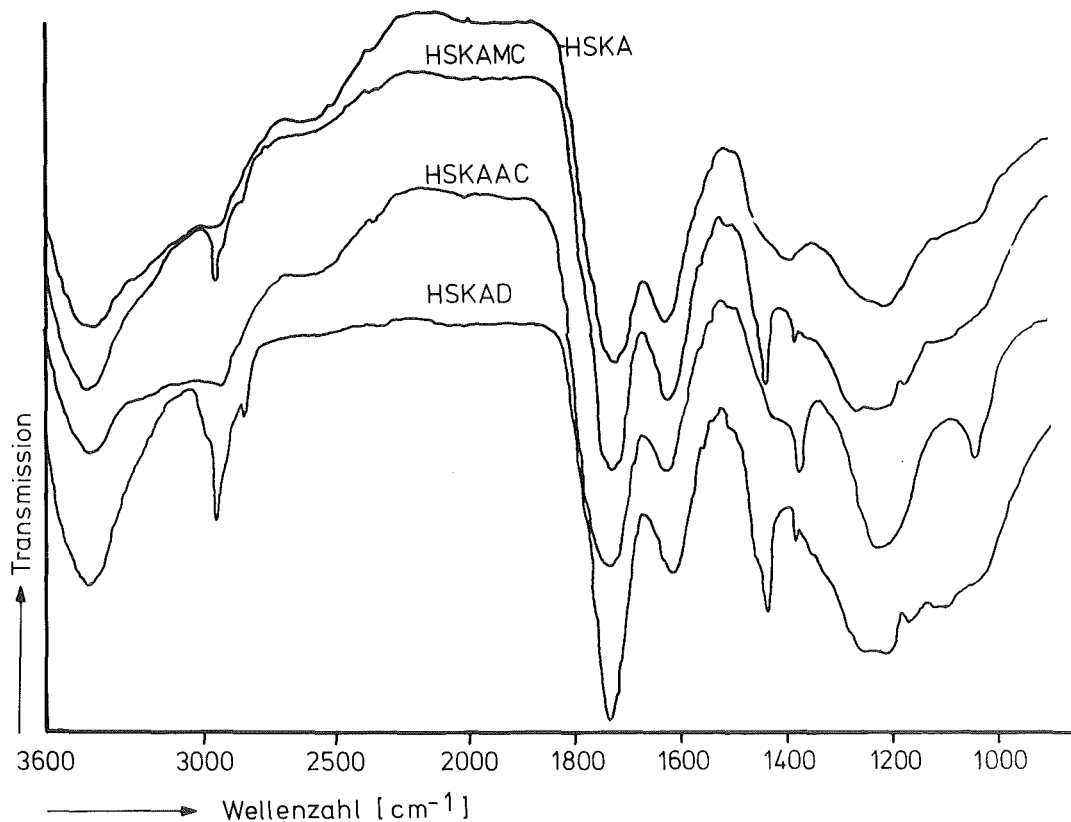


ABBILDUNG 13: IR-Spektren von Huminsäure und methylierten (HSKAMC), acetylierten (HSKAAC) und diazotierten (HSKAD) Derivaten

- - Ligninsulfonsäure

Ähnlich wie bei Huminsäure gibt es auch für Ligninsulfonsäure charakteristische Banden /39,75,76,77/ (Abbildung 14). Durch die Derivatisierung von Ligninsulfonsäure mit Methanol/HCl wurde keine Veränderung des IR-Spektrums hinsichtlich der Zu- oder Abnahme der einzelnen Banden bewirkt. Somit dürfte die Struktur von Ligninsulfonsäure weitgehend unverändert geblieben sein. Im IR-Spektrum des Acetylderivats wurde die C-H-Bande bei 2950 cm⁻¹ und die C-O-C-Schwingung bei 1200 cm⁻¹ verstärkt. Neu tauchten Estergruppierungen (1730 cm⁻¹) und C-CH₃ (1360 cm⁻¹) auf, was allein auf die Einführung der Acetylgruppe zurückzuführen ist. Die diazotierte Ligninsulfonsäure bewirkt nur eine

Verstärkung der C-H-Schwingung (2950 cm^{-1}). Anders als bei Huminsäure werden offensichtlich weder C=C-Doppelbindungen, noch der aromatische Charakter der Ligninsulfonsäure verändert. Dies könnte ein Indiz sein, daß in Ligninsulfonsäure fast nur aromatische Doppelbindungen vorkommen, die nur schwer von Diazomethan angegriffen werden können.

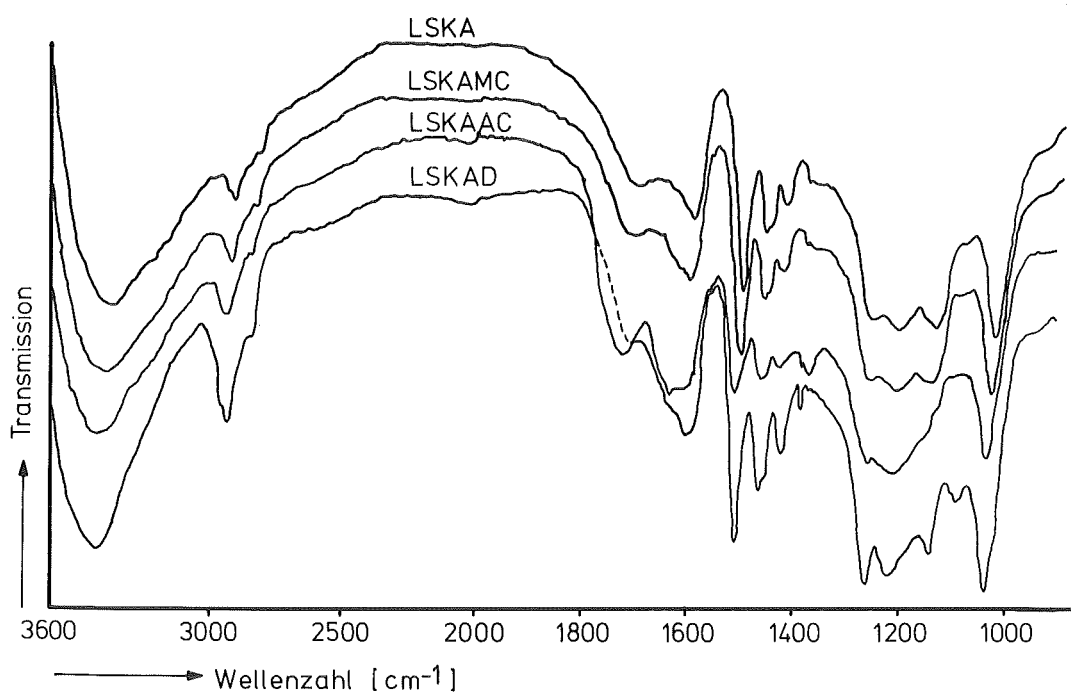


ABBILDUNG 14: IR-Spektren von Ligninsulfonsäure und methylierten (LSKAMC), acetylierten (LSKAAC) und diazotierten (LSKAD) Derivaten

Aus diesen Untersuchungen ergibt sich folgendes zur Struktur der Gewässer-Säuren:

Ligninsulfonsäure hat im Vergleich zu Moor-Huminsäure überwiegend aromatische Doppelbindungen und ist deshalb gegenüber chemischen Eingriffen "resistenter" als Huminsäure. Einen aromatischen Charakter, wie er bei Ligninsulfonsäure nachweislich vorliegt, konnte bei Huminsäure nicht beobachtet werden. Aliphatische C=C-Doppelbindungen sind jedoch bei Huminsäure vorhanden.

Durch die Derivatisierungsreaktionen konnten eindeutig Carboxyl- und Hydroxylgruppen bei Huminsäure und Sulfonsäure- und Hydroxylgruppen bei Ligninsulfonsäure nachgewiesen werden.

Es liegt daher der Schluß nahe, daß beide Gewässer-Säuren aufgrund ihrer verschiedenen Herkunft, Ligninsulfonsäure aus Lignin und Huminsäure aus biologischen Abbauprodukten, sich auch strukturell unterscheiden.

3. Untersuchung des Dissoziationsverhaltens von Gewässer-Säuren

3.1 Experimentelles

3.1.1 Aufbau der Titrationsapparatur

Alle potentiometrischen Titrations wurden in einem geschlossenen Glasgefäß (Abbildung 1) vorgenommen. Ein Thermostat bzw. Kryostat sorgte für gleichbleibende Temperatur ($T \pm 0.1^{\circ}\text{C}$). Die Titrierlösung wurde bei allen Messungen mit der gleichen Rührgeschwindigkeit gerührt (Propellerrührer). Der Eintrag des Titranten (0.1 m Natronlauge) erfolgte durch eine Motorburette (DV 10) der Firma METTLER, die an eine Steuereinheit mit Registrierung (DK 25, DK 12 und GA 12) gekoppelt war.

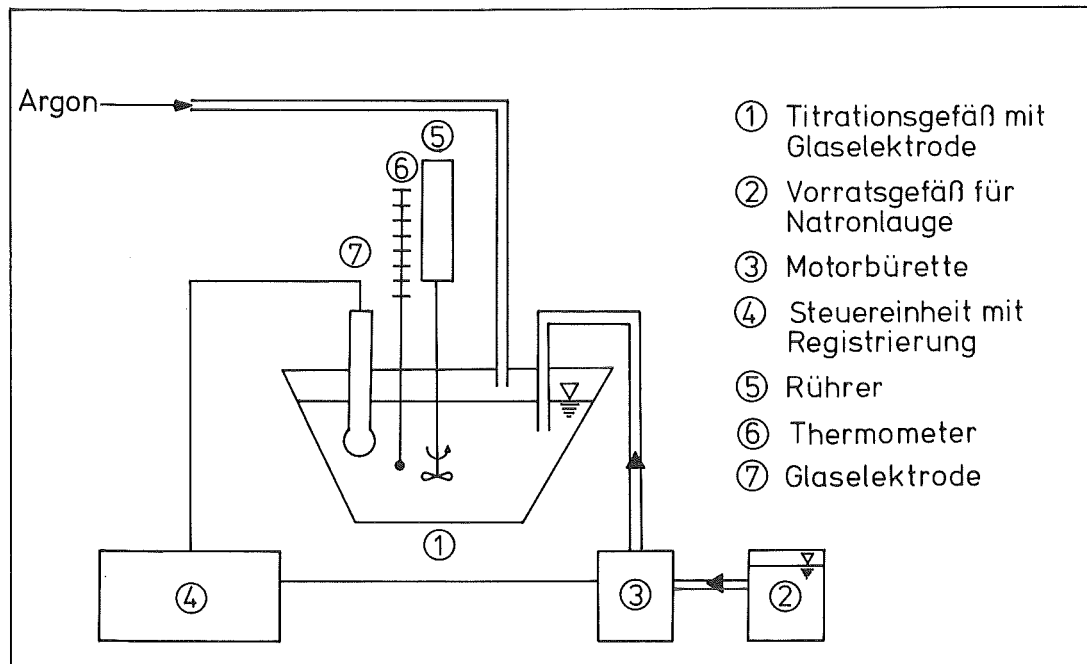


ABBILDUNG 15: Aufbau der Titrationsapparatur

Die Messungen wurden als Gleichgewichtstitrations durchgeführt. Das jeweilige Inkrement betrug $10 \mu\text{l}$. Wenn sich die EMK der zu messenden Lösung innerhalb von 10 Sekunden um weniger als 0.6 mV änderte, wurde weiter zudosiert. Dieses Gleichgewichtskriterium entspricht in etwa 0.01 pH-Einheiten. Die Titration fand in einem Cäsiumchlorid-Medium bei konstanten Ionenstärken ($I = 0.1, 0.05$ und 0.01) statt. Cäsium neigt wegen seines

großen Ionenradius wenig zur Komplexbildung und ist daher zur Einstellung einer konstanten Ionenstärke für Titrationsen von organischen Säuren besonders geeignet. Das Titrationsgefäß mit einer Glaselektrode (INGOLD pH-Bereich 0-14) und das Vorratsgefäß standen unter Argonatmosphäre um Kohlendioxid von den Messungen fernzuhalten.

Das Titrationsvolumen betrug jeweils 50 ml. Als Beispiel für einen Titrationsansatz mit Ionenstärke $I = 0.1$:

25 ml Huminsäurelösung

20 ml bidest. argongekochtes Wasser

5 ml 1 m CsCl-Lösung

Die Huminsäurelösungen bestanden aus einer Stammlösung von etwa 100 mg Substanz auf 250 ml. Alle verwendeten Substanzen waren weitgehend glührückstandsfrei (GR < 1%). Damit betrug der gelöste organische Kohlenstoff (DOC) ungefähr 100 mgC/l. Das für die Verdünnungen verwendete zweifach destillierte Wasser wurde 4 Std. unter Argonstrom gekocht um gelöstes Kohlenstoffdioxid auszutreiben und unter Argonatmosphäre aufbewahrt.

Titrationensätze:

Präparat	DOC des Ansatzes (mgC/l)	Kohlenstoffgehalt des Präparates (%)
Moorhuminsäure (HSKA)	113	50
Ligninsulfonsäure (LSKA)	197	52
Rheinsäure (RSKA)	155	52

3.1.2 Eichung der Elektrode

Die Eichung der kombinierten Glaselektrode erfolgte mittels vier Pufferlösungen nach NATIONAL BUREAU OF STANDARDS. Die pH-Werte dieser Puffer nach BATES /76/ bei den Meßtemperaturen sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

TABELLE 9: pH-Werte der verwendeten Eichpuffer

Puffersystem	pH				
	Temp.	25	15	10	0 °C
0.01 m HCl/ 0.09 m KCl		2.098	2.098	2.098	2.098
0.1 m CH ₃ COOH/ 0.1 m NaAC		4.652	4.659	4.653	4.679
0.025m KH ₂ PO ₄ /0.025m Na ₂ HPO ₄		6.865	6.900	6.923	6.984
0.05 m Na ₂ B ₄ O ₇ · 10 H ₂ O		9.169	9.292	9.332	9.480

Der Auswertung der Titrationskurve wurde der p_H, d.h. die Wasserstoffionenkonzentration (nicht die Aktivität) zu grunde gelegt, da es nicht gerechtfertigt erschien, die "Aktivität" von Huminsäure berechnen zu wollen.

Zur Berechnung des p_H der Puffer aus den Tabellenwerten des pH diente die DEBYE-HÜCKEL-Gleichung.

$$(14) \quad \log \gamma = \frac{A \cdot z^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot a \cdot \sqrt{I}}$$

γ : Aktivitätskoeff.
 A, B : temp.abh. Konstanten
 a : interionischer Abstand; $[H^+] : a = j$
 I : Ionenstärke /79/

Für den Zusammenhang von pH und p_H gilt:

$$(15) \quad p_{\text{H}} = \text{pH} + \log \gamma$$

Diese Form der DEBYE-HÜCKEL-Gleichung (Gl. 14) gilt für Systeme mit einer Ionenstärke bis zum maximalen Wert $I = 0.1$.

In Tabelle A1 im Anhang sind die pCH-Werte der vier genannten Puffersysteme für die Ionenstärken $I = 0.1, 0.05$ und 0.01 , sowie ihre Temperaturabhängigkeit im Bereich zwischen $0 - 25^{\circ}\text{C}$ zusammengestellt.

3.1.3 Bestimmung des Ionenproduktes des Wassers (pK_{W})

Die Verwendung des pCH vereinfachte die Ermittlung des pK_{W} -wertes des Wassers, da mit Konzentrationen gerechnet wurde. Anstelle der ebenfalls möglichen Berechnung aus Ionenstärke und DEBYE-HÜCKEL-Gleichung (Gl. 14) wurde der " $\text{pK}_{\text{C}_{\text{W}}}$ "-Wert direkt durch Titration ermittelt, um die Genauigkeit der späteren Auswertung der Titrationsen von Gewässersäuren zu erhöhen.

Für eine starke Säure gilt folgende Titrationsgleichung:

$$\text{SR} = \text{SX} + V \cdot \left(\frac{10^{-\text{pK}_{\text{W}}^{\text{e}}}}{10^{-\text{pCH}}} - 10^{-\text{pCH}} \right)$$

SR = zugefügter Titrant (Val)

SX = dissoziierte Wasserstoffionen der Salzsäure (Val)

V = Volumen des Titrationsansatzes

$\text{pK}_{\text{W}}^{\text{e}}$ = neg. Log. des Ionenproduktes des Wassers

pCH = neg. Log. der Wasserstoffionenkonzentration

Für diese Untersuchung wurden alle Eichtitrationen in einem CsCl-Medium mit Salzsäure (1 ml 0.1 m HCl) durchgeführt. Die Berechnung der $\text{pK}_{\text{C}_{\text{W}}}$ -Werte durch das Programm PEITI (s. Anhang) erfolgte unter Vorgabe des Elektrodennullpunktes (pCH_0), der Elektrodensteigung (ST) und der vorgelegten Stoffmenge (SX) an Salzsäure.

Für die verschiedenen Ionenstärken und Temperaturen wurden die in Tabelle 10 aufgeführten pK_{w} -Werte erhalten.

TABELLE 10: Berechnete pK_{w} -Werte bei verschiedenen Ionenstärken und Temperaturen

Temperatur	Ionenstärke	pK_{w}	Elektrodennullpunkt ($p\text{H}_0$)	E-Steigung (ST)
0°C	0.1	14.401	6.91	-0.0183
	0.05	14.443	6.93	"
	0.01	14.482	6.95	"
10°C	0.1	14.107	6.90	-0.0177
	0.05	14.131	6.91	"
	0.01	14.162	6.94	"
15°C	0.1	14.003	6.92	-0.0176
	0.05	14.006	6.93	"
	0.01	14.021	6.96	"
25°C	0.1	13.820	6.91	-0.0171
	0.05	13.840	6.92	"
	0.01	13.874	6.95	"

Abweichungen: $\sigma pK_{\text{w}} : \leq \pm 0.01$
 $\sigma p\text{H}_0 : \leq \pm 0.01$
 $\sigma \text{ST} : \leq \pm 0.0001$

3.2 Untersuchung von Moor-Huminsäure

3.2.1 Titrationskurven

Die Titrationskurven werden am Beispiel der Moor-Huminsäure (HSKA) diskutiert. In Abbildung 16 sind die Titrationskurven von Essigsäure und Moor-Huminsäure dargestellt. Die Essigsäuretitration zeigt einen steilen Anstieg am Neutralisationspunkt, dagegen ist für Huminsäure ein flacher Titrationskurvenverlauf zu erkennen. Dieser Befund legt den Schluß nahe, daß sich Moor-Huminsäure wie eine mehrbasige Säure verhält und dadurch der flache Kurvenverlauf hervorgerufen wird.

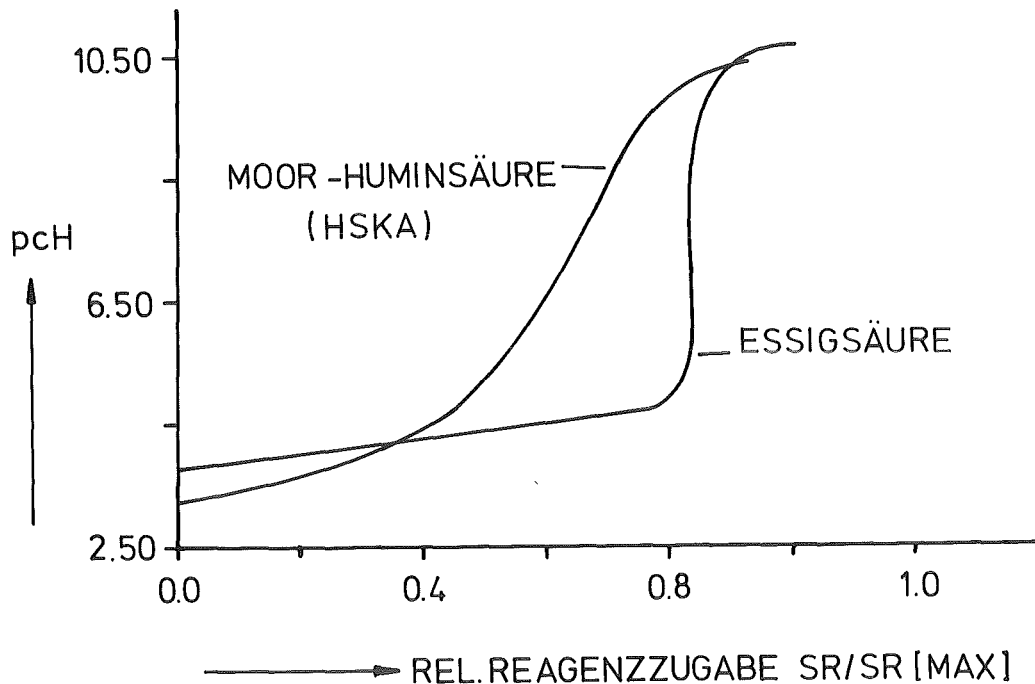


ABBILDUNG 16: Titrationskurven von Essigsäure und Moor-Huminsäure

Es wurde dazu zum Vergleich die zweibasige Vanillinsäure titriert. Abbildung 17 zeigt die Titrationskurven von Huminsäure und der Vanillinsäure in etwas gegen Abbildung 16 veränderter Darstellung als pCH gegen neutralisierte Protonen, wodurch beide Kurven besser

zur Deckung kommen. Man erkennt bei Vanillinsäure einen zweistufigen Verlauf und man kann sich vorstellen, daß eine vielbasige Säure eine glatte, flache Titrationskurve ergeben müßte, vorausgesetzt die pK-Werte unterscheiden sich nicht zu stark.

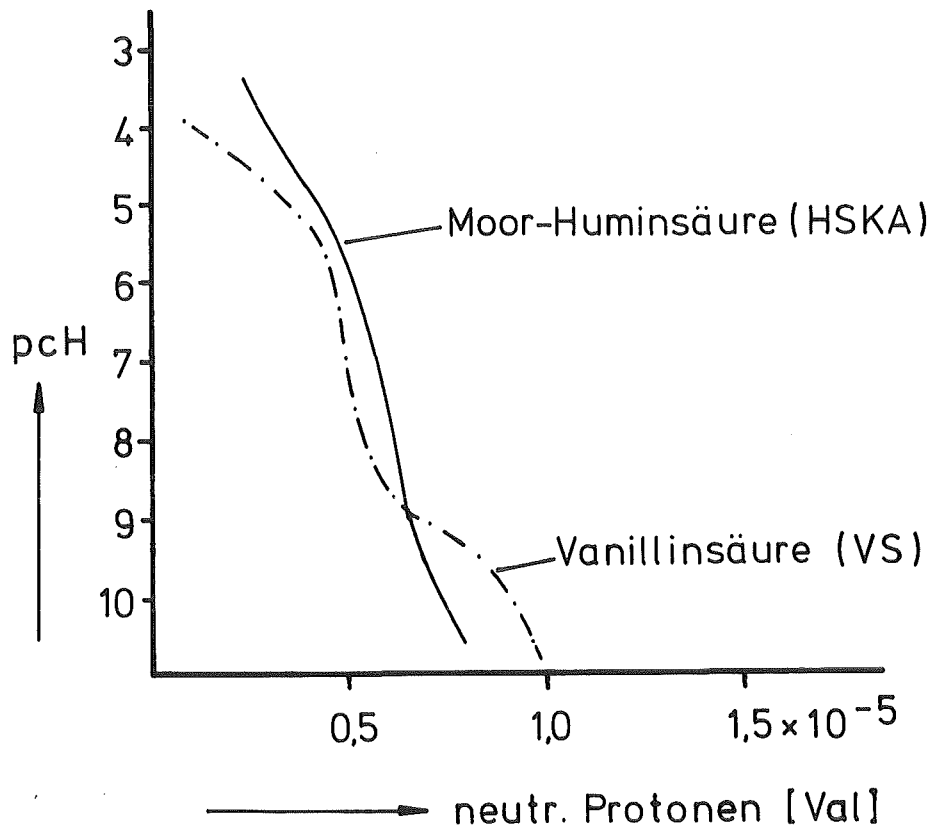


ABBILDUNG 17: Titrationskurve von Vanillinsäure (VS) und der Moor-Huminsäure (HSKA)

Die differentielle Auftragung der Titrationsergebnisse in Abbildung 18 ergibt ein Bild, das diese Vermutung bestätigt. Vanillinsäure zeigt zwei Maxima, die gut getrennt sind. Huminsäure läßt mindestens vier dicht beieinander liegende Maxima erkennen. Während die beiden

Maxima von Vanillinsäure äquidistant sind (VS_1, VS_2), liegt bei Moor-Huminsäure in einem engen Bereich ein Hauptmaximum vor, das aus mehreren Einzelmaxima zu bestehen scheint. Diese Einzelmaxima haben verschiedene Abstände, d.h. ihre Anteile aus gesamten Laugenverbrauch sind unterschiedlich und stehen nicht in einem geradzahigen Verhältnis, wie es bei "normalen" mehrbasigen Säuren der Fall wäre.

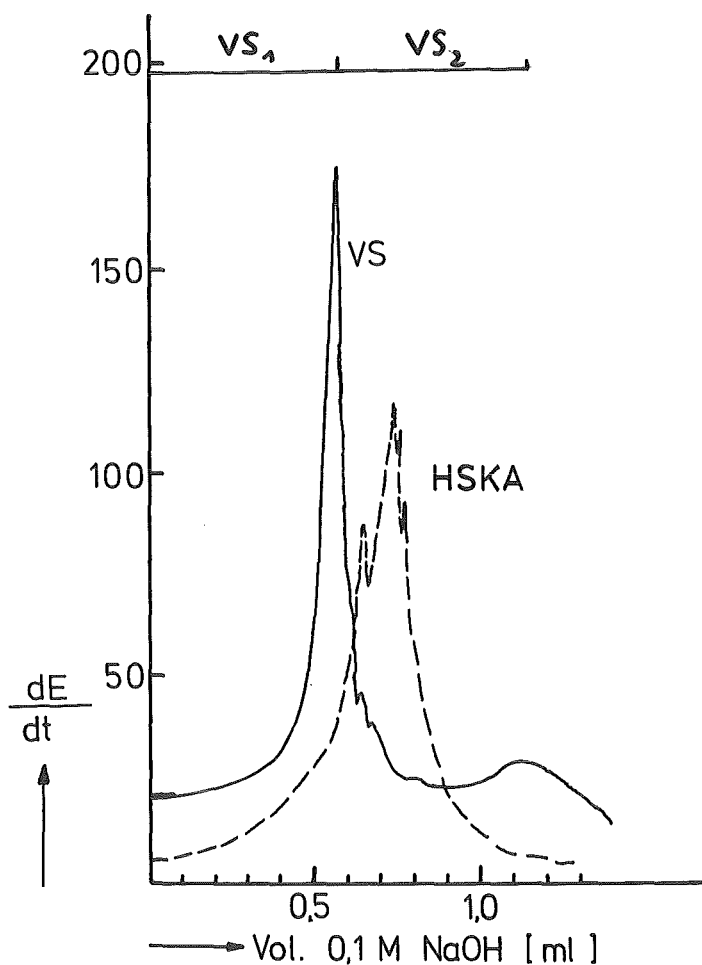


ABBILDUNG 18: Differentielle Titrationskurven von Vanillinsäure und Moor-Huminsäure

Es scheint aber eine begrenzte Anzahl von Säuregruppen vorzuliegen. Der differentielle Kurvenverlauf zeigt offensichtlich, daß für die Beschreibung des Säureverhaltens einer Moor-Huminsäure eine Dissoziationskonstante nicht ausreicht.

3.2.2 Beschreibung der Titrationskurve von Moor-Huminsäure mit dem Dissoziationsmodell von KATCHALSKI und SPITNIK

Die Auswertung der Titration von der Moor-Huminsäure (HSKA) nach Gleichung 9 ergab folgende Zahlenwerte der Konstanten:

$$SX = 0.91 \pm 0.01 \text{ mVal NaOH}$$

$$pK = 5.11 \pm 0.09$$

$$M = 0.201 \pm 0.009$$

Aus der relativen Standardabweichung der Konstanten könnte man zunächst schließen, daß die Titration durch das KATCHALSKI-SPITNIK-Modell akzeptabel beschrieben wird. Trägt man die Differenz $SR_{\text{exp.}} - SR_{\text{ber.}}$ gegen $SR_{\text{exp.}}$ auf (Abbildung 19), so stellt man jedoch fest, daß systematische Abweichungen vorliegen. Das Modell trifft also nicht zu, sondern liefert nur eine empirische Beschreibung der Titrationskurve, wie auch die Abweichungen (bis zu 4%) der berechneten Titrationskurve deutlich zeigt.

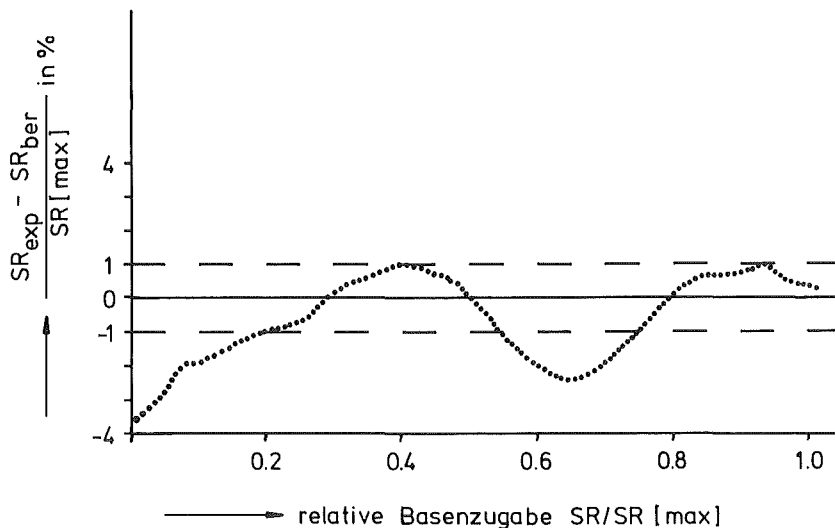


ABBILDUNG 19: Systematische Abweichung der nach dem Modell von KATCHALSKI+SPITNIK berechneten von der experimentellen Titrationskurve einer Moor-Huminsäure

Dieser Befund legt den Schluß nahe, daß das Dissoziationsmodell von KATCHALSKI und SPITNIK, das für einheitliche Polymersäuren gilt, für Moor-Huminsäure nicht oder zumindest bedingt anwendbar ist. Moor-Huminsäure hat im Gegensatz zu Polymersäuren ein komplexeres Dissoziationsverhalten und kann deshalb nicht mit einer Dissoziationskonstanten beschrieben werden.

Es wurde versucht, ob eine ausreichende Beschreibung ohne systematische Abweichung gelingt, wenn man zwei Terme nach dem KATCHALSKI-SPITNIK-Modell anwendet (Gleichung 16)

$$(16) \quad SR = \frac{SX_1 \cdot K_1^N}{[H^+]^N + K_1^N} + \frac{SX_2 \cdot K_2^M}{[H^+]^M + K_2^M} + V \cdot \left(\frac{K_w}{[H^+]} - [H^+] \right)$$

(s. ANHANG APL-Programm PKS2)

Die Auswertungen erbrachten folgendes Ergebnis:

$$\begin{array}{ll} SX_1 = 0.62 & SX_2 = 2.93 \text{ mVal NaOH} \\ pK_1 = 3.80 & pK_2 = 14.64 \\ N = 2.4 & M = 4.2 \end{array}$$

Eine Fehlerberechnung konnte nicht durchgeführt werden, da das Rechenprogramm nach 100 Iterationen abbricht, ohne daß ein Minimum der Fehlerquadratsumme erreicht ist. Die Abweichungen zwischen gemessener und berechneter Titrationskurve machten weniger als 1% aus; es wurde also eine befriedigende Beschreibung der Titrationskurve gefunden. Dennoch widerspricht die Annahme von zwei Summanden dem theoretischen Ansatz von KATCHALSKI und SPITNIK. Auch fällt es schwer aus den Konstanten plausible Rückschlüsse zur Struktur herzustellen.

Die Zahlenwerte der Dissoziationskonstanten ($pK_1=3.8$, $pK_2=14.6$) entsprechen zwei Arten acider Gruppen mit einem engen Spektrum um

pK = 3 und einem breiten Bereich um pK = 14.6, wobei der starksaure Bereich Carboxyl-, der schwachsaure Bereich Hydroxylgruppen, wie sie z.B. in Salizylsäure vorliegen, zugeordnet werden können. Diese Einteilung ist jedoch widersprüchlich, da man erstens aus der differentiellen Titrationskurve der Moor-Huminsäure (Abbildung 18) auf mehr als zwei acide Gruppen schließen muß und zweitens die "zweite" Dissoziationskonstante mit pK = 14.6 so hoch liegt, daß sie bei der nur bis pH = 10.5 durchgeführten Titration gar nicht erfaßt worden wäre.

3.2.3 Berechnung der Titration einer Moor-Huminsäure mit dem Modell einer mehrbasigen Säure

Für eine mehrbasige Säure lautet die Titrationsgleichung:

$$(17) \quad SR = \frac{H^{n-1} K_1 + 2 H^{n-2} K_1 K_2 + \dots + n H^{n-n} K_1 \dots K_n}{H^n + H^{n-1} K_1 + H^{n-2} K_1 K_2 + \dots + H^{n-n} K_1 \dots K_n} \cdot SX + V \left(\frac{K_w}{[H^+]} - [H^+] \right)$$

$$= \frac{\sum_{i=1}^n i H^{n-i} \prod_{j=1}^i K_j}{\sum_{i=0}^n H^{n-i} \prod_{j=0}^i K_j} \cdot SX + V \cdot \left(\frac{K_w}{[H^+]} - [H^+] \right)$$

(s. ANHANG APL-Programm PACKN)

Charakteristisch ist, daß alle Säuregruppen gleichen Anteil an der Basekapazität haben.

Die zu bestimmenden Größen sind SX und pK₁ bis pK_n.

Bei der Auswertung wurde schrittweise vorgegangen, d.h. zunächst mit einem, dann mit zwei u.s.w. pK-Werten gerechnet. In Tabelle 11 sind die Ergebnisse mit der relativen Standardabweichung aufgeführt. Es ist zu erkennen, daß mit steigender Anzahl der pK-Werte die relative Abweichung (σ_{SR}) abnimmt und anscheinend einem Grenzwert (0.098) zuläuft.

TABELLE 11: Dissoziationskonstanten von Moor-Huminsäure berechnet nach einem Modell für eine mehrbasige Säure

	1	2	3	4	5	6	7	8
pK ₁	4.00 ± 0.05	3.18 ± 0.05	2.73 ± 0.05	2.59 ± 0.07	2.45 ± 0.20	2.40 ± 0.20	2.80 ± 0.15	2.47 ± 0.47
pK ₂		6.38 ± 0.09	4.72 ± 0.04	3.84 ± 0.03	3.47 ± 0.04	3.36 ± 0.04	3.11 ± 0.25	3.42 ± 0.61
pK ₃			9.30 ± 0.06	5.80 ± 0.04	4.67 ± 0.04	4.41 ± 0.03	4.01 ± 0.03	3.71 ± 0.05
pK ₄				9.55 ± 0.04	6.93 ± 0.06	6.10 ± 0.04	4.89 ± 0.03	4.47 ± 0.03
pK ₅					9.80 ± 0.06	9.22 ± 0.04	6.69 ± 0.05	5.50 ± 0.03
pK ₆						10.78 ± 0.04	9.34 ± 0.04	7.54 ± 0.05
pK ₇							10.54 ± 0.04	9.67 ± 0.04
pK ₈								10.53 ± 0.03
ΣSX_1	0.730 ±0.013	0.810 ±0.007	0.899 ±0.006	0.892 ±0.004	0.899 ±0.006	0.995 ±0.005	0.959 ±0.004	0.958 ±0.004
σ_{SR}	3.827	0.136	0.123	0.100	0.101	0.100	0.098	0.098

Wie Abbildung 20 zeigt, nimmt die Standardabweichung der pK-Werte dagegen mit steigender pK-Wert-Anzahl zu. Die Standardabweichung von SX (der gesamten Basenkapazität) nimmt bis zum Angleich mit vier pK-Werten stetig ab und pendelt sich allmählich um den Wert 0.005 ein. Diese Auswertung zeigt, daß man das Titrationsverhalten einer Huminsäure als mindestens vierbasige Säure deuten kann.

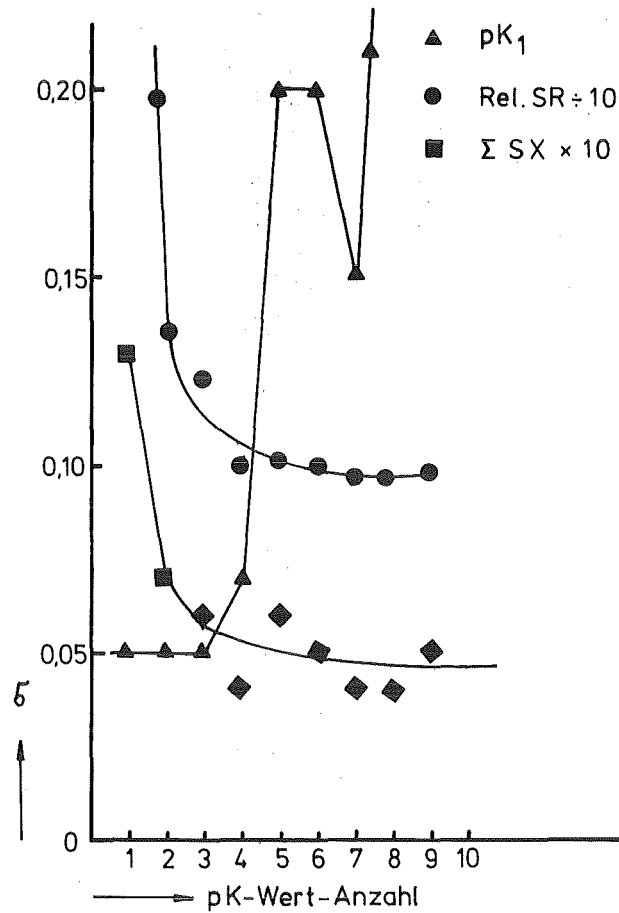


ABBILDUNG 20: Abweichungen (δ) der berechneten Konstanten (pK_1), der Basenzugabe (ΣSX) und dem rel. Fehler (REL SR) beim Angleich der Titrationskurve der Moor-Huminsäure (HSKA) durch ein mehrbasiges Dissoziationsmodell

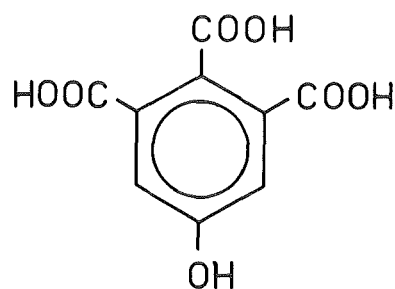
Welche Aussagen können dadurch über Struktur und Reaktivität getroffen werden?

Aus der Literatur /80,81/ sind die pK-Werte für Hemimellitsäure (1.2.3 Benzoltricarbonsäure) und Trimellitsäure (1.2.4 Benzoltricarbonsäure) bekannt (Tabelle 12).

TABELLE 12: pK-Werte von Hemimellit-, Trimellit- und Moor-Huminsäure

	pK ₁	pK ₂	pK ₃	pK ₄
Hemimellitsäure	2.62	3.82	5.51	-
Trimellitsäure	2.40	3.71	5.01	-
Moor-Huminsäure	2.59	3.84	5.80	9.55

Eine Ähnlichkeit von pK₁₋₃ von Huminsäure mit den Tricarbonsäuren ist unverkennbar. Wenn der vierte pK-Wert (pK = 9.55) einer Hydroxylgruppe zugeordnet würde, hätte der daraus resultierende Induktive Effekt zur Folge, daß Carboxylgruppen, die in ortho- bzw. meta-Stellung an Benzolring stünden, eine Erniedrigung ihres pK-Werts erfahren würden, wohingegen die para-Carboxylgruppe zu höheren Werten tendiert. Ein pK-Wert einer Hydroxylgruppe würde dabei von para- oder meta-ständigen Carboxylgruppen erniedrigt (pK < 10), in ortho-Stellung (als Vergleich Salizylsäure) erhöht (pK > 10). Faßt man diese Aspekte zusammen, so bleibt im Endeffekt nur eine mögliche Struktur einer mehrbasigen Carboxyl-Hydroxylsäure übrig die alle Bedingungen erfüllt :



3.4.5 Tricarboxylphenol (MM = 226.15)

Elementaranalyse: C 47.6%, H 2.7%, O 49.5%

Im assoziierten Molekülverband könnte in Anlehnung an das Fulvosäuremodell von SCHNITZER (Kap.2.4, Abb.8) folgende Verbindungen postuliert werden:

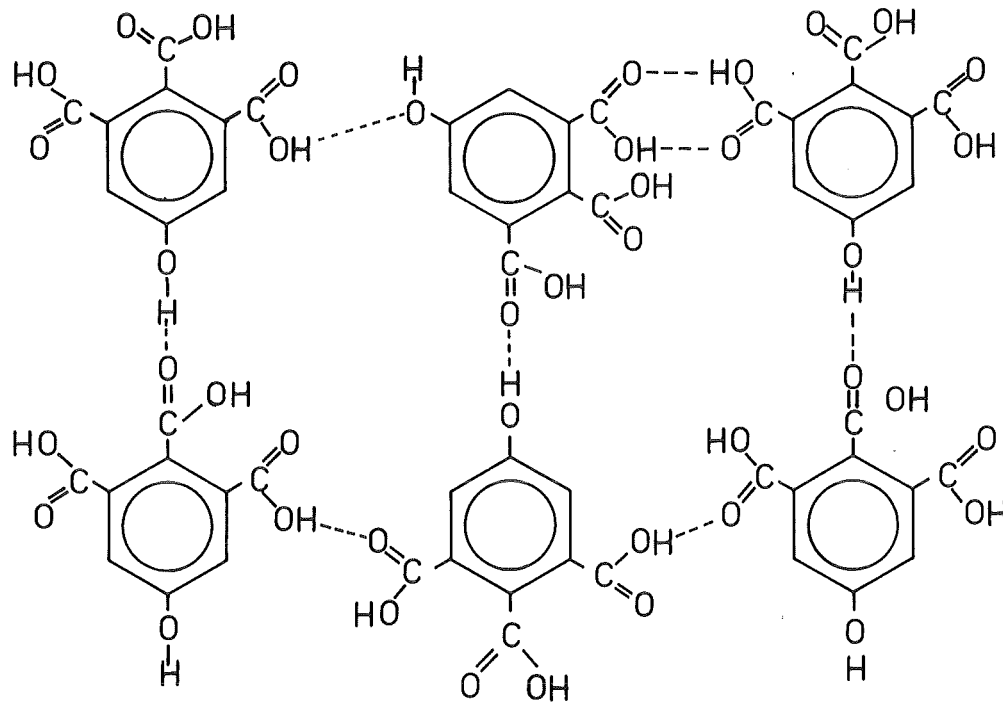


ABBILDUNG 21: Assoziierter Molekülverband aus Tricarboxylphenol-einheiten (molare Masse: 1357)

Die Annahme, bei Huminsäure läge eine mehrbasige Säure vor, ist, wie dargestellt, unstrittig schlüssig. Dennoch bleiben einige Fragen diesbezüglich offen.

Die beschriebenen Molekülassoziationen müßten bei einer Diafiltration im salzsauren Medium (pH = 1) die Membran (Trenngrenze MM = 1000) passieren. Ferner sind die in den Elementaranalysen auftretende Elemente Schwefel und Stickstoff unberücksichtigt geblieben. Man muß also zusätzlich zu diesen "Bausteinen" noch Hauptvalenzbindungen annehmen, über die diese Auswertung natürlich keine Aussagen machen kann. Dennoch ist die Beschreibung einer Huminsäure als mehrbasige Säure eine überaus nützliche und überschaubare Darstellungsweise. Von Interesse wäre nun die Gegenüberstellung mit einem Huminsäuremodell, das mehrere, chemisch voneinander unabhängige Säuregruppen veranschlagt.

3.2.4 Dissoziationsmodell für einbasige schwache Säuren angewandt auf Gewässer-Säuren

Das von EBERLE und FEUERSTEIN vorgeschlagene Modell für Huminsäure beruht auf der Annahme, daß die Säuregruppen dieses Moleküls soweit auseinander liegen, daß gegenseitige induktive bzw. mesomere sowie inter- und intramolekulare Einflüsse ausgeschaltet sind. Hinsichtlich der Struktur käme ein kettenförmiges Molekül in Frage wie es von CHRISTMAN /56/ vorgeschlagen wurde.

In Abbildung 22 ist die Differenz der pK-Werte von aliphatischen und aromatischen Bicarbonsäuren gegen die Anzahl der dazwischenliegenden C-Atome aufgetragen.

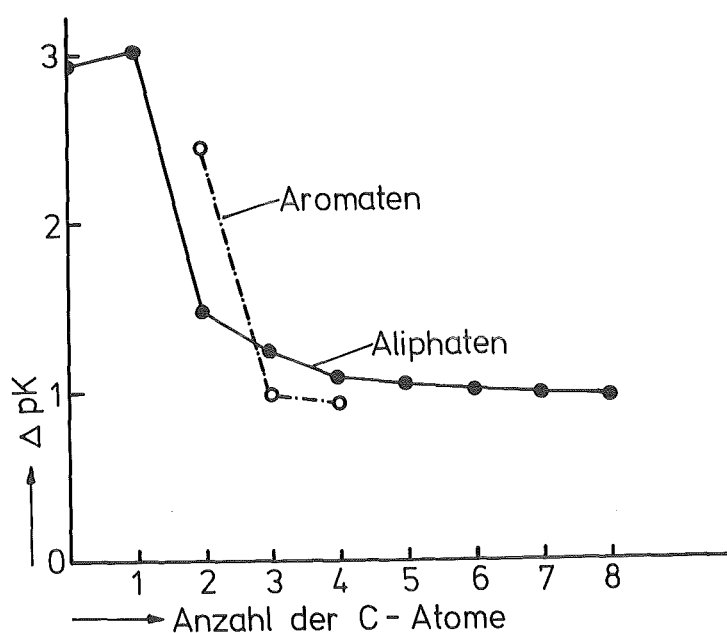


ABBILDUNG 22: Differenz der pK-Werte (ΔpK) von Bicarbonsäuren in Abhängigkeit von den dazwischen liegenden C-Atomen

Gemäß dieser Darstellung erfahren aliphatische Bicarbonsäuren ab vier C-Atome zwischen den Carboxylgruppen keine merkliche Veränderung hinsichtlich des ΔpK ; bei aromatischen Bicarbonsäuren schon ab 3 C-Atome, d.h. entweder ist die gegenseitige Beeinflussung konstant oder nicht mehr vorhanden. Dies hat zur Folge, daß das Dissoziationsmodell von EBERLE und FEUERSTEIN gültig sein kann, wenn die Carboxylgruppen mindestens 3 - 4 C-Atome voneinander entfernt sind.

Die Auswertung der Titrationskurven von Huminsäure nach der Gleichung für mehrere einbasige Säuren (Gleichung 18) erfordert den gleichzeitigen Angleich der pK-Werte und deren individuellen Anteile (SX_i).

$$(18) \quad SR = V \left(\frac{K_W}{[H^+]} - [H^+] \right) + \sum_{i=1}^n \frac{SX_i \cdot K_i}{[H^+] + K_i}$$

(s. ANHANG APL-Programm PFEU)

Die Auswertung der Titrationskurve erbrachte die in Tabelle 13 aufgeführten Dissoziationskonstanten. Dabei wurde wieder zunächst mit einer, dann mit zwei usw. Dissoziationskonstanten gerechnet.

TABELLE 13: Berechnung der Dissoziationskonstanten von Huminsäure nach EBERLE und FEUERSTEIN

	1	2	3	4	5	6
pK ₁	4.00 ± 0.05	3.56 ± 0.03	3.25 ± 0.02	3.11 ± 0.02	3.03 ± 0.02	2.98 ± 0.02
pK ₂		8.09 ± 0.11	5.57 ± 0.05	4.98 ± 0.03	4.66 ± 0.04	4.50 ± 0.05
pK ₃			9.44 ± 0.05	7.34 ± 0.06	6.33 ± 0.06	5.84 ± 0.09
pK ₄				9.89 ± 0.03	8.39 ± 0.07	7.52 ± 0.11
pK ₅					10.19 ± 0.04	9.23 ± 0.11
pK ₆						10.75 ± 0.21
ΣSX _i	0.730 ±0.013	0.833 ±0.020	0.887 ±0.018	0.921 ±0.016	0.954 ±0.020	1.055 ±0.090
σSR	3.827	1.122	0.898	0.108	0.098	0.098

Aus Tabelle 13 wird deutlich, daß die Standardabweichung (σ_{SR}) einem Grenzwert (0.098) zustrebt. Dagegen wird mit steigender Anzahl der vorgegebenen pK-Werte auch deren Abweichung größer. Wie bei dem mehrbasigen Modell kann auch hier ein "Minimum" der Fehler gefunden werden und zwar bei fünf pK-Werten.

Die folgenden Auswertungen der Titrationskurven von Huminsäure nach dem Dissoziationsmodell von EBERLE und FEUERSTEIN erfolgten deshalb jeweils mit fünf pK-Werten. Bei Vorgabe von sieben oder mehr pK-Werten bricht das Programm PFEU nach hundert Iterationsschritten weitere Berechnungen ab.

Ordnet man die ersten drei pK-Werte ($pK = 3 - 6.3$) Carboxyl- und pK_4 und pK_5 in dem Bereich zwischen 8.4 - 10.2 Hydroxylgruppen zu, so besteht ein Verhältnis von Carboxyl zu Hydroxyl von 3:2. Die Carboxylgruppen müssen einerseits in einer aliphatisch stark verzweigten Umgebung (pK_3), andererseits in der Nähe von elektronenziehenden Substituenten sitzen (pK_1). Bezüglich der Hydroxylgruppen genügen einfache aliphatische Reste zur Erhöhung des pK-Werts oder induktive bzw. mesomere Gruppen zu dessen Senkung.

Diese Voraussetzungen kann das kettenförmige Huminsäuremodell von CHRISTMAN /56/ voll erfüllen, dennoch soll dieses Modell ausschließlich der Veranschaulichung dienen. Aus Säurekonstanten allein können kaum derart komplexe Strukturen erfaßt werden, wie sie bei Huminsäure vorliegen.

Untersuchungen an Polymersäuren und Huminsäuren haben gezeigt /66/, daß mit steigendem pH-Wert die Makromoleküle in kettenförmige Strukturen übergehen. Im protonierten Zustand werden Polysäuren allgemein als kugelförmige, "sphärische" Moleküle behandelt aus denen sich mit zunehmender Deprotonierung eine lineare Form ausbildet. Ob dasselbe Verhalten auch Huminsäure zeigt ist zur Zeit nicht geklärt.

3.2.5 Diskussion der vorgestellten Dissoziationsmodelle

Die vorgestellten Dissoziationsmodelle (mehrbasiges Säuremodell und "Pseudomischung" mehrerer einbasiger Säuren) erbrachten unterschiedliche Ergebnisse hinsichtlich der pK-Werte. In Abbildung 23 sind die pK-Werte und deren Anteile von der Moor-Huminsäure (HSKA), berechnet nach diesen beiden Modellen aufgeführt. Bei der Betrachtung der ersten drei pK-Werte (pK_{1-3}) fällt auf, daß die Summe der Anteile SX_{1-3} fast gleich dem SX des mehrbasigen Modells ist (mehrbasiges Modell: 0.669, Mischung einbasiger Säuren: 0.651). Beide Modelle ergeben also die gleiche Anzahl der Säuregruppen pro Molekül zumindest für die drei acidesten pK-Werte.

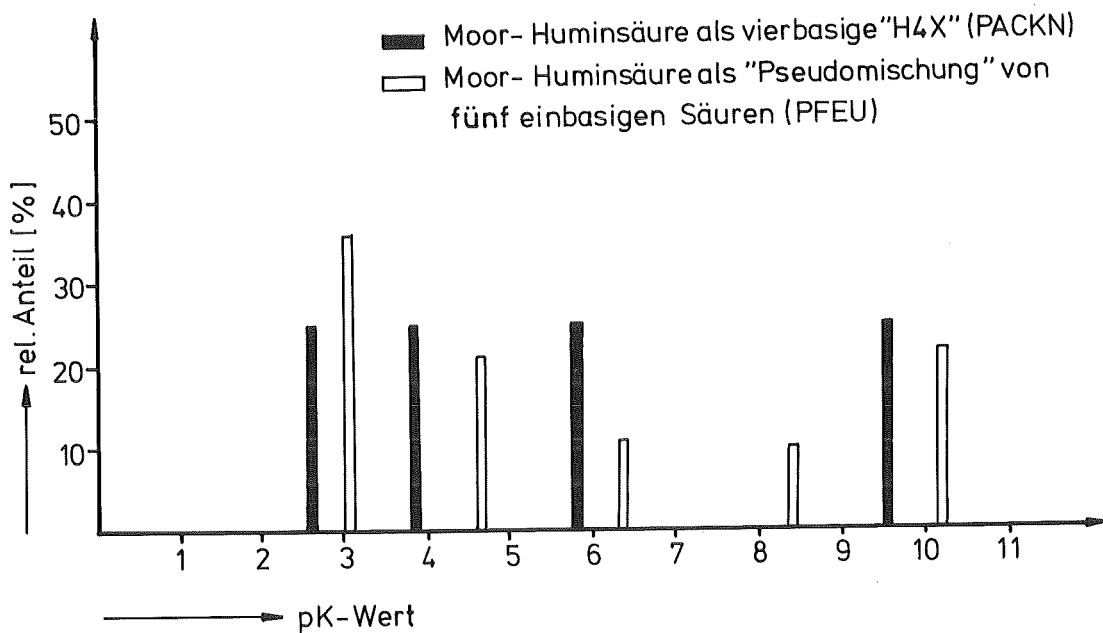


ABBILDUNG 23: pK-Werte der Moor-Huminsäure (HSKA) berechnet als eine vierbasige Säure und als eine "Pseudomischung" von fünf einbasigen Säuren

Weiteren Aufschluß über beide pK-Wertspektren bringt eine pK-Wertverteilung (Abbildung 24). Hier wurden die pK-Werte in einem Bereich zwischen 2 - 12 in Abständen von 0.5 pK-Einheiten festgehalten und für jeden einzelnen pK der individuelle Anteil berechnet. Aus dieser Abbildung wird deutlich, daß von dem Programm PFEU die sieben vorliegenden Maxima zu fünf pK-Werten zusammengefaßt werden; so geschehen mit den Maxima 3+4 und 5+6.

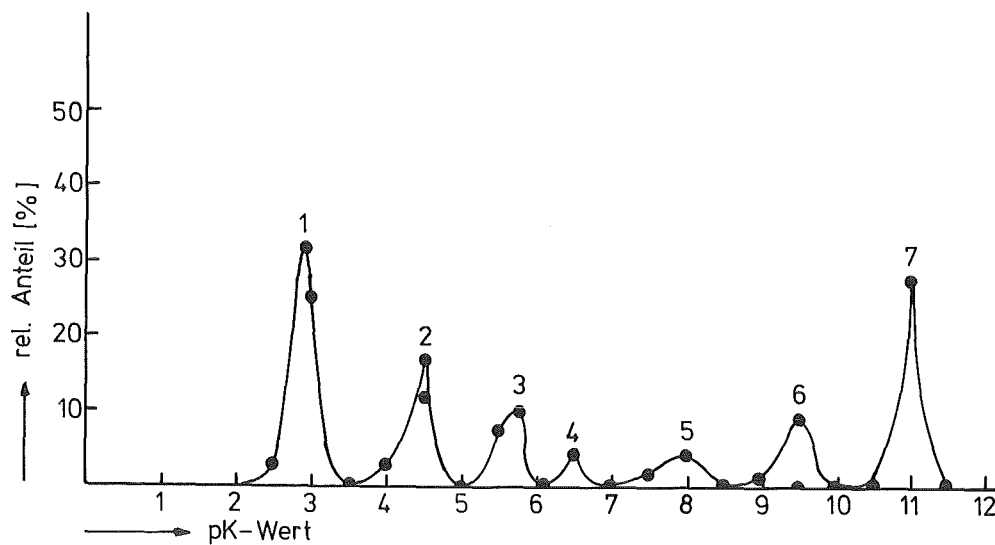


ABBILDUNG 24 : pK-Wert-Verteilung von Huminsäure bei Vorgabe von 20 festen pK-Werten und variablen Anteilen.

Es stellt sich allerdings bei dieser Art von Berechnung die Frage, inwieweit das Ergebnis physikalisch sinnvoll ist. Allgemein gültig ist: je weniger Parameter zum Angleich, desto sinnvoller die Beschreibung /48/. Die in dieser Arbeit angewandte Fehlerminimalisierung unter Verwendung möglichst wenig Parametern trägt dieser Forderung Rechnung. Es scheint somit auch aus dieser Sicht sinnvoll, Huminsäure als mehrbasige Säure mit vier pK-Werten oder als "Pseudomischung" einbasiger Säuren mit fünf pK-Werten zu beschreiben.

3.3. Berechnung der Dissoziationskonstanten von Ligninsulfonsäure und Rhein-Säure

Die in Kapitel 2 aufgearbeiteten Ligninsulfonsäure (LSKA) und Rhein-Säure (RSKA) wurden wie Moor-Huminsäure titriert und die Dissoziationskonstanten nach dem mehrbasigen Modell und nach dem Ansatz für eine "Pseudomischung" einbasiger Säuren berechnet.

- Ligninsulfonsäure

In dem Titrationsansatz wurde etwa doppelt so viel Ligninsulfonsäure als vergleichsweise Moor-Huminsäure eingesetzt, weil dadurch ungefähr die gleiche Anzahl an Meßpunkten (90 - 120) der Titrationskurve erhalten wurde. Das heißt aber, daß in einem Ligninsulfonsäuremolekül gleichen Ausmaßes wie Moor-Huminsäure nur die Hälfte an Säuregruppen vorliegen kann.

Die Auswertung der Titrationskurve nach dem mehrbasigen Dissoziationsmodell erbrachte folgendes Ergebnis:

$$\begin{aligned} \text{pK}_1 &: 2.80 \pm 0.05 \\ \text{pK}_2 &: 9.88 \pm 0.05 \\ \text{SX}_{\text{Ges.}} &: 0.782 \pm 0.011 \text{ mVal NaOH} \end{aligned}$$

Aus den strukturellen Gegebenheiten der Ligninsulfonsäure geht hervor, daß Sulfonsäure- und phenolische Hydroxylgruppen den Hauptteil der Säuren stellen. Diesen Verhältnissen entspricht die Berechnung von zwei pK-Werten weitgehend. Wurden mehr pK-Werte vorgegeben, so fand das Rechenprogramm PACKN kein "Minimum". Für das Modell der "Pseudomischung" einbasiger Säuren wurde wie bei Moor-Huminsäure schrittweise vorgegangen, also zunächst eine, dann zwei u.s.w Dissoziationskonstanten ausgerechnet (Programm PFEU).

In Tabelle 14 sind die Berechnungen mit 4 - 6 pK-Werten aufgeführt.

Hier strebt der Gesamtfehler (σ_{SR}) dem Minimalwert 0.107 zu, wohingegen die Standardabweichung der pK-Werte zunehmen.

TABELLE 14: pK-Werte von Ligninsulfonsäure nach dem Dissoziationsmodell für eine "Pseudomischung" von einbasigen Säuren

pK ₁	2.49 ± 0.02	2.42 ± 0.02	2.41 ± 0.03
pK ₂	5.61 ± 0.08	4.87 ± 0.12	4.73 ± 0.19
pK ₃	8.41 ± 0.08	6.96 ± 0.13	6.47 ± 0.43
pK ₄	10.34 ± 0.04	9.04 ± 0.10	7.79 ± 0.60
pK ₅		10.56 ± 0.08	9.24 ± 0.22
pK ₆			10.64 ± 0.19
$\sum X_i$	0.819 ±0.017	0.876 ±0.035	0.901 ±0.078
σ_{SR}	0.112	0.107	0.107

Wie bei Moor-Huminsäure kann ein "Fehlerminimum" bei fünf pK-Werten gefunden werden. Die relativen prozentuale Anteile von pK₁ und pK₅ betragen zwischen 40 bzw. 38%, die pK₂ - 4-Werte 5, 6, 10%. Es ist deutlich zu erkennen, daß auch in diesem Modell zwei pK-Werte den überwiegenden Anteil (78%) der Säuregruppen ausmachen. Der zweite pK-Wert (pK₂) könnte eventuell einer Carboxylgruppe zugeordnet werden, es fehlt jedoch der Beweis durch andere analytische Methoden (z.B. Spektroskopie).

- Rhein-Säure

Die Einwaage an Rhein-Säure pro Titrationsansatz war etwa 50% höher als bei der Moor-Huminsäure (Hska) um etwa die gleiche Anzahl an Titrationskurvenpunkten zu erhalten. Somit müßte pauschal gesehen auch die Basekapazität um 50% niedriger sein.

Die Berechnung der Titrationskurve nach dem mehrbasigen Modell erbrachte wie bei Moor-Huminsäure 4 pK-Werte:

$$\begin{aligned} \text{pK}_1 &: 2.53 \pm 0.14 \\ \text{pK}_2 &: 3.53 \pm 0.04 \\ \text{pK}_3 &: 5.05 \pm 0.04 \\ \text{pK}_4 &: 8.23 \pm 0.06 \\ \text{SX}_{\text{Ges.}} &: 0.888 \pm 0.003 \end{aligned}$$

Die pK-Werte können wie bei Moor-Huminsäure einzelnen Säuregruppen zugeordnet werden (pK_{1-3} = Carboxyl-, pK_4 = Hydroxylgruppen).

Die Auswertung über das Modell der "Pseudomischung" einbasiger Säuren ergab bei fünf pK-Werten ein "Fehlerminimum" (Tabelle 15)

TABELLE 15: pK-Werte von Rhein-Säure nach dem Modell für eine "Pseudomischung" einbasiger Säuren

pK_1	3.00 ± 0.01	2.99 ± 0.01	2.96 ± 0.20
pK_2	4.76 ± 0.02	4.70 ± 0.02	4.56 ± 0.10
pK_3	6.90 ± 0.03	6.61 ± 0.07	5.52 ± 0.42
pK_4	9.38 ± 0.03	8.14 ± 0.17	6.86 ± 0.15
pK_5		9.63 ± 0.06	8.39 ± 0.29
pK_6			9.66 ± 0.09
ΣSX_i	0.906	0.913	0.913
	± 0.017	± 0.025	± 0.087
σ_{SR}	0.114	0.111	0.109

In diesem Fall hat der Gesamtfehler (GSR) noch keinen Grenzwert erreicht, doch steigt die Standardabweichung der pK-Werte derart an, daß es sinnvoll erscheint sich auf fünf pK-Werte zu beschränken.

- Das Dissoziationsverhalten der untersuchten Gewässer-Säuren im Vergleich

Die Basekapazität bzw. das DOC-Äquivalentgewicht (Tabelle 16) verhalten sich in der Reihe HSKA - RSKA - LSKA wie 4 : 3 : 2 und dieser Befund legt den Schluß nahe, daß Rhein-Säure eine physikalische Mischung aus Moor-Huminsäure und Ligninsulfonsäure darstellt.

TABELLE 16 : Äquivalentgewichte von Moor-Huminsäure, Ligninsulfonsäure und Rhein-Säure

	DOC-ÄG gC/Va1	Base-kapazität mÄqui/gSäure
Moor-Huminsäure	51.9	8.38
Ligninsulfonsäure	112.3	4.61
Rhein-Säure	84.8	6.12

Aus den pK-Werten geht jedoch hervor, daß es sich nicht um eine Mischung der untersuchten Moor-Huminsäure und Ligninsulfonsäure handeln kann.

In Tabelle 17 sind die pK-Werte der drei Gewässer-Säuren nach dem mehrbasigen Säuremodell zusammengestellt.

TABELLE 17: Berechnung der Dissoziationskonstanten von Moor-Huminsäure, Ligninsulfonsäure und Rhein-Säure nach einem Modell für mehrbasige Säuren

	Moor-Huminsäure	Ligninsulfonsäure	Rhein-Säure
pK ₁	2.59 ± 0.07	2.80 ± 0.05	2.53 ± 0.14
pK ₂	3.84 ± 0.03	9.88 ± 0.05	3.53 ± 0.04
pK ₃	5.80 ± 0.04		5.05 ± 0.04
pK ₄	9.55 ± 0.04		8.23 ± 0.06
SX _{ges.}	0.892 ± 0.004	0.782 ± 0.011	0.888 ± 0.003

Hieraus ist ersichtlich, daß sich Rhein-Säure und Moor-Huminsäure wohl ähnlich sind, jedoch nicht identische pK-Werte aufweisen. Rhein-Säure zeigt durchweg niedrigere pK-Werte. Auch müßte pK₄ der Rhein-Säure zwischen 9.6 und 9.9 liegen, wenn tatsächlich eine physikalische Mischung aus Moor-Huminsäure und Ligninsulfonsäure vorläge.

In Abbildung 25 sind alle pK-Werte der drei Gewässer-Säuren nach dem Modell der "Pseudomischung" von fünf einbasigen Säuren dargestellt. Hier sind Rhein-Säure und Huminsäure nahezu identisch, jedoch sind die pK₄₋₅ der Rhein-Säure zu niederen Werten verschoben. Die "Peakhöhen" des pK-Wertspektrums der Rhein-Säure sind jedoch signifikant anders als einer Mischung aus Moor-Huminsäure und Ligninsulfonsäure entspricht. Rhein-Säure kann also nicht als Mischung von Moor-Huminsäure und Ligninsulfonsäure angesehen werden, wohl aber als Mischung von Gewässer-Huminsäure und Gewässer-Ligninsulfonsäure, die möglicherweise durch Umwandlung im Gewässer gebildet wurde. Sie besitzt jedenfalls viele Eigenschaften die mit einer derartigen Zusammensetzung übereinstimmen und es ist ganz plausibel anzunehmen, daß in einem Gewässer Veränderungen der eingeleiteten Stoffe eintreten. Zu berücksichtigen

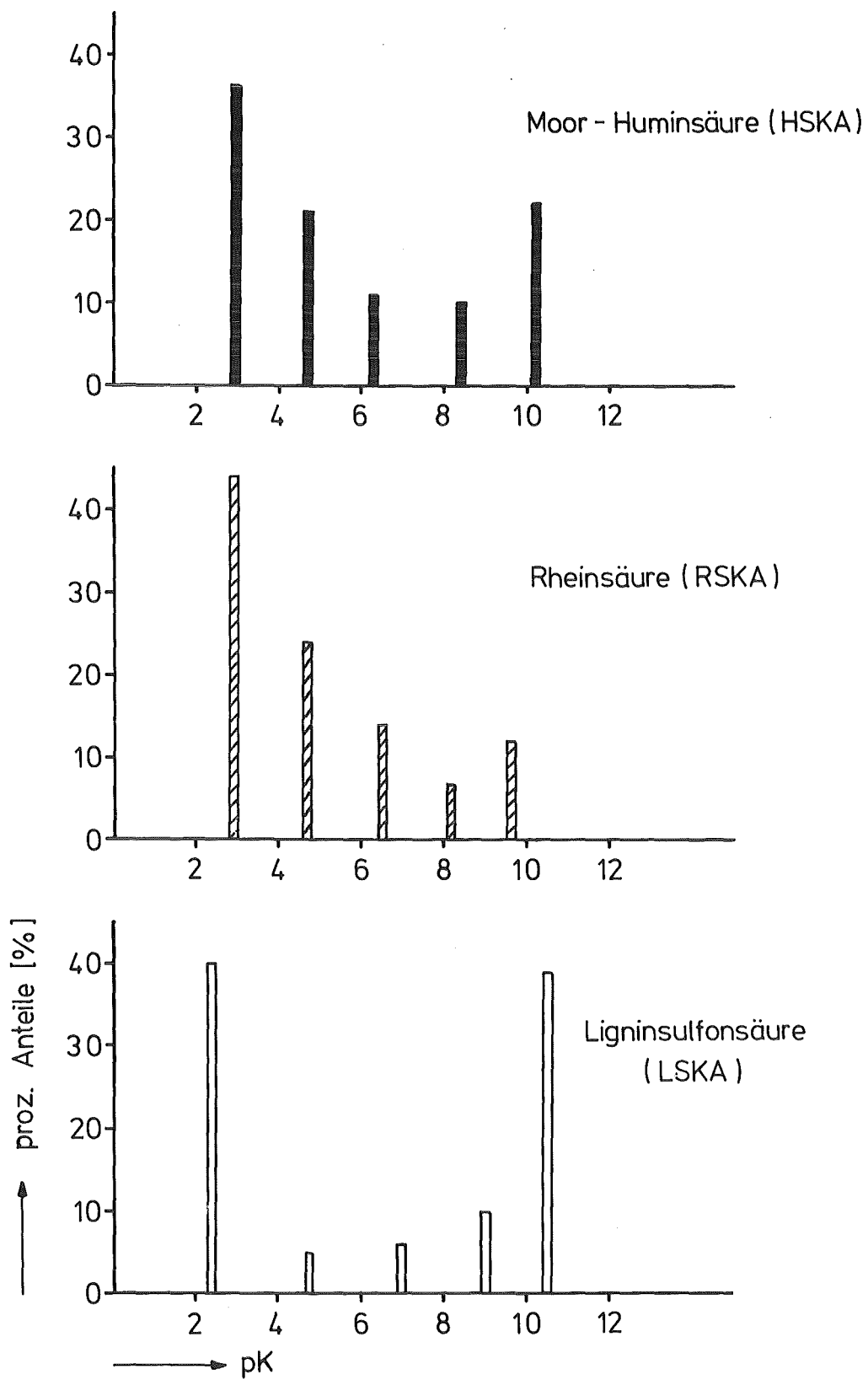


ABBILDUNG 25: pK-Wertspektren der untersuchten Gewässer-Säuren nach dem Modell einer "Pseudomischung" einbasiger Säuren

ist auch, daß eine aus "Dicklauge" isolierte Ligninsulfonsäure verwendet wurde, in Gewässer aber hauptsächlich Ligninsulfonsäure aus dem Bleichprozess bzw. aus den Waschstufen eingeleitet wird.

3.4 Modellsubstanzen zur Simulierung einer Titrationskurve von Rheinsäure

Das von EBERLE+FEUERSTEIN vorgeschlagene Dissoziationsmodell für Huminsäure gilt für Mischungen von einbasigen Säuren; somit müßte dieses Modell auch für bekannte organische Säuren und deren Mischungen anzuwenden sein. Als Modellsubstanzen für Huminsäure schlugen verschiedene Autoren vor allem Carboxylsäuren wie Bernstein-, Phthal-, Salizyl- und Benzoesäure-derivate und Hydroxyverbindungen wie Vanillin, Phenol und Resorzin vor ~~82,83,84,85/~~. Zur Simulierung der gefundenen pK-Werte und der Titrationskurve genügte in dieser Arbeit, die rein physikalische Mischung einzelner organischer Säuren bekannten pK-Werts ohne damit den Anspruch auf ein Molekülmodell für eine Huminsäure erheben zu wollen.

- Titationen

Ansatz: 20 ml 0.0025 m org. Säure
25 ml argon. bidest. H₂O
5 ml 1 m CsCl

eingesetzte Substanzen:

o-Nitrobenzoesäure, Vanillinsäure, Essigsäure, o-Nitrophenol, Bernsteinsäure

- Einzeltitrationsen

	pK ₁	pK ₂	Literaturwert	
o-Nitrobenzoesäure	2.8		2.2 ⁺	/7/
Vanillinsäure	4.4	9.1	4.5	/6/
Nitrophenol	7.2		7.2	/7/
Bernsteinsäure	4.2	5.4	4.2 / 5.6	/8/

⁺ die Abweichung ist auf versch. Meßverfahren zurückzuführen

- Mischung aus Nitrophenol und Vanillinsäure

Ansatz: 10 ml 0.0025m o-Nitrophenol
10 ml 0.0025m Vanillinsäure

	pK ₁ (%)	pK ₂ (%)	pK ₃ (%)
als Mischung titriert	4.4 (33)	7.1 (31)	9.0 (36)
einzelne	4.4 (33)	7.2 (33)	9.1 (33)
Differenz	0.0 (0)	0.1 (2)	0.1 (3)

- Mischung aus o-Nitrobenzoesäure, Vanillinsäure und o-Nitrophenol

Ansatz: 14 ml o-Nitrobenzoesäure
6 ml Vanillinsäure
5 ml o-Nitrophenol

	pK ₁ (%)	pK ₂ (%)	pK ₃ (%)	pK ₄ (%)
als Mischung	2.8 (44)	4.4 (18)	7.1 (16)	9.1 (22)
einzelne	2.8 (46)	4.4 (18)	7.2 (18)	9.1 (18)
Differenz	0.0 (2)	0.0 (0)	0.1 (2)	0.0 (4)

- Mischung aus o-Nitrobenzoesäure, Vanillinsäure, Bernsteinsäure und o-Nitrophenol

Ansatz: 13.5 ml 0.0025 m o-Nitrobenzoesäure
 4.2 ml " Vanillinsäure
 4.8 ml " Bernsteinsäure
 3.0 ml " o-Nitrophenol

	pK ₁ (%)	pK ₂ (%)	pK ₃ (%)	pK ₄ (%)	pK ₅ (%)
als Mischung	3.0 (42)	4.5 (25)	5.6 (11)	7.1 (8)	9.0 (15)
einzel	2.8 (39)	4.3 (26)	5.3 (15)	7.2 (10)	9.1 (11)
Differenz	0.2 (3)	0.2 (1)	0.3 (4)	0.1 (2)	0.1 (4)
Rheinsäure	3.0 (44)	4.7 (25)	6.6 (14)	8.1 (7)	9.6 (12)

Die Wiederfindung der pK-Werte und deren Anteile zeigt, daß das Programm PFEU "richtige" Ergebnisse liefert. Obwohl die pK-Werte z.T. bis zu einer Einheit auseinanderliegen, ähneln sich die Titrationskurven von der Modellmischung und der Rhein-Säure stark (Abbildung 26).

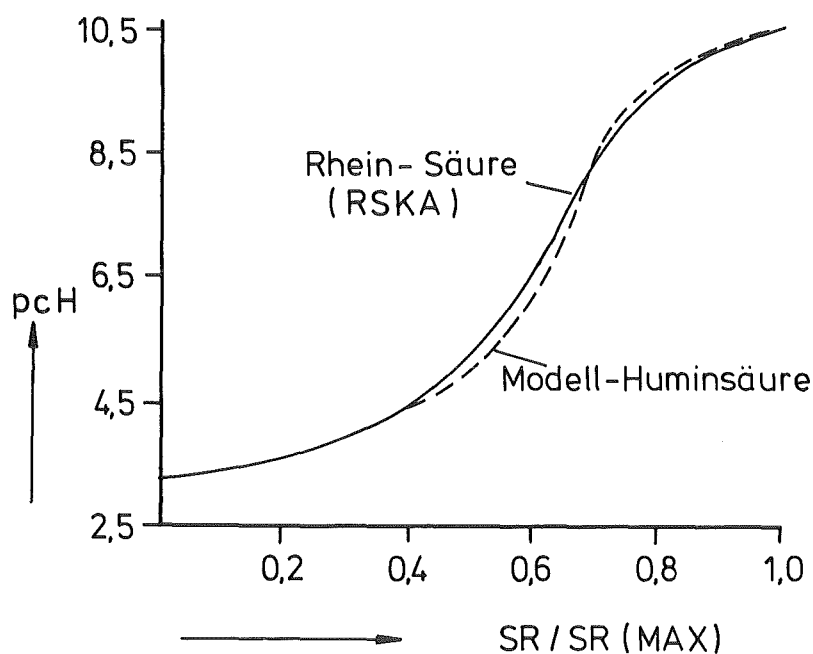


ABBILDUNG 26 : Titrationskurven von Rheinsäure und einer Mischung aus vier versch. organischen Säuren (Modellsäure)

Der Vergleich der pK-Spektren in Abbildung 27 zeigt, daß die Modellmischung vor allem im Bereich der sauren pK-Werte ein gutes Abbild der Rhein-Säure liefert. Es ließ sich ohne Zweifel eine Modellmischung finden, die auch im Bereich der hohen pK-Werte, gleich mit Rhein-Säure ist.

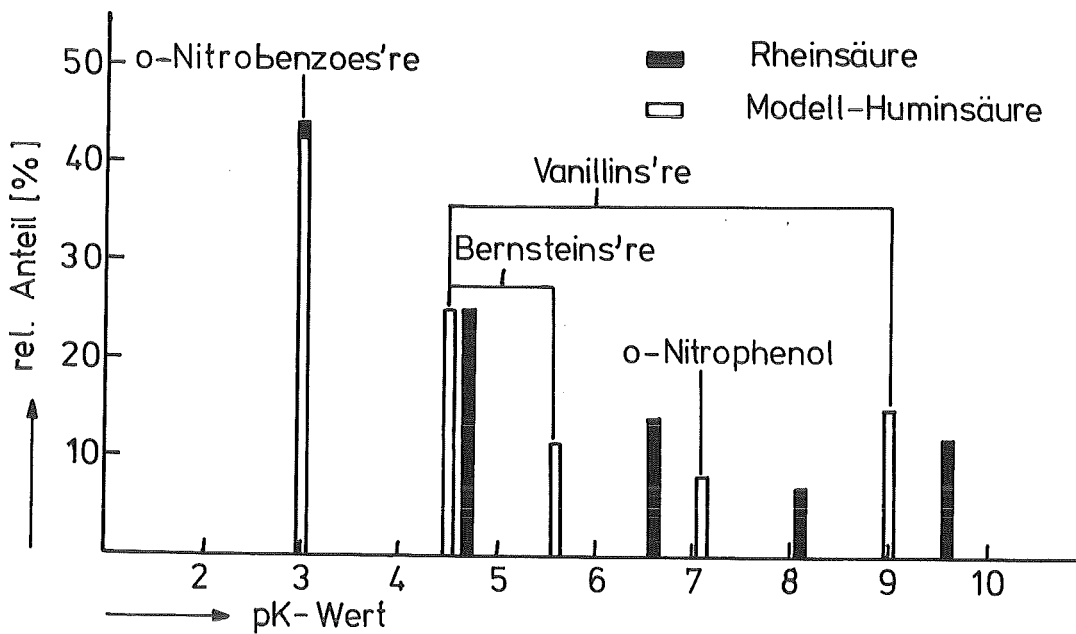
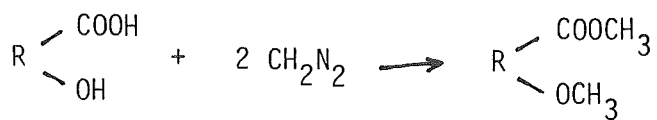


ABBILDUNG 27: pK-Wertspektren von Rhein-Säure und einer "Modellmischung" organischer Säuren

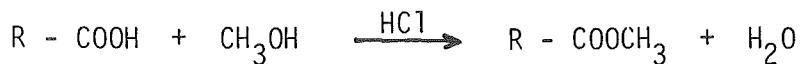
Verschiedene Autoren haben versucht mit derartigen Modellmischungen die organische Substanz des Wassers in synthetischem Wasser zu simulieren. In bezug auf die Dissoziationseigenschaften ist das machbar, aber in bezug auf das sonstige chemische Verhalten muß man das skeptisch beurteilen. Zumindest müßte man die Nitroverbindungen durch andere Substanzen ersetzen und "Sulfonsäuregruppen" einführen. Es sollte aber einfach sein, geeignete Säuren anhand der hier beschriebenen pK-Wertspektren auszuwählen. Die vielfach verwendete Salizylsäure ist allenfalls eine grobe Näherung für die oben genannten Gewässer-Säuren.

3.5 Säureverhalten einiger Derivate von Gewässer-Säuren

Bisherige Untersuchungen zur Erfassung des Säureanteils von Huminsäuren durch Derivatisierung beschränkten sich weitgehend auf wenige chemische Umsetzungen. Für die Bestimmung des Gesamtsäureanteils wird die Umsetzung mit Diazomethan (CH_2N_2) /17,31,86,88/ vorgeschlagen. Dabei reagieren die Carboxyl- und Hydroxylgruppen wie folgt:



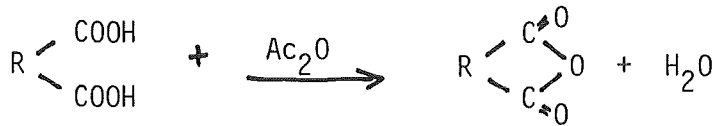
Zur Bestimmung der Carboxylgruppen allein schlägt STEVENSON /31/ die Umsetzung mit methanolischer HCL vor.



Die Acetylierung von Huminstoffen führt zur Veresterung der Hydroxylgruppen /67/.



Es müssen aber dabei folgende Reaktionen der Carboxylgruppen in Betracht gezogen werden



oder



Weiterhin bietet sich die Umsetzung in alkalischer Dimethylsulfatlösung an. Wegen möglichen Nebenreaktionen wurde von dieser Derivatisierung Abstand genommen.

Durch chemische Umsetzung der Moor-Huminsäure und der Ligninsulfonsäure mit Diazomethan, Acetanhydrid und methanolischer HCl sollte weiterer Einblick in das Säureverhalten der Gewässersäuren gewonnen werden. Die Umsetzungen und Aufarbeitungen der Derivate wurden bereits in Kap. 2.5 beschrieben.

- Titrationsansätze

DOC im Titrationsgefäß	HS	LS	
acetylierte Produkte (HSAC, LSAC)	150.9	206.8	mgC/l
methylierte " (HSMC, LSMC)	168.2	215.2	"
Diazotierte Produkte (LSKAD)	- ⁺	319.4	"

⁺ Die diazotierte Moor-Huminsäure konnte wegen Unlöslichkeit nicht titriert werden

- Äquivalentgewichte

Die aus den Titrationskurven berechneten Äquivalentgewichte der Gewässersäuren sind in Tabelle 18 aufgetragen. Wie zu erwarten nimmt das Äquivalentgewicht mit steigendem Methylierungsgrad zu. Diazomethan ist das

TABELLE 18: Äquivalentgewichte der Gewässer-Säurederivate

Produkt	DOC-Äquigew. gC/Va1	Äquivalentgew. gSäure/Va1	Base-kapazität mÄqui/gSäure
Moor-Huminsäure	59.05	119.30	8.38
methyliert (CH ₃ OH/HCl)	76.19	143.76	6.96
acetyliert (Ac ₂ O)	50.85	109.58	9.13
Ligninsulfonsäure	112.27	216.74	4.61
methyliert	136.88	262.72	3.81
acetyliert	107.58	208.49	4.80
mit CH ₂ N ₂ umgesetzt	237.90	415.90	2.40

stärkste Methylierungsmittel und bewirkt bei Ligninsulfonsäure eine Zunahme des Äquivalentgewichtes auf das Doppelte. Durch die Reaktion mit methanolischer HCl wird das Äquivalentgewicht bei beiden Gewässer-Säuren um etwa 20% erhöht. Die Acetylierungsprodukte zeigen hingegen deutlich niedrigere Äquivalentgewichte als die Ausgangsprodukte.

Näheren Aufschluß geben die pK-Werte und deren prozentuale Anteile.

In Tabelle 19 sind die pK-Werte der Ausgangssubstanzen und die Differenz zu den Säurekonstanten der Derivate aufgeführt. Bei der methylierten Moor-Huminsäure streben alle Dissoziationskonstanten zu höheren Werten, auch nimmt der Hydroxylanteil zu. Dies ist die Folge der bei der Reaktion mit den Carboxylgruppen entstandenen Ester, die bei der Titration nicht mehr erfaßt werden. Anders bei der Ligninsulfonsäure, wo die Sulfonsäuregruppen nicht methyliert werden. Acetylierungen bewirken bei Moor-Huminsäure eine Senkung der ersten drei und eine Erhöhung der letzten zwei pK-Werte, was auf die unterschiedliche Reaktivität der Carboxyl- und Hydroxylgruppen zurückzuführen ist.

Bei Moor-Huminsäure und Ligninsulfonsäure steigt der

TABELLE 19 : PK-Werte und deren Anteile (%) der Gewässersäuren und der Derivate (als Differenz)

	pK ₁ (%)	pK ₂ (%)	pK ₃ (%)	pK ₄ (%)	pK ₅ (%)
Moor- Huminsäure	3.03 (36)	4.68 (21)	6.33 (11)	8.39 (10)	10.20 (22)
methyliert	+0.22 (-13)	+0.36 (- 5)	+0.68 (- 2)	+0.57 (+ 6)	+0.30 (+14)
acetyliert	-0.24 (- 4)	-0.21 (+ 4)	-0.15 (- 1)	+0.32 (+ 1)	+0.27 (0)
Ligninsulfonsäure	2.42 (40)	4.87 (5)	6.96 (6)	9.04 (10)	10.56 (39)
methyliert	-0.08 (+ 7)	+0.21 (0)	+0.24 (- 1)	-0.27 (- 2)	-0.34 (- 3)
acetyliert	-0.04 (- 5)	-0.27 (+17)	+0.02 (- 1)	-0.01 (- 1)	-0.20 (-10)
diazotiert	+0.04 (+ 6)	+0.16 (0)	+0.55 (- 2)	+0.09 (+ 6)	+0.19 (-11)

prozentuale Anteil des zweiten pK-Werts. Diese Zunahme ist mit der bei einer Esterverseifung entstehende Essigsäure (pK = 4.76) zu begründen. Das diazotierte Ligninsulfonsäurepräparat zeigt das gleiche Verhalten, wie die methylierten Produkte (Zunahme aller pK-Werte), dennoch werden die Hydroxylgruppen stärker erfaßt als die Carboxylgruppen, wie aus den prozentualen Anteilen hervorgeht. Die gleichen Befunde erbrachte die Auswertung nach dem Modell für mehrbasige Säuren (PACKN, Tabelle 20)

TABELLE 20: pK-Werte von den Gewässer-Säuren und deren Derivate (als Differenz) nach dem mehrbasigen Dissoziationsmodell PACKN

	pK ₁	pK ₂	pK ₃	pK ₄
Moor-Huminsäure	2.59	3.84	5.80	9.55
acetyliert	-0.23	-0.10	-0.44	-0.11
methyliert	+0.13	+0.99	+3.05	+0.86
Ligninsulfonsäure	2.80			9.88
acetyliert	+0.40			-0.01
methyliert	-0.14			+0.07
diazotiert	+0.13			+0.43

Auch die Auswertungen mit dem mehrbasigen Dissoziationsmodell zeigten, daß methylierte Moor-Huminsäure eine Zunahme und das Acetylderivat eine Abnahme der pK-Werte aufweist. Anders bei Ligninsulfonsäure, wo nur die Hydroxylgruppen reagieren.

Die Untersuchung der Säureeigenschaften der Gewässer-Säurederivate ließ anstelle der erhofften quantitativen nur qualitative Betrachtungen zu. Dennoch kann daraus die Schlußfolgerung gezogen werden, daß die Basenkapazität von Moor-Huminsäure weitgehend von Carboxyl- und Hydroxyl-, die von Ligninsulfonsäure von Sulfonsäure- und Hydroxylgruppen getragen wird.

3.6 Abhängigkeit der Dissoziationskonstanten einer Moor-Huminsäure von der Ionenstärke und der Temperatur

Die bisher berechneten Dissoziationskonstanten von Moor-Huminsäure können nur bedingt auf natürliche Gewässer bezogen werden. Die "Idealbedingungen ($T=25^{\circ}\text{C}$, $I=0.1$) der Titrierlösungen finden sich in der Natur äußerst selten. Der Rhein z.B. (km 906, im Jahre 1979) hatte eine mittlere Jahrestemperatur von 12°C mit Schwankungen von $2 - 22^{\circ}\text{C}$ und eine mittlere Ionenstärke von 0.01.

Organische Säuren zeigen zum Teil ein sehr unterschiedliches Dissoziationsverhalten bezüglich Temperatur- und Ionenstärkeänderungen. So ändern sich pK-Werte der sauren Gruppen von mehrbasigen Säuren (z.B. Zitronensäure /89/, Nitritotriessigsäure /90,91/ und Melittsäuren /80/ umgekehrt proportional zur Ionenstärke. Während Zitronensäure und die Melittsäuren mit steigender Temperatur zu kleineren pK-Werten streben, durchlaufen die stark-sauren pK-Werte der Nitritotriessigsäure ein Minimum (pK₁ zwischen $10 - 20^{\circ}\text{C}$ und pK₂ bei 20°C). Schwach saure pK-Werte durchlaufen mit steigender Temperatur zum Teil ein Minimum, wie z.B. Zitronensäure (pK₃ zwischen $10 - 15^{\circ}\text{C}$) oder Malonsäure /92/ (pK₂ bei 5°C); andererseits nehmen die pK-Werte z.T. mit steigender Ionenstärke zu, wie im Fall der p-Toluolsulfonsäure /93/.

Unterschiedliche Aussagen machen POSNER /27/ und FRIZADO /36/ über die pK-Wert-Abhängigkeit von Huminsäuren gegenüber der Ionenstärke. Anscheinend sind die Dissoziationskonstanten der jeweiligen Säuregruppen stark von der Beeinflussung ihrer Umgebung (Temperatur, Salzgehalt) und von der Struktur abhängig.

Für die Berechnung der Temperatur- und Ionenstärkeabhängigkeit der Dissoziationskonstanten von Moor-Huminsäure wurde jeweils der gleiche prozentuale Anteil aller fünf Säuregruppen eingesetzt, da die Anzahl der Säuregruppen unabhängig von der Temperatur und Ionenstärke ist.

Um diesen konstanten Anteil zu ermitteln, wurde die Berechnung zunächst unter Angleich der Anteile SX durchgeführt und dann die so sich ergebenden SX_i-Werte gemittelt. In einer zweiten Stufe der Berechnung wurden die pK-Werte angeglichen (Programm PFEU2).

Die so sich ergebende Verteilung der Basekapazitäten der fünf pK-Werte ist in Tabelle 21 zusammengestellt. Die Zahlenwerte der "pK's" sind in Tabelle A4 im Anhang aufgeführt.

Tabelle 21 : Konstante prozentualen Anteile über den gesamten Temperatur und Ionenstärkebereich

	SX(Val/1)	rel. Anteil (%)
pK ₁	0.336	38.3
pK ₂	0.185	21.1
pK ₃	0.108	12.3
pK ₄	0.083	9.5
pK ₅	0.166	18.9

- Ionenstärke

Wie Abbildung 28 zeigt, ändern sich die pK-Werte nur wenig mit der Ionenstärke, allerdings mit unterschiedlicher Tendenz.

pK₁ und pK₂ nehmen mit steigender Ionenstärke ab, pK₄ und pK₅ mit steigender Ionenstärke zu, pK₃ ist unabhängig von der Ionenstärke. Dieses Verhalten ist bei allen Temperaturen etwa gleich. Insgesamt zeigt sich eine mit steigender Ionenstärke zunehmende Dispersion der pK-Werte.

- Temperatur

In Abbildung 29 ist die Temperaturabhängigkeit der fünf Dissoziationskonstanten dargestellt (I=0.1). Hieraus ist ersichtlich, daß in dem untersuchten Temperaturbereich (0-25°C) pK₁ und pK₂ mit steigender Temperatur abnehmen, während pK₄ und pK₅ einen Kurvenverlauf mit einem Minimum bei 5°C und einem Maximum bei 15°C aufweisen. pK₃ scheint unabhängig von der Temperatur. Mit abnehmender Temperatur rücken alle pK-Werte näher zusammen.

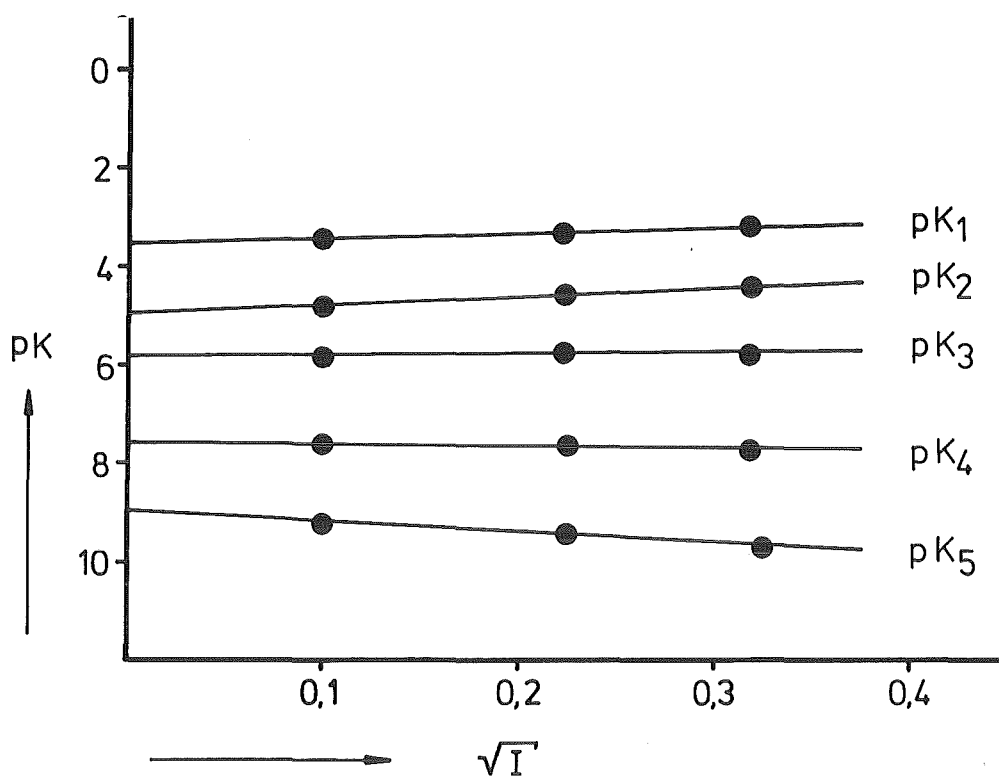


ABBILDUNG 28: Ionenstärkeabhängigkeit der Dissoziationskonstanten von Moor-Huminsäure (T=15°C)

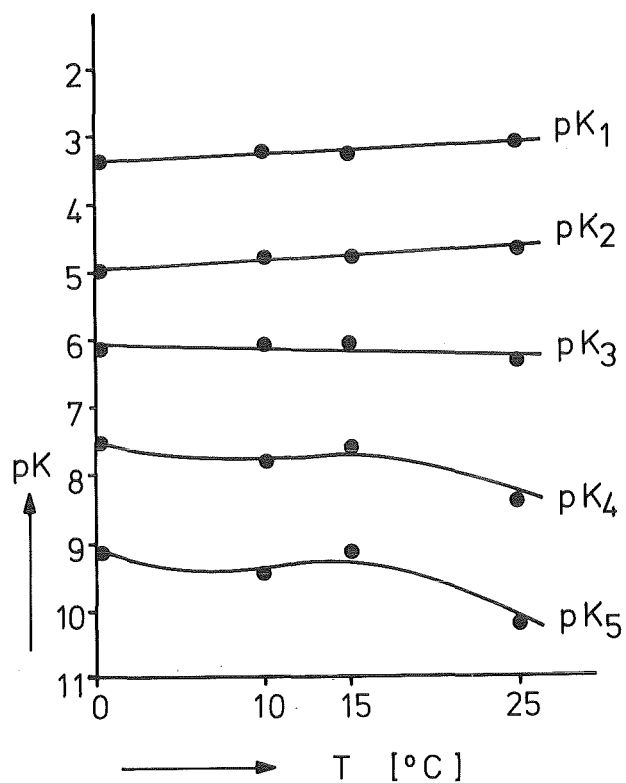


ABBILDUNG 29: Temperaturabhängigkeit der Dissoziationskonstanten von Moor-Huminsäure (I=0.1)

Das Verhalten der Dissoziationskonstanten der Moor-Huminsäure gegenüber Ionenstärke- und Temperaturänderungen gleicht dem von bekannten organischen Säuren, wie Zitronensäure. So zeigen pK_1 und pK_2 charakteristische Eigenschaften von mehrbasigen Carboxylsäuren, wohingegen pK_4 bzw. pK_5 typisches Verhalten von schwachen Säuregruppen aufweisen, wie z.B. das der Hydroxylgruppe von p-Toluolsulfonsäure.

4. Anhang

4.1 Tabellen

TABELLE A1: pCH-Werte von Puffersystemen in Abhängigkeit von Ionenstärke und Temperatur

I = 0.1	25	15	10	0	°C
HCl/KCl	2.006	2.007	2.007	2.008	
Acetat	4.569	4.577	4.571	4.598	
Phosphat	6.782	6.818	6.841	6.903	
Borat	9.113	9.210	9.250	9.399	
I = 0.05					
HCl/KCl	2.020	2.021	2.022	2.023	
Acetat	4.583	4.591	4.586	4.613	
Phosphat	6.796	6.832	6.856	6.918	
Borat	9.127	9.224	9.265	9.414	
I = 0.01					
HCl/KCl	2.050	2.050	2.050	2.051	
Acetat	4.613	4.620	4.614	4.614	
Phosphat	6.826	6.861	6.884	6.946	
Borat	9.157	9.253	9.293	9.442	

TABELLE 2A: Basenverbrauch (mVal NaOH) der pK-Werte von Moor-Huminsäure bei verschiedenen Ionenstärken und Temperaturen

pK₁

T	I	0.1	0.05	0.01
0°C		0.4495	0.3378	0.2693
10°C		0.3952	0.2918	0.2790
15°C		0.3775	0.4251	0.3771
25°C		0.2786	0.2840	0.2552

pK₂

T	I	0.1	0.05	0.01
0°C		0.1848	0.1786	0.1890
10°C		0.1842	0.1728	0.1824
15°C		0.1790	0.1779	0.1948
25°C		0.1950	0.1942	0.1868

pK₃

T	I	0.1	0.05	0.01
0°C		0.0732	0.1098	0.1280
10°C		0.1017	0.1249	0.1210
15°C		0.0964	0.0844	0.1092
25°C		0.1133	0.1110	0.1232

pK_4

T	I	0.1	0.05	0.01
0°C		0.0595	0.0878	0.1015
10°C		0.0827	0.1194	0.0929
15°C		0.0650	0.0552	0.0821
25°C		0.0814	0.0837	0.0862

pK_5

T	I	0.1	0.05	0.01
0°C		0.1066	0.1707	0.1785
10°C		0.1161	0.1805	0.2074
15°C		0.1218	0.1169	0.1252
25°C		0.1798	0.2032	0.2914

TABELLE A3: pK-Werte, berechnet mit Programm PFEU2,
bei verschiedenen Temperaturen und
Ionenstärken

pK ₁				pK ₂			
T	I	0.1	0.05	0.01	0.1	0.05	0.01
0°C		3.11	3.65	3.78	4.17	5.36	5.93
10°C		3.06	3.63	3.89	4.30	5.34	6.01
15°C		3.09	3.34	3.45	4.44	4.52	4.84
25°C		2.91	3.56	3.74	5.03	5.33	5.72

pK ₃				pK ₄			
T	I	0.1	0.05	0.01	0.1	0.05	0.01
0°C		5.44	6.51	6.64	7.64	8.27	8.41
10°C		5.55	6.52	6.66	7.61	8.16	8.42
15°C		5.71	5.69	5.85	7.69	7.59	7.58
25°C		6.35	6.23	6.41	8.29	8.05	8.22

pK ₅				
T	I	0.1	0.05	0.01
0°C		9.63	10.10	10.54
10°C		9.33	9.81	10.18
15°C		9.68	9.38	9.17
25°C		10.51	9.17	9.50

4.2 APL - Programme

```

V X P1SSKS Y;Z0;Z1;Z2;Z3;Z4;Z5;Z6;Z7;Z8;Z9;Z10;RB;RZ1;RGB;ZB;T2
;M1;I;IS;RZ;B
[1]  A BERECHNUNG EINER DISS.KONST. NACH KATCHAL.-SPITNIK
[2]  A EINGABEVEKTOR X: X[1]<0->KEINE MINIMALISIERUNG, X[1]=1->
      MINIMALISIERUNG
[3]  A FUER NICHT NEGATIVE (SCHAETZ-)WERTE
[4]  A X[2]=1->PLOT, X[2]=2->DIFFPLOT, X[2]=3->PLOT+DIFFPLOT
[5]  A X[3]=0->RECHNUNG MIT H, X[3]=1->RECHNUNG MIT PH
[6]  A X[4] BIS X[9]=(SCHAETZ-)WERTE FUER PKW, SX1, PK2, SX2, M
[7]  A Y=MESSDATENMATRIX
[8]  GFN1←'P1SSKSF'
[9]  M1←PRM1 Y
[10] Z0←1+ρY
[11] Z5←(Z1←ρGB←3↓X)ρ0
[12] GI←(ZB←Z1ρ0)/εZ1
[13] IS←1+2×ε↓Z1÷2
[14] B←ZB/GB
[15] Z2←M1[; 4 5 2]
[16] →L1×εX[1]<0
[17] GI←(ZB←GB>0)/εZ1
[18] B←ZB/GB←|GB
[19] →L1×ε0=(1εZB)
[20] RZ←(Z0, 3)ρ1, RZ1, RZ1←0.5×(1/(0<(7-M1[;3]))/Z2[;3])
[21] RGB←1, RZ1, 1, RZ1, 1
[22] Z9←1
[23] B←ZB/GB←GB+RGB
[24] Z2←Z2+RZ
[25] →L2×εX[3]≠1
[26] Z2[;1]←-10⊙Z2[;1]
[27] Z9←0
[28] L2:GB[GI]←((Z2) PNONLIN1(Z9,5,100,B))
[29] GB←GB×RGB
[30] L1:M1←M1, Ⓢ'(1,GB)', GFN1, Ⓢ M1[;4 5]'
[31] M1←M1, -/M1[; 2 6]
[32] Z10←+/GB[2 4]
[33] Z3←(((+/M1[;7]*2)÷(Z0-1))*0.5)
[34] Z4←(+/M1[;7]*2)÷(Z0-Z1)
[35] Z5[GI]←(Z4×(Ⓢ'(2,GB)', GFN1, Ⓢ M1[;4 5]'))*0.5
[36] T2←'          STEUERZAHL KONSTANTEN          SIGMA'
[37] T2←T2,[0.5] Ⓢ PCHO Ⓢ,(12ρ' Ⓢ),(12 4 ⓈY[1;3]),12ρ' Ⓢ
[38] T2←T2,[1] Ⓢ SPCH Ⓢ,(12ρ' Ⓢ),(12 8 ⓈY[2;3]),12ρ' Ⓢ
[39] T2←T2,[1] Ⓢ PKW Ⓢ, 12 0 12 4 12 4 ⓈZB[1],GB[1],Z5[1]
[40] T2←T2,[1] Ⓢ SX1 Ⓢ, 12 0 12 8 12 8 ⓈZB[2],GB[2],Z5[2]
[41] T2←T2,[1] Ⓢ PK2 Ⓢ, 12 0 12 4 12 4 ⓈZB[3],GB[3],Z5[3]
[42] T2←T2,[1] Ⓢ SX2 Ⓢ, 12 0 12 8 12 8 ⓈZB[4],GB[4],Z5[4]
[43] T2←T2,[1] Ⓢ M Ⓢ, 12 0 12 4 12 4 ⓈZB[5],GB[5],Z5[5]
[44] T2←T2,[1] Ⓢ SR Ⓢ,(24ρ' Ⓢ),(12 8 ⓈZ3)
[45] T2←T2,[1] Ⓢ SUMME SX[I] Ⓢ,(12 8 ⓈZ10), 12 8 Ⓢ+/Z5[2 4]
[46] →0×εX[1]=0
[47] * *

```



```

[48] T2
[49] →L5×tX[2]X[1]
[50] GM←M1
[51] L5:→0×tX[2]<1
[52] Z6←((Z0,3)ρ1),[1](Z0,3)ρ2
[53] Z6[;1]←(M1[;2],M1[;6])÷(1/M1[;2])
[54] Z6[;2]←M1[;3],M1[;3]
[55] Z8←(Z0,1)ρZ6[;Z0;1]
[56] Z8←Z8,M1[;7]÷(1/M1[;2])
[57] Z2←Z4←T2←M1←0
[58] ' '
[59] ' FINEPLOTKOPF, WAGENRUECKLAUF ! '
[60] Z7←0
[61] →L6×tX[2]=2
[62] (2.5,10.5,0,1,6,1) PGRAF Z6
[63] L6:→0×tX[2]=1
[64] ' '
[65] (0.05,0.05,0,1,3,2) PGRAF Z8

```

▽

▽ Z←X P1SSKSF Y;Z0;Z1;Z2;LB

```

[1] Z0←1÷ρY
[2] LB←1÷X
[3] →N1×tX[1]≠0
[4] Y[;1]←10*-Y[;1]
[5] N1:Z1←(Y[;1]×10*LB[3])*LB[5]
[6] Z2←(1+Z1)*2
[7] →N2×tX[1]≠1
[8] Z←LB[2]+LB[4]÷1+Z1
[9] Z←Z+Y[;2]×((10*-LB[1])÷Y[;1])-Y[;1]
[10] →0
[11] N2:→0×tX[1]≠2
[12] Z←(Z0,0)ρ0
[13] Z←Z,(Y[;2]÷Y[;1])×(10*-LB[1])×(⊙10)
[14] Z←Z,1
[15] Z←Z,-((Z1×(⊙10)×LB[5]×LB[4])÷Z2)
[16] Z←Z,÷(1+Z1)
[17] Z←Z,-((LB[4]×Z1×((⊙Y[;1])+LB[3]×(⊙10)))÷Z2)
[18] Z←Z[;GI]
[19] Z←PNONLIN3 Z

```

▽

```

V X PKS2 Y;Z0;Z1;Z2;Z3;Z4;Z5;Z6;Z7;Z8;Z9;Z10;RB;RZ1;RGB;T2;I;IS;RZ
[ 1]  R EINGABEVEKTOR X: X[1]<0→KEINE MINIMALISIERUNG,X[1]=1→
      MINIMALISIERUNG
[ 2]  R FUER NICHT NEGATIVE (SCHAETZ-)WERTE
[ 3]  R X[2]= NICHT VERWENDET
[ 4]  R X[3]=0→RECHNUNG MIT H, X[3]=1→RECHNUNG MIT PH
[ 5]  R X[4] BIS X[9]=(SCHAETZ-)WERTE FUER PKW,SX1,
      PK2,SX2,M2,PK3,SX3,M3
[ 6]  R Y=MESSDATENMATRIX
[ 7]  R M1= NO/SR/PCH/H/VA+VT/SR(B)/ΔSR/ΔSR(REL)
[ 8]  GFN1←°PKS2F°
[ 9]  Z0←1!ρM1←PRM1 Y
[10]  Z5←(Z1←ρZB←0<GB←3!X)ρ0
[11]  B←GB[GIR←GI←(Z1ρ0)/!Z1]
[12]  →L1×!X[1]<1!0,GIR←GI←ZB/!Z1
[13]  Z2←M1[; 4 5 2]*RZ←(Z0,3)ρ1,RZ1,RZ1←0.5×(!/(0<(7-M1[;3]))/M1[;2])
[14]  B←ZB/(GB←!GB)*RGB←1,RZ1,1,RZ1,1,1,RZ1,1
[15]  →L1×!0=(1!ZB)
[16]  →L2×!X[3]≠1
[17]  Z2[;1]←-10@Z2[;1]
[18]  L2:GB[GI]←((Z2) PNONLIN1(X[3],5,100,B))×RGB[GI]
[19]  L1:M1←M1,°(0,GB)°,GFN1,°M1[;4 5]°
[20]  M1←(M1,-/M1[; 2 6]),Z0ρ0
[21]  Z10←+/GB[2 4]
[22]  Z3←((+/(M1[A;8]←M1[A;7]*M1[A;2])*2)÷-1+ρA←(M1[;2]>0)/!Z0)*0.5
[23]  Z4←(+/M1[;7]*2)÷(Z0-Z1)
[24]  Z5[GI]←(Z4×((0,GB) PNONLIN4 M1[; 4 5]))*0.5
[25]  T2←°          STEUERZAHL   KONSTANTEN          SIGMA°
[26]  T2←T2,[0.5] ° PCH0 °,(12ρ° °),(12 4 °Y[1;3]),12ρ° °
[27]  T2←T2,[1] ° SPCH °,(12ρ° °),(12 8 °Y[2;3]),12ρ° °
[28]  T2←T2,[1] ° PKW °, 12 0 12 4 12 4 °ZB[1],GB[1],Z5[1]
[29]  T2←T2,[1] ° SX1 °, 12 0 12 8 12 8 °ZB[2],GB[2],Z5[2]
[30]  T2←T2,[1] ° PK2 °, 12 0 12 4 12 4 °ZB[3],GB[3],Z5[3]
[31]  T2←T2,[1] ° SX2 °, 12 0 12 8 12 8 °ZB[4],GB[4],Z5[4]
[32]  T2←T2,[1] ° M2 °, 12 0 12 4 12 4 °ZB[5],GB[5],Z5[5]
[33]  T2←T2,[1] ° PK3 °, 12 0 12 4 12 4 °ZB[6],GB[6],Z5[6]
[34]  T2←T2,[1] ° SX3 °, 12 0 12 8 12 8 °ZB[7],GB[7],Z5[7]
[35]  T2←T2,[1] ° M3 °, 12 0 12 4 12 4 °ZB[8],GB[8],Z5[8]
[36]  T2←T2,[1] ° SUMME SX[I] °,(12 8 °Z10), 12 8 °+/Z5[2 4]
[37]  T2←T2,[1] ° ΔSR(RELATIV) °,(12ρ° °),(12 8 °Z3)
[38]  →0×!X[1]=0
[39]  T2
[40]  →0×!X[1]≤1
[41]  ° °
[42]  ° NO PCH SR SR(B) ΔSR ΔSR(REL)°
[43]  (6 2 °M1[; 1 3]), 10 -3 °M1[; 2 6 7 8]

```

∇

```

V Z←X PKS2F Y;Z0;Z1;Z2
[ 1]  LB←1!X
[ 2]  →N1×!X[1]≠1
[ 3]  Y[;1]←10*-Y[;1]
[ 4]  N1:Z←LB[2]
[ 5]  Z←Z+LB[4]÷1+(Y[;1]×10*LB[3])*÷LB[5]
[ 6]  Z←Z+LB[7]÷1+(Y[;1]×10*LB[6])*÷LB[8]
[ 7]  Z←Z+Y[;2]×((10*-LB[1])*Y[;1]-Y[;1])

```

∇

```

V X PACKN Y;Z0;Z1;Z2
[1]  A  BERECHNUNG VON DISSOZIATIONSKONSTANTEN EINER N-BASIGEN SAEURE
[2]  A  EINGABEVEKTOR X: X[1]<0->KEINE MINIMALISIERUNG, X[1]=1->
      MINIMALISIERUNG
[3]  A  FUER NICHT NEGATIVE (SCHAETZ-)WERTE
[4]  A  X[2]=1->PLOT, X[2]=2->DIFFPLOT, X[2]=3->PLOT+DIFFPLOT
[5]  A  X[3]=0->RECHNUNG MIT H, X[3]=1->RECHNUNG MIT PH
[6]  A  X[4] BIS X[2I+4]=(SCHAETZ-)WERTE FUER PKW, SX, PK1 BIS PKN
[7]  A  Y=MESSDATENMATRIX
[8]  GFN1←'PACKNF'
[9]  M1←PRM1 Y
[10] Z0←1↑ρY
[11] Z5←(Z1-ρGB-3↓X)ρ0
[12] GI←(ZB-Z1ρ0)/ιZ1
[13] B←ZB/GB
[14] Z2←M1[; 4 5 2]
[15] →L1×ιX[1]<0
[16] GI←(ZB-GB>0)/ιZ1
[17] B←ZB/GB←|GB
[18] →L0×ιGB[2]≠0
[19] GB[2]←-2
[20] L0:→L1×ι0=(1εZB)
[21] RZ←(Z0,3)ρ1,RZ1,RZ1←0.5×(I/((0<(7-M1[;3]))/Z2[;3]))
[22] RGB←1,RZ1,(Z1-2)ρ1
[23] Z9←1
[24] B←ZB/GB←GB+RGB
[25] Z2←Z2+RZ
[26] →L2×ιX[3]≠1
[27] Z2[;1]←-10⊗Z2[;1]
[28] Z9←0
[29] L2:GB[GI]←((Z2) PNONLIN1(Z9,5,100,B))
[30] GB←GB×RGB
[31] L1:M1←M1,ε'(1,GB)',GFN1,' M1[;4 5]'
[32] M1←M1,-/M1[; 2 6]
[33] A  Z10←+/GB[IS]
[34] Z3←((+/(M1[;7]*M1[;6])*2)÷(Z0-1))*0.5
[35] Z4←(+/M1[;7]*2)÷(Z0-Z1)
[36] Z5[GI]←(Z4×Z11←(1,GB) PNONLIN4 M1[; 4 5])*0.5
[37] T2←'          STEUERZAHL   KONSTANTEN          SIGMA'
[38] T2←T2,[0.5] ' PCH0 ',(12ρ' '), (12 4 ⊗Y[1;3]),12ρ' '
[39] T2←T2,[1] ' ST ',(12ρ' '), (12 8 ⊗Y[2;3]),12ρ' '
[40] T2←T2,[1] ' PKW ', 12 0 12 4 12 4 ⊗ZB[1],GB[1],Z5[1]
[41] →L4×ιZ1≤1
[42] T2←T2,[1] ' SX ', 12 0 12 8 12 8 ⊗ZB[2],GB[2],Z5[2]
[43] I←0
[44] L3:I←I+1
[45] T2←T2,[1] ' PK',(2 0 ⊗(I)),',', 12 0 12 8 12 8
      ⊗ZB[I+2],GB[I+2],Z5[I+2]
[46] →L3×ι(I+2)<Z1
[47] L4:T2←T2,[1] ' SIGMA REL SR',(17ρ' '), (12 8 ⊗Z3)
[48] →0×ιX[1]=0
[49] ' '
[50] T2
[51] →L5×ι2≠|X[1]
[52] GM←M1
[53] L5:→0×ιX[2]<1
[54] Z6←((Z0,3)ρ1),[1](Z0,3)ρ2
[55] Z6[;1]←(M1[;2],M1[;6])÷(I/M1[;2])
[56] Z6[;2]←M1[;3],M1[;3]

```

```

[57] Z8←(Z0,1)ρZ6[ιZ0;1]
[58] Z8←Z8,M1[;7]÷(1/M1[;2])
[59] Z2←Z4←T2←M1←0
[60] ' '
[61] ' FINEPLOTKOPF, WAGENRUECKLAUF ! '
[62] Z7←[ ]
[63] →L6×ιX[2]=2
[64] (2.5,10.5,0,1,6,1) PGRAF Z6
[65] L6:→0×ιX[2]=1
[66] ' '
[67] (0.05,0.05,0,1,3,2) PGRAF Z8
[68] [ ]
[69] HGRAF GB

```

∇

```

∇ Z←X PACKNF Y;ZA;ZB;Z0;Z1;Z2;ZS;ZN;ZIPK;ZPK
[1] Z0←1↑ρY
[2] Z1←ρLB←1↓X
[3] ZIPK←1+ι1+ρZPK←2↓LB
[4] LB[1]←10*←LB[1]
[5] N1:→N2×ιX[1]≠0
[6] Y[;1]←10*←Y[;1]
[7] N2:ZS←(Y[;2]×((LB[1]÷Y[;1])←Y[;1]))
[8] →0×ι0≥ρZPK
[9] N3:ZA←(Z0,ρZIPK)ρ×\1,10*←ZPK
[10] ZN←+/ZA×ZB←Y[;1]ο.∗ΦZIPK
[11] ZZ←+/(Z0,ρZIPK)ρZIPK)×ZA×ZB
[12] Z2←LB[2]×ZZ÷ZN
[13] Z←ZS+Z2

```

```

V X PFEU Y;Z0;Z1;Z2;Z3;Z4;Z5;Z6;Z7;Z8;Z9;Z10;RB;RZ1;
  RGB;ZB;T2;M1;I;IS;RZ;B
[1]  # EINGABEVEKTOR X: X[1]<0→KEINE MINIMALISIERUNG, X[1]=1→
      MINIMALISIERUNG
[2]  # FUER NICHT NEGATIVE (SCHAETZ-)WERTE
[3]  # X[2]=1→PLOT, X[2]=2→DIFFPLOT, X[2]=3→PLOT+DIFFPLOT
[4]  # X[3]=0→RECHNUNG MIT H, X[3]=1→RECHNUNG MIT PH
[5]  # X[4] BIS X[2I+4]=(SCHAETZ-)WERTE FUER PKW, PK1, SX1 BIS PKI, SXI
[6]  # Y=MESSDATENMATRIX
[7]  GFN1←'P1SSNEBSF'
[8]  M1←PRM1 Y
[9]  Z0←1+ρY
[10] Z5←(Z1-ρGB-3IX)ρ0
[11] GI←(ZB-Z1ρ0)/εZ1
[12] IS←1+2×ε(Z1+2)
[13] B←ZB/GB
[14] Z2←M1[; 4 5 2]
[15] →L1×εX[1]<0
[16] GI←(ZB-GB>0)/εZ1
[17] B←ZB/GB-|GB
[18] →L0×εGB[2]≠0
[19] GB[2]←-2
[20] L0:→L1×ε0=(1εZB)
[21] RZ←(Z0,3)ρ1,RZ1,RZ1←0.5×(1/((0<(7-M1[;3]))/Z2[;3]))
[22] RGB←1,(Z1-1)ρ1,RZ1
[23] Z9←1
[24] H←ZB/GB-GB+RGB
[25] Z2←Z2+RZ
[26] →L2×εX[3]≠1
[27] Z2[;1]←-10⊗Z2[;1]
[28] Z9←0
[29] L2:GB[GI]←((Z2) PNONLIN1(Z9,5,100,B))
[30] GB←GB×RGB
[31] L1:M1←M1,ε'(1,GB)',GFN1,' M1[;4 5]'
[32] M1←M1,-/M1[; 2 6]
[33] Z10←+/GB[IS]
[34] Z3←((+/(M1[;7]+M1[;6])*2)÷(Z0-1))*0.5
[35] Z4←(+/M1[;7])*2÷(Z0-Z1)
[36] Z5[GI]←(Z4×(ε'(2,GB)',GFN1,' M1[;4 5]'))*0.5
[37] T2←'          STEUERZAHL KONSTANTEN          SIGMA'
[38] T2←T2,[0.5] ' PCH0 ',(12ρ' '), (12 4 ⊖Y[1;3]),12ρ' '
[39] T2←T2,[1] ' ST ',(12ρ' '), (12 8 ⊖Y[2;3]),12ρ' '
[40] T2←T2,[1] ' PKW ', 12 0 12 4 12 4 ⊖ZB[1],GB[1],Z5[1]
[41] →L4×εZ1≤1
[42] I←1
[43] L3:I←I+1
[44] T2←T2,[1] ' PK', (2 0 ⊖I+2),',', 12 0 12 4 12 4 ⊖ZB[I],GB[I],Z5[I]
[45] I←I+1
[46] T2←T2,[1] ' SX', (2 0 ⊖(I-1)+2),',', 12 0 12 8 12 8
      ⊖ZB[I],GB[I],Z5[I]
[47] →L3×εI<Z1
[48] L4:T2←T2,[1] ' SIGMA REL SR',(17ρ' '), (12 8 ⊖Z3)
[49] T2←T2,[1] ' SUMME SX[I] ',(12 8 ⊖Z10), 12 8 ⊖+/Z5[IS]
[50] →0×εX[1]=0
[51] ' '

```

```
[52] T2
[53] →L5×ε2≠|X[1]
[54] GM←M1
[55] L5:→0×εX[2]<1
[56] Z6←((Z0,3)ρ1),[1](Z0,3)ρ2
[57] Z6[;1]←(M1[;2],M1[;6])÷(1/M1[;2])
[58] Z6[;2]←M1[;3],M1[;3]
[59] Z8←(Z0,1)ρZ6[εZ0;1]
[60] Z8←Z8,M1[;7]÷(1/M1[;2])
[61] Z2←Z4←T2←M1←0
[62] ' '
[63] ' FINEPLOTKOPF, WAGENRUECKLAUF ! '
[64] Z7←□
[65] →L6×εX[2]=2
[66] (2.5,10.5,0,1,6,1) PGRAF Z6
[67] L6:→0×εX[2]=1
[68] ' '
[69] (-0.05,0.05,0,1,3,2) PGRAF Z8
[70] □
[71] HGRAF GB
```

▽

```
▽ Z←X P1SSNEBSF Y;Z0;Z1;ZK;IK;LB
[1] Z0←1↑ρY
[2] Z1←ρLB←1↓X
[3] ZK←ρ(IK←2×ε|Z1≠2)
[4] LB[1,IK]←10*(-LB[1,IK])
[5] N1:→N2×εX[1]≠0
[6] Y[;1]←-10⊙Y[;1]
[7] N2:→N4×εX[1]>1
[8] Z←(Y[;2]×((LB[1]÷Y[;1])÷Y[;1]))
[9] →0×ε0≥ZK
[10] I←1
[11] N3:Z←Z+LB[1+2×I]÷(1+Y[;1]÷LB[2×I])
[12] →N3×εZK≥I←I+1
[13] →0
[14] N4:→0×εX[1]≠2
[15] Z←(Z0,0)ρ0
[16] →N41×ε(1εGI)=0
[17] Z←Z,(Y[;2]÷Y[;1])×(LB[1]×⊙10)
[18] N41:→N6×ε0≥ZK
[19] I←1
[20] N5:→N51×ε((2×I)εGI)=0
[21] Z←Z,-(⊙10)×LB[1+2×I]×Y[;1]×(÷LB[2×I])×(÷(1+Y[;1]÷LB[2×I]))*2)
[22] N51:→N52×ε((1+2×I)εGI)=0
[23] Z←Z,(1+Y[;1]÷LB[2×I])
[24] N52:→N5×εZK≥I←I+1
[25] N6:Z←PNONLIN3 Z
```

▽

```

V X PFEU2 Y;Z0;Z1;Z2;Z3;Z4;Z5;Z6;Z7;Z8;Z9;Z10;RB;RZ1;RGB;
  ZB;T2;M1;I;IS;RZ;B
[1]  # EINGABEVEKTOR X: X[1]<0->KEINE MINIMALISIERUNG, X[1]>0->
      MINIMALISIERUNG
[2]  # FUER NICHT NEGATIVE (SCHAETZ-)WERTE
[3]  # X[2]≤0->KEIN AUSDRUCK; X[2]=1->AUSDRUCK KONST.
      ;X[2]>1->WIE 1 + DATENTABELLE
[4]  # X[3]=0->RECHNUNG MIT H, X[3]=1->RECHNUNG MIT PH
[5]  # X[4] BIS X[2I+4]=(SCHAETZ-)WERTE FUER PKW, SXG, PK1,
      SX1 BIS PKI, SXI
[6]  # Y=MESSDATENMATRIX
[7]  # M1: 1=NO/2=SR/3=PCH/4=H/5=VA+VT/6=SRB/7=ΔSR
[8]  GFN1←'PFEU2F'
[9]  M1←PRM1 Y
[10] Z0←1|ρZY←M1[; 4 5 2]
[11] GIR←(ZBR←GB>0)/εZ1, 0ρGI←(Z5←ZB←Z1ρ0)/εZ1←ρGB←3IX
[12] →L0×εGB[3]>1|0, GB←|GB, 0ρZ9←2
[13] GB[3]←-2
[14] L0:→L1×ε0=1εZBR×X[1]≥0
[15] →L2×εX[3]≠1|1, GI←GIR, 0ρZB←ZBR
[16] ZY[;1]←-10@ZY[;1]×10*0×Z9←-2
[17] L2:GIR←(Z1≠GIR)/GIR
[18] GB[GIR]←(ZY PNONLIN1(Z9, 10, 100, GB[GIR]))
[19] L1:M1←M1, ε(1, GB )', GFN1, ' M1[; 4 5]'
[20] GM←M1←M1, -/M1[; 2 6]
[21] Z3←(((+/M1[;7]*2)≠(Z0-1))*0.5)
[22] Z4←(+/M1[;7]*2)≠(Z0-Z1)
[23] Z5[GI]←(Z4×(1, GB) PNONLIN4 M1[; 4 5])*0.5
[24] →0×εX[2]=0
[25] ' STEUERZAHL KONSTANTEN SIGMA'
[26] ' PCH0 ', (12ρ' '), (12 4 ρY[1;3]), 12ρ' '
[27] ' ST ', (12ρ' '), (12 8 ρY[2;3]), 12ρ' '
[28] ' PKW ', 12 0 12 4 12 4 ρZB[1], GB[1], Z5[1]
[29] ' '
[30] ' SXG ', 12 0 12 8 12 8 ρZB[2], GB[2], Z5[2]
[31] ' SR ', (24ρ' '), (12 8 ρZ3)
[32] →L4×εZ1≤I←2
[33] ' '
[34] L3: ' PK', (2 0 ρ(I≠2)-1), ' ', 12 0 12 4 12 4 ρZB[I], GB[I], Z5[I←I+1]
[35] ' SX', (2 0 ρ(I≠2)-1), ' ', 12 0 12 8 12 8 ρZB[I], GB[I], Z5[I←I+1]
[36] →L3×εI<Z1
[37] L4:→0×εX[2]≤1
[38] ' '
[39] M1←M1×(Z0, 7)ρ 1 1000 1 1000 1000 1000 1000
[40] ' Z0 VA+VT PCH SR SRB ΔSR ΔSR+SRB'
[41] ' ×1000 ×1000 ×1000 ×1000'
[42] ' '
[43] (5 0 ρM1[; ,1]), (9 3 ρM1[; 5 3]), 9 4 ρ(M1[; 2 6 7]), 0, ≠/
      1 0 |M1[; 7 2]

```

▽ Z←X PFEU2F Y;Z0;Z1
[1] Z0←1↑ρY
[2] ZX←1+ZK←⁻1+2×ε(ρLB←1↓X)±2
[3] LB[ZK]←10*(-LB[ZK])
[4] →N1×ε2≠|X[1]
[5] GB[A]←LB[A]←0[1-+/(A←⁻1↑ZX)≠1↓ZX)/LB[1↓ZX]
[6] N1:→N2×ε1=×X[1]
[7] Y[;1]←10*-Y[;1]
[8] N2:→0×ε1≥ρZK, 0ρZ←(Y[;2]×((LB[1]÷Y[;1])-Y[;1]))
[9] Z←Z+LB[2]×+/(B◦◦×LB[1↓ZX])±1+Y[;((ρ, A) ρ1)]×(B←Z0ρ1)◦◦÷LB[A←1↓ZK]
▽


```

V X PEITI Y;Z0;Z1;Z2;Z3;Z4;Z5;Z6;Z8;Z9;RZ;RZ1;T2;RGB;GI;B;ZB;M1
[1]  # EINGABEVEKTOR X: X[1]<0→KEINE MINIMALISIERUNG, X[1]=1→
    MINIMALISIERUNG
[2]  # FUER NICHT NEGATIVE (SCHAETZ-)WERTE
[3]  # X[2]=1→PLOT, X[2]=2→DIFFPLOT, X[2]=3→PLOT+DIFFPLOT
[4]  # X[3]=NICHT BELEGT
[5]  # X[4], X[5], X[6], X[7]=(SCHAETZ-)WERTE FUER PKW, SX1, PCH0, ST(POS!)
[6]  # Y=MESSDATENMATRIX
[7]  # M1= SR/V/E/SRB/SR-SRB/PCH
[8]  # Z2= E/V/SR
[9]  GFN1←'PEITIF'
[10] M1←(PRM1 Y)[; 2 5]
[11] M1←M1, Y[; 2]
[12] Z0←1+ρY
[13] Z5←(Z1←ρGB←3↓X)ρ0
[14] GI←(ZB←Z1ρ0)/εZ1
[15] B←ZB/GD
[16] Z2←M1[; 3 2 1]
[17] →L1×εX[1]<0
[18] GI←(ZB←GB>0)/εZ1
[19] B←ZB/GB←|GB
[20] →L1×ε0=(1εZB)
[21] RZ←(Z0, 3)ρ1, RZ1, RZ1←1000
[22] RGB←1, RZ1, 1, 1
[23] B←ZB/GB+RGB
[24] Z2←Z2+RZ
[25] Z9←0
[26] L2:GB[GI]←(Z2) PNONLIN1(1, 5, 100, B)
[27] GB←GB×RGB
[28] L1:M1←M1, ε0(1, GB)0, GFN1, ε0M1[; 3 2]0
[29] M1←M1, -/M1[; 1 4]
[30] Z3←((+/(ε/M1[; 5 4])*2)ε(Z0-1))*0.5
[31] Z4←(+/M1[; 5]*2)ε(Z0-Z1)
[32] Z5[GI]←(Z4×(ε0(2, GB)0, GFN1, ε0M1[; 3 2]0))*0.5
[33] T2←'          STEUERZAHL   KONSTANTEN          SIGMA0
[34] T2←T2, [0..5] ε PKW ε, 12 0 12 4 12 4 εZB[1], GB[1], Z5[1]
[35] T2←T2, [1] ε SX1 ε, 12 0 12 -4 12 -4 εZB[2], GB[2], Z5[2]
[36] T2←T2, [1] ε PCH0 ε, 12 0 12 8 12 8 εZB[3], GB[3], Z5[3]
[37] T2←T2, [1] ε ST ε, 12 0 12 8 12 8 εZB[4], GB[4], Z5[4]
[38] T2←T2, [1] ε ΔSR/SR0, (24ρ0 ε), 12 -4 εZ3
[39] →0×εX[1]=0
[40] ' '
[41] GM←M1
[42] T2
[43] →0×εX[2]<1
[44] M1←M1, GB[3]-GB[4]×Y[; 2]
[45] Z6←((Z0, 3)ρ1), [1](Z0, 3)ρ2
[46] Z6[; 1]←(M1[; 1], M1[; 4])ε(I/M1[; 1])
[47] Z6[; 2]←M1[; 6], M1[; 6]
[48] ' '
[49] ε FINEPLOTKOPF AUFSETZEN, WAGENRUECKLAUF ! ε
[50] ε
[51] ' '

```

```
[52] →L5×tX[2]=2
[53] (2.5 10.5 0 1 6 1) PGRAF Z6
[54] L5:→0×tX[2]=1
[55] Z8←(Z0,1)ρZ6[tZ0;1]
[56] Z8←Z8,M1[;5]÷(1/M1[;1])
[57] ' '
[58] ' '
[59] (0.05 0.05 0 1 3 2) PGRAF Z8
```

▽

```
▽ Z←X PEITIF Y;Z0;Z1;Z2;LB
[1] Z0←1↑ρY
[2] LB←1↓X
[3] Z1←10*-(LB[3]-LB[4]×Y[;1])
[4] →N2×tX[1]>1
[5] Z←LB[2]+Y[;2]×(((10*-LB[1])÷Z1)-Z1)
[6] →0
[7] N2:→0×tX[1]≠2
[8] Z2←Z1×(⊙10)×Y[;2]×(10*-LB[1])+(Z1*2)
[9] Z←(Z0,0)ρ0
[10] Z←Z,(Y[;2]÷Z1)×(10*-LB[1])×(⊙10)
[11] Z←Z,1
[12] Z←Z,Z2+Y[;2]×Z1×(⊙10)
[13] Z←Z,-(Z2×Y[;1])-Y[;2]×Z1×(⊙10)×Y[;1]
[14] Z←Z[;GI]
[15] Z←PNONLIN3 Z
```

▽

```

▽ Z←X PELI Y;Z0;Z1
[1]  R EINGABEVEKTOR X : ZU STREICHENDE MESSPUNKTE
[2]  R Y = MESSDATENMATRIX
[3]  Z0←1↑ρY
[4]  Z1←((Z0εX)ε0)/Z0
[5]  Z←Y[Z1;]
[6]  Z[ε4;3]←Y[ε4;3]
▽

```

```

▽ Z←X PELIA Y;Z1;Z2;Z0;Z3
[1]  →M2×ε10>Z3←(Z0←1↑ρY)-X[2]
[2]  Z1←εX[2]
[3]  Y1←(X[2],0)↓Y
[4]  Y1[(ε10);3]←Y[(ε10);3]
[5]  Z←Y1
[6]  R 'PELIA: DATENMATRIX REDUZIERT VON ',(4 0 εZ0),' AUF '
      ,(4 0 εZ3),' MESSWERTE'
[7]  'PELIA: MESSWERT ',(4 0 ε1↑Z1),' BIS ',(4 0 ε-1↑Z1),' ENTFERNT'
[8]  →0×εX[1]=0
[9]  Z←0ρ0
[10] →0×εX[1]≠2
[11] PTAB1 Z
[12] →0
[13] M2: 'PELIA NICHT AUSGEFUEHRT, NEUE MESSWERTMATRIX HAETTE <5 ZEILEN'
[14] Z←0ρ0

```

```

▽ Z←X PELIX Y;Z0;Z1;Z2;Z3;Z4;Z5;Z6
[1]  R EINGABEVEKTOR X : GEWUENSCHTES PH-INTERVALL
[2]  R Y = MESSDATENMATRIX
[3]  Z0←1↑ρY
[4]  Z1←(PRM1 Y)[;3]
[5]  Z2←Z1
[6]  Z3←Z1[Z2]
[7]  Z4←Z3[1]-X
[8]  Z5←[(-/Z3[Z0,1])÷X
[9]  Z6←0
[10] Z←0ρ0
[11] N1: Z4←Z4+X
[12] Z←Z,(1↑((Z3≥Z4)^(Z3<(Z4+X)))/Z2)
[13] →N1×εZ5≥Z6←Z6+1
[14] Z←(Z>0)/Z
[15] Z←Y[Z;]
[16] Z[ε7;3]←Y[ε7;3]
▽

```

```

∇ AC←PLOT B;C;D;E;F;G;H;I;J;K;L;R;S;T;U;V;W;Y;Z;NB;PT;
SM;T;N;O;I;CR;RINP;VT;OUT;RX;A;CO
[1] CO←(ιQ←0=N←1-T←1+I←I←RX←?1),CO
[2] →(((ρρB)ε 1 2)∧(0=x/ρB)=1↑0ρB)ρ76
[3] →90 4 90 5[I+2I∧/D←CO[I+ 4 26]ο.≠Q+ι1↓(ρB),0ρK←(ι1↑ρB←
(2↑(ρB),1)ρB)ο.+,Q]
[4] K←B[;(,D)ι0]
[5] →((0=x/ρB←(∧?D)/B)/76),CO[I+3]φ 6 86
[6] V←((ρB←,QB)÷ρK)ρρK←,K
[7] A←((B≥CO[I+20])∨~CO[I+15])∧(B≤CO[I+22])∨~CO[I+17]
[8] U←((K≥CO[I+21])∨~CO[I+16])∧(K≤CO[I+23])∨~CO[I+18]
[9] →((√/0≥(CO[15+ι4]∧4ρ~Z←2↑11↓CO)/CO[20+ι4])/77),
(2∨.≥2I CO[11 15 17 ο. +ι2])/89
[10] →((∧/Z),1↑Z)/ 16 14
[11] →(∨/A/B≤0)/77
[12] B←10⊙B+~A
[13] →Z[I]/16
[14] →(∨/U/K≤0)/77
[15] K←10⊙K+~U
[16] D←, 4 -1 ↑CO[15+ι4]φCO[(ι4)ο.+,20],(I/D),(I/E),(I/D←A/B),I/E←U/K
[17] G←10*[10⊙S←S+0=S←(-? 2 2 ρD)÷~CO[I+ 7 8],0↑D[G]←10⊙D[G←I+(
(~CO[I+11])/ 0 2),(~CO[I+12])/ 1 3]
[18] →(∧/CO[I+ 15 17])/22
[19] S[I]←G[I]×1↑(5 2.5 2 1 0 <S[I]+G[I])/ 10 5 2.5 2 1
[20] →(~CO[I+17])/22
[21] D[I]←S[I]×[D[I]÷S[I]
[22] →(∧/CO[I+ 16 18])/26
[23] S[T]←G[T]×1↑(5 2.5 2 1 0 <S[T]÷G[T])/ 10 5 2.5 2 1
[24] →(~CO[I+18])/26
[25] D[T]←S[T]×[D[T]÷S[T]
[26] G←2↑D
[27] F←CO[9+ι2]÷S
[28] L←3+1↑H←1+κ? 2 2 ρ7↓CO
[29] SM←κ?CO[9 24 ο. +ι2]
[30] VT←(L+S)↑((0[10.5×L-ρVT]ρ' '),',VT←20↓,(-1,CO[13+I])↑CHARS
[31] K←0.5+F[T]×K-G[T]
[32] B←0.5+F[I]×B-G[I]
[33] L←(+/(Q+ι+/V)ο.>(Eο.≥E←ιρV)+.×V)+(+/V)ρ(ρρRX)×RX-1
[34] →35+3≠CO[1]
[35] L←(L×15)+(3|(ρB)ρ[3×K)+3×5|15×B
[36] B←(A∧(ρA)ρU)/1000↓(I B),[I]((ρB)ρI+I K),[I-0.5](ρB)ρL+5
[37] RINP←0ρCR← 2 -1[I+2≠CO[3]]↑''S '
[38] U←1↓J←ρPT←((15ρ 3 100 ↓CHARS) ΔFMT((ρNB)××0.5-CO[12])↑(10*75[NB]
, NB←G[I]+S[I]×CO[25]×N+ι[H[I]÷1[SM[I]),'-')
[39] PT←(ρPT)↑((1,×1↑SM)×ρPT)↑PT
[40] Y←I+CO[7]×-G[T]×F[T]
[41] B←B,10.1+(2+1000×(ιH[T]))+1000×CO[7]×SM[I]×N+NBι0)
, (H[I]×YeιH[T])↑3+1000×Y+1000×-1↓A←N+ι1+H[I]
[42] E←(1↓A)-D←-1↓A←(D[ΔD←A,11E-6×B←B[ΔB←B[(+/D)↑?D←D≠1↓
(D←[B×0.001[2≤CO[1]),-1]])ιA)-A+I
[43] B←1000000|B
[44] Y←H[I]ρ(ι1↑ρPT),I+(1↑J)+ 0 1 ↓((1↑ρPT←PT,[I](-2,U)↑'-')
, SM[I])ρCO[10]↑1

```

```

[45] C←H[I]-Q
[46] →47+81=R←80+3≠'' ρCQ, (Z←83-CO[2]), F←(×CO[3]) ρ84
[47] →54, J←(58-3×36≤ρL-I) (, -1 5 ICHARS), (15×((~ρρRX)/1+[ /V, ρV),
(ρρRX)/-1+(ρV)+[ /RX) ρ45ρ''<≤=.>≠vΛ?ωερ~f!εOα[ |∇+o□c∩nU⊥
'), 61
[48] →(CO[1]=2, 0ρL-I) (, -1 5 ICHARS), (((~ρρRX)/1+[ /V, ρV),
(ρρRX)/-1+(ρV)+[ /RX) ρCHARS[I+3; 7+εCO[20]]) ρ54, J← 58 61
149] T←H[T] ρA=A←50+CO[1]
[50] V←T
[51] V[(10.001×K)-1000|K←E[C]↑D[C]↓B
[52] OUT←PT[Y[C]; ], L[V]
[53] →78, RX←(I≤C-C-1)φ63, A
[54] →(0=T←ρK←1000|V←E[C]↑D[C]↓B)φJ
[55] V←(Q+^-1↑T-V+2×(Tο.≥T←εT)+.×(W←0=3]
[1[(K-4)±15]+A←V=-1, -1↓V←(0.001×V) ρ1
[56] V[(RX←W/T)-2]←(W/K)-15
[57] →59, V[RX-1+2×W/A]←4
[58] V←(Q+^-1↑T-V+2×(Tο.≥T←εT)+.×A←V=-1, -1↓V←(0.001×V) ρ1
[59] V[T]←K
[60] V[(A/T)-1]←4
[61] OUT←PT[Y[C]; ], L[V]
[62] →78, RX←54+9×I>C←C-1
[63] OUT←('' ρ×1↓SM)/(U↑'' ), L[1+2×0=CO[11]|N+εH[T]]
[64] →78, RX←65
[65] NB←((ρNB)××0.5-CO[13])↑(10*75[NB]),
NB←G[T]+S[T]×CO[26]×N+ε[H[T]±1[1↓SM
[66] →78, RX←67, 0↓L←OUT←(×1↓SM)/(1-(ρOUT)-CO[11]×CO[26]|CO[9])↑,
(1-(NB='' )↓1)φNB←((ρNB), -×/CO[11 26])↑(15ρ 3 115 ↓
CHARS) ΔFMT NB
[67] OUT←2↓(L+1)↑((0[0.5×(L←1+ρL)-ρVT)ρ'' ), VT←'' , 60↓,
(-1, CO[15])↑CHARS
[68] →78, RX←69×0≠CO[3]
[69] →70+3=CO[3]
[70] →0, ρAC←RINP
[71] A←(, -1 -2 ICHARS), C←0ρU←(1↓D)-^-1↓1+D←(εQ), (V←Y←0),
(H←+/V)↑↓V←CR=(Qρ'' ), RINP
[72] →72+H≤ρC←C, +/AεU[V]↑D[V←V+1]↓RINP
[73] D←(εQ), 0, D+ρρV←(C←[ /V)-V←D+([ /C)-C←C-T×D←Q↓U
[74] AC←(0, C) ρA←1↓A
[75] →75×H≠ρAC←AC, [I] C↑(V[Y]ρA), U[Y]↑RINP←D[Y←Y+1]↓RINP
[76] →0, 0↑□←' PLOT ARGUMENT UNACCEPTABLE'
[77] →0, 0↑□←' NONPOSITIVE VALUES UNACCEPTABLE FOR LOG SCALE'
[78] OUT←(1↑VT←1φVT), OUT
[79] →R
[80] OUT←CHARS[I+1≠I28; CHARS[2+I; ]εOUT]
[81] →Z
[82] OUT
[83] →F, RX
[84] RINP←RINP, OUT, CR
[85] →RX
[86] B←(ρK←, QB) ρV←(, K), 0↑A←ρB
[87] V←(1↓A) ρ1↓A
[88] →7
[89] →0, 0↑□←' AUTOMATIC LIMITS NOT PERMITTED WITH LOGARITHMIC SCALING'
[90] RX←B[; (, 1 0 ↓D)ε0]
[91] →(~/D)/ 4 5

```

▽ PLOTCHARS X
[1] $\rightarrow (13 \geq \rho X \leftarrow, X) / 3$
[2] 'ONLY FIRST 13 CHARACTERS USED'
[3] $C \leftarrow [19 + ?1] - 13 \downarrow \rho X$
[4] $CHARS[3 + ?1; 7 + \epsilon 13] - 13 \uparrow X$

▽

▽ Z ← Y PNONLIN1 X; F; ST; GX; C; XY; MF; H; ERR; DZ; IZ
[1] $\underline{XY} \leftarrow Y[; 1 \ 3]$
[2] $\underline{GX} \leftarrow Y[; 1 \ 2]$
[3] $\rightarrow OK1 \times \epsilon 0 \wedge \cdot = (0 \uparrow 0 \rho \underline{XY}), 0 \uparrow 0 \rho \underline{C} - 1 \downarrow X$
[4] ER: 'INVALID DATA'
[5] $\rightarrow 0$
[6] $OK1 \leftarrow \rightarrow ER \times \epsilon (2 \neq \rho \rho \underline{XY}) \vee (1 \neq \rho \rho \underline{C}) \vee 2 \geq \rho, \underline{C}$
[7] $\underline{ST} \leftarrow (10 * - 2 \times \underline{C}[1]), \underline{C}[2], 1 \ 1, \rho \underline{Z} \leftarrow 2 \downarrow \underline{C}$
[8] AVACUOUS
[9] $\underline{C} \leftarrow (\underline{ST}[5], \rho \underline{XY}[; 1]) \rho 0.5$
[10] $L1: \underline{MF} \leftarrow [/ | \underline{F} \leftarrow (PNONLIN2(X[1], \underline{Z})) - \underline{XY}[; 2]$
[11] $\underline{H} \leftarrow \underline{MF} [1 E^{-16} | 0.0001 \times | \underline{Z}$
[12] $\underline{ST}[3] \leftarrow 1$
[13] $L2: \underline{C}[\underline{ST}[3];] \leftarrow ((PNONLIN2(X[1],$
 $(\underline{Z} + \underline{H} \times \underline{ST}[3]) = \epsilon \underline{ST}[5])) - \underline{F} + \underline{XY}[; 2]) \neq \underline{H}[\underline{ST}[3]]$
[14] $\rightarrow L2 \times \epsilon \geq / \underline{ST}[5 \ 3] \leftarrow \underline{ST}[5 \ 3] + 0 \ 1$
[15] $\underline{DZ} \leftarrow (\underline{F}[\underline{ST}[5 \ 5]] \rho (\underline{ST}[5] + 1) \uparrow \underline{MF} \times 10 * 1 \downarrow + / \times \underline{MF} -$
 $1 \ 10 + 1 E^{-14}) + \underline{C} + \cdot \times \underline{QC}) + \cdot \times \underline{ERR} - \underline{C} + \cdot \times \underline{F}$
[16] $\underline{IZ} \leftarrow ((|\underline{Z}| \neq 2) < (|\underline{DZ}|)) / \epsilon \underline{ST}[5]$
[17] $\underline{DZ}[\underline{IZ}] \leftarrow (\underline{Z}[\underline{IZ}] \neq 2) \times (\times \underline{DZ}[\underline{IZ}])$
[18] $\underline{Z} \leftarrow \underline{Z} - \underline{DZ}$
[19] $\rightarrow 0 \times \epsilon (\underline{ST}[1] \geq \underline{ERR} + \cdot \times \underline{ERR})$
[20] $\rightarrow L1 \times \epsilon \underline{ST}[2] \geq \underline{ST}[4] - \underline{ST}[4] + 1$
[21] 'KEINE KONVERGENZ NACH '; $\underline{ST}[2];$ ' ITERATIONEN .'
[22] AVSTSC

▽

▽ Z←PNONLIN2 X;Z2
[1] GB[GIR]←1↓X
[2] Z← $\mathcal{E}^0(X[1],GB)$,GFN1, $\mathcal{E}^0 GX$
▽

▽ Z←PNONLIN3 Y;Z1
[1] Z←((1↓ ρY), (1↓ ρY)) $\rho 1$
[2] Z← $\mathbb{E}((QY)+. \times Y)$
[3] Z1←1↑(ρZ)
[4] Z←+ / (($\iota Z1$) $\circ \circ = (\iota Z1)$) $\times Z$
▽

▽ Z←X PNONLIN4 Y;WZ1;WZ2;WZ3;WZ4;WZB;WLB;WLB1;WLB1;J
[1] WZ1←((1↑ $\rho WY \leftarrow Y$), 0) $\rho J-1$
[2] WZB← $\rho WLB \leftarrow 1 \downarrow X$
[3] WLB1←0.0001 $\times WLB$
[4] L1:=WLB1-WLB+WLB1 $\times J = \iota WZB$
[5] WZ1←WZ1, (($\mathcal{E}^0(X[1], WLB1)$,GFN1, $\mathcal{E}^0 WY$)-($\mathcal{E}^0(X[1], WLB)$
 ,GFN1, $\mathcal{E}^0 WY$)) $\div (J = \iota WZB) / WLB1$
[6] →L1 $\times \iota WZB \geq J - J + 1$
[7] WZ4←WZ2←A $\circ \circ = A \leftarrow \iota^{-1} \uparrow \rho WZ1 \leftarrow ((1 \uparrow \rho WZ1), (1 \uparrow \rho GI)) \rho WZ1 [; GI]$
[8] WZ5←WZ3←($\mathcal{Q}WZ1$) $+ . \times WZ1$
[9] WZ3←WZ3 $\times WZ2 \times 1 + 1E^{-13}$
[10] WZ4← $\mathbb{E}WZ3$
[11] Z←+ / WZ2 $\times WZ4$
▽

```
∇ Z←PRM1 Y;Z0
[1]  R Z: NO/SR/PCH/H/VA+VT
[2]  Z0←1↑ρY
[3]  Z←((Z0),1)ρZ0
[4]  Z←Z,Y[;1]×Y[3;3]
[5]  Z←Z,Y[1;3]+Y[2;3]×Y[;2]
[6]  Z←Z,10*-Z[;3]
[7]  Z←Z,Y[;1]+Y[4;3]
∇
```

```
∇ PTAB1 Y;Z0;Z1;Z2
[1]  R EINGABEVEKTOR Y : MESSDATENMATRIX
[2]  Z1←PRM1 Y
[3]  ' '
[4]  ' ANFANGSVOLUMEN [LITER].....', 10 6 ρY[4;3]
[5]  ' TITRANTKONZENTRATION [VAL/LITER].....', 10 6 ρY[3;3]
[6]  ' SUBSTRATKONZENTRATION [MG C/LITER]:', 10 6 ρY[8;3]
[7]  ' EICHGERADENKONSTANTE PCH0.....', 10 6 ρY[1;3]
[8]  ' EICHGERADENSTEIGUNG ST.....', 10 6 ρY[2;3]
[9]  ' TEMPERATUR GRAD CELSIUS.....', 10 6 ρY[5;3]
[10] ' IONENSTAERKE.....', 10 6 ρY[6;3]
[11] ' PKW - WERT.....', 10 6 ρY[7;3]
[12] ' '
[13] '          NUMMER      MV          VR          SR          PCH          H
          V              ΔH          DVH/DSR'
[14] ' '
[15] Z0←1↑ρY
[16] Z2←(Z0,1)ρZ1[;1]
[17] Z2←Z2,Y[; 2 1]
[18] Z2←Z2,Z1[; 2 3 4 5]
[19] Z2←Z2,Z2[;4]+(Z2[;6]-10*Z2[;5]-Y[7;3])×Z2[;7]
[20] Z3←((-1↓Z2[;8])-1↓Z2[;8])÷((-1↓Z2[;4])-1↓Z2[;4])
[21] 10 0 5 0 10 -3 10 -3 7 3 11 -4 11 -4 11 -4 11 -4 ρZ2,0,Z3
∇
```


▽ HGRAF Y;X;Z;ZZ
[1] HISTOGRAM
[2] PLOTCHARS '□■'
[3] COLUMN 1
[4] ORDINATE LOW LIMIT 0
[5] ORDINATE HIGH LIMIT 100
[6] SET ORDINATE TOTAL 6 SPACED 5 NUMBERED 1
[7] ORDINATE FORMAT 'I5'
[8] ORDINATE TEXT 'SXI/SUMME SX'
[9] ABSCISSA LOW LIMIT 0
[10] ABSCISSA HIGH LIMIT 12
[11] SET ABSCISSA TOTAL 7 SPACED 10 NUMBERED 1
[12] ABSCISSA FORMAT 'F4.1'
[13] ABSCISSA TEXT 'PK-WERTE'
[14] $X ← Y[2 × ((ρGB) - 1) ÷ 2]$
[15] $Z ← Y[(2 × ((ρGB) - 1) ÷ 2) + 1]$
[16] $ZZ ← +/Z$
[17] $Z ← (Z ÷ ZZ) × 100$
[18] ''
[19] 10 3 ▽X,[1.5] Z
[20] ''
[21] PLOT X,[1.5] Z
[22] NORMAL

▽

▽ A HIGH B
[1] $CO[A+17+?1] ← ρ, CO[A+22+(B÷B)+?1] ← B$

▽

▽ HISTOGRAM
[1] $CO[?1] ← 1$

▽

▽ Z-MARKE IF BEDINGUNG
[1] $Z ← BEDINGUNG ρ MARKE$

▽

▽ KONSTANTE; X
[1] $FRDLKONST ← (2, 1) ρ FRDLKONST$
[2] $FRDLKONST ← FRDLKONST, FV$

▽

▽ R←LIMIT X
[1] R←X
▽

▽ LOGARITHMUS
[1] A←REST
[2] B←BEL
[3] AB←A, [1.5] B
▽

▽ A LOW B
[1] CO[A+15+?1]←p, CO[A+20+(B#B)+?1]←B
▽

▽ MULTIPLE
[1] CO[?1]←2
▽

▽ NORMAL
[1] CO[?1]←0
▽

▽ R←A NUMBERED B
[1] R←24, B, A
▽

▽ R←ORDINATE
[1] R←0
▽

∇ X PGRAF Y:Z1

- [1] COLUMN 1
- [2] SYMBOLCOL 3
- [3] MULTIPLE
- [4] FINEPLOT
- [5] ORDINATE LOW LIMIT X[1]
- [6] ORDINATE HIGH LIMIT X[2]
- [7] ABSCISSA LOW LIMIT X[3]
- [8] ABSCISSA HIGH LIMIT X[4]
- [9] SET ORDINATE TOTAL 5 SPACED X[5] NUMBERED 2
- [10] SET ABSCISSA TOTAL 6 SPACED 10 NUMBERED 2
- [11] ORDINATE FORMAT 'F6.2'
- [12] ABSCISSA FORMAT 'F3.1'
- [13] →N1**t*X[6]#1
- [14] ORDINATE TEXT ' PCH '
- [15] →N2**t*X[6]#2
- [16] N1:ORDINATE TEXT 'SR-SRB*SR[*MAX*]'
- [17] N2:ABSCISSA TEXT. ' SR*SR[*MAX*]'
- [18] PLOT Y
- [19] NORMAL

▽ SET B
[1] $\underline{CO}[(?1) + (-1 \uparrow B) + (10.5 \times \rho B) \uparrow B] \leftarrow 1 \downarrow ((10.5 \times \rho B) \uparrow \Phi B)$
▽

▽ SG X
[1] $\square AV[47 \ 92], ('89([*]) [1[4]X])$
▽

▽ R←A SPACED B
[1] $R \leftarrow 9, B, A$
▽

▽ SYMBOLCOL N
[1] $\underline{CO}[26 + ?1] \leftarrow N$
▽

▽ TERM
[1] $\rightarrow 0 \text{ IF } 1 \neq \square TT$
[2] $\square HT \leftarrow \epsilon 0$
[3] $SG \ 3$
▽

▽ A TEXT B
[1] $\rightarrow (40 \geq \rho, B) / 3$
[2] $'ONLY \ FIRST \ 40 \ CHARACTERS \ USED'$
[3] $\underline{CO}[13 + A + ?1] \leftarrow 20 + (40 \times A) + \rho B \leftarrow (40 \{ \rho B \} \uparrow B \leftarrow, B)$
[4] $CHARS[3 + ?1; 20 + (\epsilon \rho B) + 40 \times A] \leftarrow B$
▽

▽ R←A TOTAL B
[1] $R \leftarrow 7, (-1 \downarrow B), (-1 + -1 \uparrow B), A$
▽

```
▽ R←F ΔFMT V;RO;Q;I;FI;FE
[1]  R SPEZIELLE FORMAT FUNKTION FUER PLOT
[2]  Q←ΠIO←1
[3]  RO←ρF
[4]  →((RO>I←Ft0I0),(RO>FI←Ft0F0),RO>FE←Ft0E0)/LI,LF,LE
[5]  LI:R←(⊕I↓F),0
[6]  →L1
[7]  LF:→ERR IF(ρR)≤RO←(R←FI↓F)t0.0
[8]  R←(⊕(RO-1)↑R),⊕RO↓R
[9]  →L1
[10] LE:→ERR IF(ρR)≤RO←(R←FE↓F)t0.0
[11] R←(⊕(RO-1)↑R),-⊕RO↓R
[12] →L1
[13] ERR: 'FORMAT ERROR'
[14] →0
[15] LI:R←R0((ρV),1)ρV
[16] Q←ΠIO←Q
▽
```

5. Literatur

- /1/ Sontheimer H., Wasserchemie für Ingenieure, ZfG.W-Verlag, Frankfurt 1980
- /2/ Stevens A., J.Am.Waterwork Ass., 68, 1976, 615-620
- /3/ Götz R., Z.f. Wasser und Abwasser Forsch, 52, 1979, 145-151
- /4/ Saikanen, Lignin, Wiley Interscience 1971
- /5/ Ackermann R., Dipl.Arbeit, Uni Karlsruhe 1980
- /6/ Katchalski A., J. Polymen Science, 2, 1947, 432-446
- /7/ Katchalski A., J. Polymen Science, 13, 1954, 69-84
- /8/ Nagasawa M., J. Phys.Chem., 69, 1965, 4005-4012
- /9/ Nagasawa M., J.Am.Chem. Soc., 86, 1964, 531-538
- /10/ Rossotti H., The study of ionic equilibria, Longman London 1978
- /11/ Eberle S., Naturwissenschaften, 66, 1979, 572-573
- /12/ Schnitzer M., Humic Substances in the Environment, Dekker N.J., 1972
- /13/ Flaig W., Advances in Organic Chemistry 4, 1971, 49-67
- /14/ Schnitzer M., Proc.int. Meet. Humic Substances, Wageningen 1972
- /15/ Reuter J., Geochim. Cosmochim Acta, 41, 1977, 325-334
- /16/ Gamble D., Canad.J.Chemistry, 50, 1972, 2680-2690
- /17/ Black A., J.Am. Waterwork Ass., 55, 1963, 897
- /18/ James A., Tappi, 48, 1965, 239-244
- /19/ Penistone Q., J.Am.Chem.Soc., 70, 1948, 1329-1332
- /20/ Perdue B., Geochim. Cosmochim. Acta, 42, 1978, 1351-1358
- /21/ Choppin G., J. inorg. nucl.Chem., 40, 1978, 651-654
- /22/ Borggaard O., Acta Chem. Scand., A28, 1974, 121-122
- /23/ Bailey N., Fuel, 44, 1965, 63-70
- /24/ Müller-Wegener U., Geoderma, 19, 1977, 227-235
- /25/ V.Dijk H., Geoderma, 5, 1971, 53-67
- /26/ Marshall C., Soil Science, 75, 1953, 153-165
- /27/ Posner, A., 8th Int. Congress Soil Science, 3, 1964, 161-173 Bukarest, Rom.
- /28/ Weber J., Water Research, 9, 1975, 1079-1084
- /29/ Chatterjee B., J. Colloid Science, 7, 1952, 414-427
- /30/ Khanann S., Soil Science, 93, 1962, 298
- /31/ Stevenson F., Soil Science, 113, 1972, 334-345
- /32/ Shapiro J., Limnology and Oceanography, 2, 1957, 161-179
- /33/ Brosset C., Water Air and Soil Pollution, 14, 1980, 251-265
- /34/ Lee Y., Water Air and Soil Pollution, 14, 1980, 287-298
- /35/ Young S., J.Soil Science, 32, 1981, 579-592
- /36/ Frizado J., in Jenne E., Chemical Modeling in Aqueous Systems ACS Symposium Series 93, Washington D.C. 1979

- /37/ Lewis T., Soil Science, 91, 1961, 393-399
- /38/ Pommer A., Geochim. Cosmochim. Acta, 20, 1960, 30-44
- /39/ Pearl I., The Chemistry of Lignin, Dekker N.Y. 1967
- /40/ Forrs K., Paperi ja Puu, 3, 1978, 121-127
- /41/ Shapiro J., Science, 133, 1961, 2063
- /42/ Baker R., Water Research, 1, 1967, 61-77
- /43/ " "., " " , 1, 1967, 97-113
- /44/ " "., " " , 3, 1969, 717-730
- /45/ " "., " " , 4, 1970, 559-573
- /46/ Eberle S., KFK 2529 UF (1977)
- /47/ Marcus Y., Inorg. nucl. Chem., 39, 1977, 2035-2040
- /48/ Helferich F., Ionenaustauscher, Verlag Chemie Weinheim 1959
- /49/ Knobel K., Dissertation, Uni Karlsruhe 1982
- /50/ Eberle S., Z.Wasser Abwasser Forsch., 53, 1979, 53-67
- /51/ Gjessing E., Env. Science Technol. 4, 1970, 437-438
- /52/ Erdthman H., Tappi, 32, 1949, 346-348
- /53/ Krüger G., Chemie in unserer Zeit, 10, 1976, 21-29
- /54/ Brauns F., The Chemistry of Lignin, Academic Press, N.Y., 1960
- /55/ Link J., Diplomarbeit, Uni Karlsruhe 1980
- /56/ Christman R., J.Am.Waterwork Ass., 58, 1966, 723-741
- /57/ Kickuth in Sontheimer, Wasserchemie für Ingenieure /11/
- /58/ Willin E., Dissertation, KFK 2568, 1977
- /59/ Feuerstein W., Diplomarbeit Uni Karlsruhe 1979
- /60/ Sposito G., Soil Science Soc. Am., 41, 1977, 330-336
- /61/ Neyroud J., Can.J.Chem., 52, 1974, 4123-4132
- /62/ Ziechman W., Huminstoffe, Verlag Chemie Weinheim 1980
- /63/ Chen Y. Geoderma, 20, 1978, 87-104
- /64/ Barton D., Nature, 198, 1963, 217-218
- /65/ Mukherjee P., Fuel, 37, 1958, 220-226
- /66/ Ghosh K., Soil Science, 129, 1980, 266-276
- /67/ Schnitzer M., Soil Science, 99, 1965, 278-284
- /68/ Felbeck G., Adv. in Agronomy, 17, 1965, 327-370
- /69/ Schweers W., Holzforschung, 25, 1971, 105-107
- /70/ Organikum, org. chem. Grundprakt. VEB Verlag der Wissenschaften
- /71/ Spencer E., J.Am.Chem.Soc., 63, 1941, 2017-2020
- /72/ Kirmse W., Angewandte Chemie, 71, 1959, 537-541
- /73/ Lamar W., Geological Survey Research, Chop.D., 1968, 24-29
- /74/ Tan K., Soil Science and Plant Analysis, 1, 1970, 75-84

- /75/ Bolker H., Pulp and paper magazine of Can., 64, 1963, T 187 - T 193
- /76/ Bates R., Determination of pH, Wiley N.Y. 1964
- /77/ Hergert H., in Brauns, Chemistry of Lignin /54/
- /78/ Sontheimer H., Z.Wasser Abwasser Forsch., 10, 1977, 77-82
- /79/ Kielland J., J.Am.Chem.Soc., 59, 1937, 1675-1678
- /80/ Yasuda M., Z.f. phys. Chemie, 27, 1961, 333-342
- /81/ Maxwell W., Trans. Faraday Soc., 33, 1937, 670
- /82/ Cottrell T., J.Chem. Soc. Part II, 1948, 1019-1024
- /83/ Dippy J., J. Chem. Soc., Part II, 1937, 1426-1429
- /84/ Dans Lax Taschenbuch, Band 1, 1967, Springer-Verlag, Heidelberg
- /85/ Millburn R., J.Am.Chem.Soc., 77, 1955, 2064-2067
- /86/ Fuchs W., Mitt.ver.Großkess., 42, 1956, 139-142
- /87/ Wagner G., Soil Science Soc. Am., 29, 1965, 43-49
- /88/ Kirkland J., J.Anal.Chem., 32, 1960, 1388-1393
- /89/ Bates R., J.Am.Chem.Soc., 71, 1949, 1274-1283
- /90/ Hughes V., J.Am.Chem.Soc., 78, 1956, 1319-1324
- /91/ Martell A, Critical Stab. Const., Vol. 1 Amino Acids, Plenum Press N.Y.
- /92/ Conway B., Electrochem. Data, Elsevier Publ. Comp.London 1952
- /93/ Bates T., J. Research of the NBS, 31, 1943, 205-223