

KfK 4289  
August 1987

# Über die Partikelgröße und Konzentration des Eisens (III) in Flußwässern

W. Palmer  
Institut für Radiochemie

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie

KfK 4289

ÜBER DIE PARTIKELGRÖÖE UND KONZENTRATION  
DES EISENS(III) IN FLUÖWÄSSERN \* )

WALTRAUD PALMER

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

\* ) Von der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe  
(TH) angenommene Dissertation

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

## ÜBER DIE PARTIKELGRÖÖE UND KONZENTRATION DES EISENS(III) IN FLUÖWÄSSERN

### KURZFASSUNG

Die PartikelgröÖe des Eisens in Rheinwasser wurde mittels Diafiltration untersucht. Die Gesamteisenkonzentration betragt 300-400  $\mu\text{g/l}$ ; ca. 10% davon passieren ein 0.45  $\mu\text{m}$ -Membranfilter. Der Hauptanteil des Eisens in diesem Filtrat (60%) liegt in mikropartikularer Form vor im GröÖenbereich  $< 0.45 \mu\text{m} > 10^5$  Dalton. Eisenkolloide der molaren Masse  $10^5 - 10^4$  Dalton machen einen Anteil von 20% aus, 12% haben eine molare Masse zwischen  $10^4$  und  $10^3$  Dalton und nur 4-5% sind "gelöste Spezies" der molaren Masse  $< 10^3$  Dalton. Das bedeutet, daÖ die übliche Identifikation des 0.45  $\mu\text{m}$ -Filtrates als gelöstes Eisen grob falsch ist.

Um die Konzentration des Eisens im 1000-Dalton-Filtrat erklären zu können, wurde die Löslichkeit von Lepidokrokit und amorphem Eisen(III)hydroxid untersucht. Die folgenden Gleichgewichtskonstanten wurden ermittelt: Löslichkeitsprodukt von Lepidokrokit  $pL = 37.56 \pm 0.02$ , Löslichkeitsprodukt des amorphen Eisen(III)hydroxids  $pL = 36.56 \pm 0.01$ , Bildungskonstante der  $\text{Fe}(\text{OH})_3^\circ$ -Spezie  $\lg B_3 = 28.46 \pm 0.12$ .

Mit diesen Konstanten wurde die chemische Speziation berechnet und es wird gezeigt, daÖ die Eisenkonzentration im 1000-Dalton-Filtrat des Rheinwassers der Löslichkeit des amorphen Eisen(III)hydroxids entspricht.

Diafiltrationsexperimente mit Wasserproben aus Donau, Neckar, Mosel, Ruhr und Elbe zeigen, daÖ dies allgemein für Fließgewässer zutrifft, sofern sich deren Wasserzusammensetzung nicht signifikant von derjenigen der hier untersuchten FlüÖe unterscheidet.

ON THE PARTICLE SIZE AND CONCENTRATION OF IRON(III)  
IN RIVER WATERS

ABSTRACT

The particle size of iron in river Rhine water was investigated by diafiltration. Total iron was 300 - 400  $\mu\text{g/l}$ . About 10% passed a 0.45 $\mu\text{m}$ -filter. The main part of the iron in this filtrate (60%) has a particle size of  $< 0.45 \mu\text{m} > 10^5$  Dalton. 20% are colloids of molar mass  $10^5 - 10^4$  Dalton, 12% are in the fraction  $10^4 - 10^3$  Dalton and only 4 - 5% are "dissolved species" of molar mass  $< 10^3$  Dalton.

This shows that the identification of the 0.45 $\mu\text{m}$ -filtrate as "dissolved iron" is erroneous.

In order to explain the concentration of the fraction passing the 1000-Dalton-filter the solubility of Lepidocrocite and amorphous iron hydroxide was investigated. The following equilibrium constants at 25°C were obtained: solubility product of  $\gamma\text{-FeO(OH)}$   $p_L = 37.56 \pm 0.02$ , solubility product of amorphous iron(III) hydroxide  $p_L = 36.56 \pm 0.01$ , formation constant of the  $\text{Fe(OH)}_3^\circ$ -species  $\lg B_3 = 28.46 \pm 0.12$ .

Using these constants the chemical speciation was calculated and it is shown that the concentration of the iron in the 1000-Dalton-filtrate of river Rhine water is equal to the equilibrium solubility of amorphous iron(III) hydroxide.

Diafiltration experiments with samples from the rivers Donau, Mosel, Neckar, Ruhr and Elbe show that this applies to river waters in general if their compositions are not significantly different from those of the investigated ones.

## ZUSAMMENFASSUNG

In natürlichen Wässern werden in der Regel Eisenkonzentrationen gemessen, die um viele Größenordnungen höher liegen, als man aus dem Löslichkeitsprodukt des Goethits berechnet.

Durch Diafiltration von Rheinwasserproben über Membranen der nominellen Trenngrenze  $10^5$ ,  $10^4$  und  $10^3$  Dalton konnte gezeigt werden, daß eine Hauptursache für diese Diskrepanz zwischen Rechnung und Experiment darin besteht, daß das bisherige Verfahren zur Feststellung des "gelösten" Eisens nicht die darin gesetzten Erwartungen erfüllt.

Der Hauptanteil des Eisens im  $0.45\mu\text{m}$ -Filtrat des Rheinwassers, 60%, liegt in mikropartikulärer Form vor im Größenbereich  $< 0.45\mu\text{m} > 10^5$  Dalton. Eisenkolloide der molaren Masse  $10^5 - 10^4$  Dalton machen einen Anteil von 20% aus, und 12% haben eine molare Masse zwischen  $10^4$  und  $10^3$  Dalton. Nur 4-5% des Eisens im  $0.45\mu\text{m}$ -Filtrat, das bisher als "gelöst" betrachtet wurde, ist echt gelöst im Sinne mononuklearer Eisenhydroxoverbindungen. Diese Fraktion erfaßt man durch Diafiltration über Membranen der nominellen Trenngrenze 1000 Dalton.

Der zweite wichtige Grund für die mangelnde Übereinstimmung zwischen gemessener und berechneter Eisenkonzentration in natürlichen Wässern besteht darin, daß die Verwendung des Löslichkeitsproduktes des Goethits für die Ermittlung der Gleichgewichtskonzentration nicht richtig ist. Die Konzentration des echt gelösten Eisens im 1000-Dalton-Filtrat des Rheinwassers liegt mit ca.  $2\ \mu\text{g/l}$  immer noch um 2 Größenordnungen höher als die Gleichgewichtskonzentration des Goethits. Durch Hydroxidfällungen konnte gezeigt werden, daß unter Gewässerbedingungen amorphe Eisen(III)hydroxide entstehen, die nach 4-tägiger Alterung lediglich  $< 5\%$  Goethit enthalten und deren Löslichkeit um 2 Größen-

ordnungen höher liegt als die des Goethits. Diese Hydroxide entstehen unter den gewählten Reaktionsbedingungen (pH 5-10, T 8-25°C, I 0.01 mol/l) reproduzierbar mit konstanten Eigenschaften. Ihr Löslichkeitsprodukt beträgt  $pL = 36.56 \pm 0.01$ . Die mit Hilfe dieses Zahlenwertes berechnete Gleichgewichtskonzentration des Eisens stimmt mit dem Meßwert im 1000-Dalton-Filtrat des Rheinwassers weitgehend überein, die Abweichung beträgt lediglich 10-20%.

Zur Überprüfung der Ergebnisse wurde mittels Diafiltration die Konzentration und Partikelgrößenverteilung des Eisens in weiteren Flußwässern untersucht. Die Versuche wurden an Wasserproben aus Donau, Neckar, Mosel, Ruhr und Elbe vorgenommen.

Bei allen untersuchten Wässern entspricht die Konzentration an echt gelöstem Eisen im 1000-Dalton-Diafiltrat weitgehend der Gleichgewichtskonzentration des amorphen Eisen(III)hydroxids bei entsprechendem pH-Wert; auch hier wurde eine Abweichung zwischen Rechnung und Experiment von 8-20% festgestellt.

In der Literatur wird als Ursache für die hohe Eisenkonzentration in natürlichen Wässern häufig eine Bindung bzw. Komplexbildung an Huminsäure oder andere organische Wasserinhaltsstoffe angenommen. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit stützen diese Annahme nicht, da sowohl die prozentuale Verteilung als auch die Absolutkonzentration des Eisens in den einzelnen Fraktionen im Rheinwasser und im Überstand einer Eisen(III)-hydroxidfällung in DOC-freiem Wasser die gleichen sind. Die Partikelgrößenverteilungen in Donau, Neckar und Mosel stimmen ebenfalls damit überein.

Auch in der Elbe ist die prozentuale Verteilung des Eisens auf die Partikelgrößenfraktionen die gleiche; die Absolutkonzentration im 0.45µm-Filtrat ist jedoch

gegenüber allen anderen Wässern um ca. 30% erhöht. Da in der Elbe auch der weitaus höchste Anteil an organischem Kohlenstoff festgestellt wurde, ist hier eine Stabilisierung der Eisenhydroxidkolloide durch Huminstoffe durchaus denkbar. Die Konzentration an echt gelöstem Eisen in der Elbe stimmt aber, wie in den übrigen untersuchten Flüssen, mit der Gleichgewichtskonzentration des amorphen Hydroxids überein, so daß eine mögliche Bindung zwischen Eisen(III) und Huminsäure nicht als Komplexbildung im engeren Sinn zu verstehen ist, sie ist dann kolloidchemischer Natur.

Der Hauptanteil des Eisens in der Ruhr wurde in der Fraktion  $10^3 - 10^4$  Dalton festgestellt, während der Hauptteil bei den übrigen Flüssen in der Fraktion  $<0.45\mu\text{m}>T5$  liegt. Die Verschiebung zu kleineren Partikelgrößen ist vermutlich auf eine Komplexierung durch EDTA zurückzuführen. Davon unbeeinflusst ist aber auch hier die Konzentration des Eisens im 1000-Dalton-Filtrat, die mit allen anderen Wässern übereinstimmt.

Diese Ergebnisse führen zu der Schlußfolgerung, daß die Konzentration an echt gelöstem Eisen in allen untersuchten Flüssen durch die Löslichkeit des gleichen amorphen Eisen(III)hydroxids bestimmt wird, dessen Löslichkeitsprodukt  $10^{-36.56}$  beträgt. Dies trifft vermutlich auch für andere Fließgewässer zu, sofern sich deren Wasserzusammensetzung nicht signifikant von derjenigen der hier untersuchten Flüsse unterscheidet.

Über 90% des Eisens im  $0.45\mu\text{m}$ -Filtrat von Flußwässern liegt in mikropartikulärer Form vor. Dabei dominieren Eisenhydroxidkolloide, die nicht an andere Wasserinhaltsstoffe gebunden sind. Dies gilt nicht für Gewässer mit hohem Gehalt an organischen Bestandteilen (Elbe) und Komplexbildnern (Ruhr).

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

	Seite
Zusammenfassung	1
Inhaltsverzeichnis	4
1. EINLEITUNG	7
2. BISHERIGER KENNTNISSTAND ÜBER DAS ZUSTANDE- KOMMEN DER EISENKONZENTRATION IN NATÜRLICHEN WÄSSERN	10
2.1 Partikelgrößenverteilung "gelöster" Eisen- spezies	10
2.2 Löslichkeitsprodukt des Eisen(III)hydroxids	12
2.3 Zur Definition des "echt gelösten" Stoffan- teils in Gewässern und Wasser	14
3. EISENANALYTIK	16
3.1 Genauigkeit der Eisenbestimmung	17
4. PARTIKELGRÖßENVERTEILUNG DER EISENSPEZIES IM RHEINWASSER	19
4.1 Experimentelles	19
4.1.1 Probenahme	19
4.1.2 Diafiltration	19
4.2 Ergebnisse der Diafiltrationsexperimente	22
4.2.1 Reproduzierbarkeit der Untersuchungen	22
4.2.2 Untersuchungsergebnisse der Rheinwasser- proben	23
4.2.3 Arbeitsdefinition des "echt gelösten" Eisens	26
5. UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE NATUR DER IM RHEIN- WASSER VORLIEGENDEN EISEN(III)HYDROXIDSPEZIES	28

5.1	Löslichkeit von $\gamma$ -FeO(OH) in 0.01 M NaClO <sub>4</sub> bei 25° C	30
5.2	Natur der bei Fällungsversuchen entstehenden Eisen(III)hydroxide	31
5.2.1	Einfluß der Alterungsdauer auf die Natur der Hydroxide	31
5.2.2	Einfluß der Fällungstemperatur auf die Natur der Hydroxide	33
5.3	Löslichkeit von amorphem Fe(OH) <sub>3</sub> im pH-Bereich natürlicher Wässer	35
5.3.1	Überlegungen zur Wahl geeigneter Bodenkörper für die Löslichkeitsuntersuchungen	35
5.3.2	Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von amorphem Eisen(III)hydroxid in 0.01 M NaClO <sub>4</sub> im Temperaturbereich 8-60° C	35
5.3.3	Vergleich der Löslichkeit von amorphem Eisen(III)hydroxid und Goethit mit der Eisenkonzentration im Rheinwasser	39
5.4	Partikelgrößenverteilung der Eisenspezies im Überstand einer Fe(OH) <sub>3</sub> -Fällung	41
5.4.1	pH-Abhängigkeit der Partikelgrößenverteilung	41
5.4.2	Partikelgrößenverteilung bei mittlerem Rheinwasser-pH (7.7)	44
5.5	Auswertung der Ergebnisse	48
5.5.1	Berechnungsgrundlagen	48
5.5.2	Probleme bei der Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten	50
5.5.3	Gleichgewichtskonstanten und Löslichkeitsprodukt für amorphes Eisen(III)hydroxid und Lepidokrokit	54
5.5.4	Das Gesamtbild der Partikelgrößenverteilung und der chemischen Speziation des Eisens unter Rheinwasserbedingungen	55

6.	KONZENTRATION UND PARTIKELGRÖßENVERTEILUNG DES EISENS IN DONAU, NECKAR, MOSEL, RUHR UND ELBE	59
6.1	Eisenkonzentration in den T3-Filtraten der Flußwasserproben	61
6.2	Partikelgrößenverteilung der Eisenspezies in den 0.45µm-Filtraten der Flußwasserproben	63
7.	RESÜMEE	69
8.	EXPERIMENTELLER TEIL	75
8.1	Durchführung der Äquilibrierexperimente	75
8.2	Meß- und Analysenmethoden	75
8.3	Präparative Methoden	78
9.	TABELLENANHANG	83
10.	LITERATUR	96

## 1. EINLEITUNG

Die Eisenkonzentration und die Löslichkeit von Eisen-(III)hydroxid ist in vieler Hinsicht entscheidend für die Wasserqualität. Reduzierte Grundwässer nehmen im Boden zweiwertiges Eisen auf, das vor der Einspeisung in ein Versorgungsnetz wieder oxidativ entfernt werden muß. Sowohl bei der Wasseraufbereitung zu Trinkwasser, als auch bei der Abwasserbehandlung ist die Fällung von Eisenhydroxid einer der häufigsten Reinigungsprozesse. An der Sediment-Wasser-Grenzfläche reguliert Eisen den Austausch des Phosphates zwischen der festen und flüssigen Phase. Ferner ist Eisen in natürlichen Wässern einer der essentiellen Faktoren für das Algenwachstum. Bei der Diskussion um den Phosphatersatzstoff Nitrilotriacetat NTA in Waschmitteln spielt die Frage ob durch Komplexierung eine Eisenremobilisierung und eine Veränderung der biologischen Verfügbarkeit eintritt eine entscheidende Rolle.

Alle diese Effekte hängen wesentlich von der Löslichkeit der Eisenhydroxide und der Lösegeschwindigkeit der betreffenden festen Phase ab.

In natürlichen Wässern werden in der Regel Eisenkonzentrationen "gemessen", die um einige Größenordnungen höher liegen, als die aus dem Löslichkeitsprodukt des Goethits berechneten Gleichgewichtskonzentrationen.

Für den Rhein werden "Gesamtkonzentrationen" an Eisen von 0.01 bis 1.5 mg/l angegeben /1,2/. Ähnlich hohe Konzentrationen findet man auch für das sogenannte "gelöste" Eisen nach DIN 38406 Teil 1, das in der durch ein Membranfilter der Porenweite 0.45 µm filtrierten Probe bestimmt wird. Der Jahresmittelwert 1985 in der Ruhr (Probenahmestelle km 42.2) beträgt z.B. 0.053 mg/l /3/. Der "Weltmittelwert" des Eisens in Flußwässern wird mit 0.63 mg/l angegeben /4/.

Legt man der Berechnung der Gleichgewichtskonzentration das Löslichkeitsprodukt des Goethits und die Bildungskonstanten der einfachen Hydroxospezies zugrunde ( $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ ) /5,6,7/, so erhält man für pH 7-8 Werte im Bereich 0.02 bis 0.007  $\mu\text{g}/\text{l}$ . Diese Zahlen sind um mehr als 3 Größenordnungen niedriger als die analytisch ermittelten Eisenkonzentrationen in Rhein und Ruhr.

Auf diese Diskrepanz zwischen Rechnung und Experiment wurde man aufmerksam, als Hennes und Eberle für die Studie "Aquatische Umweltverträglichkeit von Nitrilotriessigsäure NTA" die Komplexierung von Schwermetallen durch Nitrilotriessigsäure berechnen sollten /8/. Hierbei war wesentlich, welcher Anteil des Komplexbildners durch Eisen(III) gebunden wird, das mit NTA die weitest stabilsten Komplexe bildet. Wären dabei analytisch ermittelte Eisenkonzentrationen als "gelöstes Eisen" oder sogar als  $\text{Fe}^{3+}\text{aq}$  eingesetzt worden, so hätte dies zu einem schon auf den ersten Blick erkennbar grob falschen Ergebnis geführt. Hennes und Eberle nahmen deshalb Goethit als feste Phase an und setzten seine zusätzliche Auflösung in Rechnung. Entsprechende Rechnungen für Experimente von Bernhardt et al. /9/ über den Einfluß von NTA auf die Flockung von Wasser mit Eisen(III)salzen ergaben aber dennoch stets viel kleinere Resteisenkonzentrationen, als gemessen worden waren. Zum gleichen Resultat führten Rechnungen für Versuche über den Einfluß von NTA auf die Phosphatelimination mit  $\text{FeCl}_3$  /10/.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit besteht in der Aufklärung der Ursache für die mangelnde Übereinstimmung zwischen berechneter und analytisch ermittelter Eisenkonzentration in natürlichen Wässern.

Zur Lösung dieses Problems wurde durch Diafiltration die Konzentration und Partikelgrößenverteilung des Eisens in

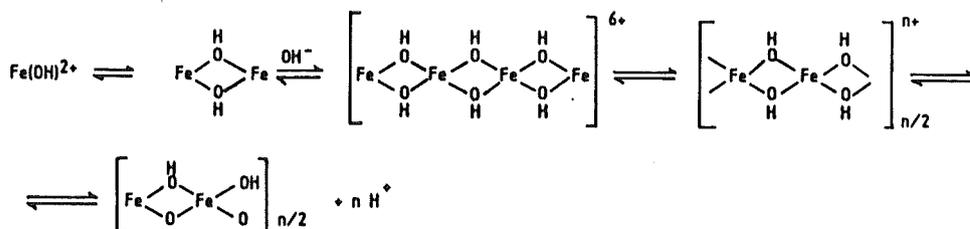
Flußwässern ermittelt. Der Vergleich mit Ergebnissen aus Äquilibrierexperimenten mit verschiedenen Eisen(III)-hydroxiden sollte Aufschluß geben über die Natur des in natürlichen Wässern vorliegenden Bodenkörpers sowie dessen Löslichkeitsprodukt. Die vergleichenden Untersuchungen wurden zunächst am Beispiel des Rheinwassers durchgeführt; zur Überprüfung der Ergebnisse wurden später zusätzlich Wasserproben aus Donau, Neckar, Mosel, Ruhr und Elbe herangezogen.

2. BISHERRIGER KENNTNISSTAND ÜBER DAS ZUSTANDEKOMMEN DER EISENKONZENTRATION IN NATÜRLICHEN WÄSSERN

2.1 Partikelgrößenverteilung "gelöster" Eisenspezies

Beim Lösen von Eisen(III)salzen in Wasser bilden sich zunächst Hexaquoionen, die schnell hydrolysieren. Die primären Hydrolyseprodukte weisen eine starke Tendenz zur Polymerisation und Polykondensation auf. Diesen Vorgang beschreiben Dousma und De Bruyn anhand eines vierstufigen Reaktionsschemas /11/.

- 1) Hydrolyse zu Monomeren und Dimeren wie  $Fe(OH)^{2+}$ ,  $Fe(OH)_2^+$ ,  $Fe(OH)_3^0$ ,  $Fe(OH)_4^-$ ,  $Fe_2(OH)_2^{4+}$ .
- 2) Reversible, schnelle Polymerisation zu kleineren Polymeren unterschiedlicher Zusammensetzung, z.B.  $Fe_4(OH)_6^{6+}$ .
- 3) Bildung langsam reagierender größerer Polymere, z.B.  $(Fe_2(OH)_6)_{n/2}^{n+}$ .
- 4) Bildung eines Niederschlages.



Der Polymerisationsgrad der anionischen und kationischen Kolloide wird durch das Fe/OH-Verhältnis der Lösung bestimmt. Hsu und Ragone /12/ konnten durch stufenweise Filtration über Membranen unterschiedlicher Porenweite polynukleare Eisenspezies mit Durchmessern von <10 bis >650 nm nachweisen. Elektronenmikroskopische Untersuchungen von Murphy et al. /13/ zeigen, daß die polynuklearen Eisenspezies in einer 3-4 Stunden gealterten Eisen(III)nitratlösung kugelförmige Gestalt haben, mit Durchmessern von 1.5-3 nm. Mit zunehmender Alterung treten wesentlich größere Kolloide auf, die Durchmesser von mehr als 100 nm haben können.

In der Wasserchemie ist es üblich, Wasserproben vor der Analyse über Membranen des Porendurchmessers  $0.45 \mu\text{m}$  zu filtrieren. Substanzen, die ein solches Filter passieren werden nach DIN 38406 Teil 1 als gelöst bezeichnet. Aufgrund obiger Ausführungen liegt die Vermutung nahe, daß polynukleare Eisenspezies  $0.45\mu\text{m}$ -Membranfilter in ausreichender Menge passieren können, um Analyseergebnisse signifikant zu beeinflussen.

Das bedeutet, daß die Identifikation des Eisens im  $0.45\mu\text{m}$ -Membranfiltrat mit "gelöstem" Eisen oder sogar  $\text{Fe}^{3+}\text{aq}$  falsch sein kann. Ein sinnvoller Vergleich zwischen Rechnung und Experiment ist nur dann möglich, wenn Analysenmethoden gewählt werden, die ausschließlich die "echt gelösten" niedermolekularen Hydroxospezies erfassen.

Murphy /14/ und Gjessing /15/ versuchten durch Gelchromatographie bzw. Diafiltration die niedermolekularen Eisenspezies zu separieren. Ihre Untersuchungen führten aber zu teilweise verfälschten Resultaten, da einerseits die Polymere irreversibel am Gel adsorbiert wurden und sich zersetzten, und andererseits die Proben vor der Diafiltration aufkonzentriert wurden, wodurch vermutlich ebenfalls eine Veränderung der Partikelgrößenverteilung eintrat. 1980 untersuchte Mill /16/, ebenfalls durch Diafiltration, die makromolekularen Formen des Eisens in einigen englischen Flüssen und kam zu dem Ergebnis, daß 15-60% des Eisens kolloidal vorliegen. Durch stufenweise Diafiltration über Membranen der nominellen Trenngrenzen  $10^3$ ,  $10^4$  und  $10^5$  Dalton im Rahmen der Diplomarbeit von Palmer /17/ konnte gezeigt werden, daß im Rheinwasser und im Überstand einer  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Aufschlammung kolloidale Eisenspezies mehr als 90% des analytisch erfaßten Eisens ausmachen. Der im Vergleich zu den Resultaten von Mill wesentlich höhere Anteil an hochmolekularen Eisenspezies erklärt sich dadurch, daß Mill ausschließlich Membranen der nominellen Trenngrenze  $10^4$  Dalton verwandte. Ein beträchtlicher Anteil (ca.18%) des Eisens liegt jedoch

auch im Bereich der molaren Masse  $10^3 - 10^4$  Dalton vor, so daß die Methode von Mill für eine vollständige Abtrennung kolloidaler Partikel noch nicht ausreichend ist.

Die Rheinwasserdiafiltration ergab folgende Verteilung des Eisens im  $0.45\mu\text{m}$ -Filtrat auf die einzelnen Molmassenfractionen:  $>10^5$  Dalton - 51%,  $10^5-10^4$  Dalton - 22%,  $10^4-10^3$  Dalton - 18%,  $<10^3$  Dalton - 9%.

Diese Ergebnisse können zwar nur als Stichprobe gewertet werden; sie verdeutlichen aber, daß durch unzureichende Filtration Analysenfehler im Bereich einer Größenordnung entstehen können.

## 2.2 Löslichkeitsprodukt von Eisen(III)hydroxid

In der Literatur findet man für das Löslichkeitsprodukt von Eisen(III)hydroxid ein Wertespektrum, das sich über mehrere Größenordnungen erstreckt. Die Angaben variieren zwischen  $10^{-35}$  und  $10^{-44}$ ; z.B.  $10^{-36}$  /18/,  $10^{-37.5}$  /6/,  $10^{-37.1} - 10^{-43.5}$  /19/,  $10^{-38.7}$  /5/,  $10^{-41}$  /20/.

Die stark differierenden Ergebnisse der einzelnen Autoren sind auf die verschiedene experimentelle Verfahrensweise bei der Herstellung der Hydroxide, unterschiedliche Alterungsdauer, sowie zum Teil unvollständige Abtrennung der festen Phase zurückzuführen.

Unter den Begriff Eisen(III)hydroxid fallen eine Reihe strukturell verschiedener Verbindungen. Bei Hydroxidfällungen entsteht als metastabiles Zwischenprodukt zunächst ein amorphes Hydroxid, das in komplizierten Alterungsprozessen in weniger reaktive amorphe Formen übergeht bzw. ganz oder teilweise kristallisiert. Die Zusammensetzung des entstehenden Produktes, und damit seine Löslichkeit, soll durch die Alterungsbedingungen bestimmt werden: hohe pH-Werte und niedrige Temperaturen

begünstigen die Bildung von  $\alpha$ -FeO(OH) (Goethit); mit steigender Temperatur wird zusätzlich in verstärktem Maße  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Hämatit) gebildet. In stärker saurem Medium entsteht dagegen bevorzugt  $\gamma$ -FeO(OH) (Lepidokrokit). Sehr häufig treten Mischformen auf, da eine vollständige Kristallisation oft erst nach mehreren Jahren erreicht wird /21,22/. Es zeigte sich, daß frisch gefällte Hydroxide aufgrund ihrer wesentlich höheren spezifischen Oberfläche immer eine größere Löslichkeit aufweisen als gealterte Produkte /17,23/.

Unter den Bedingungen natürlicher Wässer ist die Entstehung kristalliner Hydroxide in den Schwebstoffen mit großer Wahrscheinlichkeit auszuschließen (im Sediment können die Verhältnisse anders sein). Crosby et al. /24/ konnten durch Röntgenbeugung, IR- und Mößbauer-spektroskopie zeigen, daß bei Fällungen unter Gewässerbedingungen röntgenamorphe Hydroxide entstehen, die nach 12-tägiger Alterung 10-20%  $\alpha$ -FeO(OH) enthalten. Von ähnlichen Resultaten berichten Schwertmann und Fischer, ohne jedoch den kristallinen Anteil näher zu quantifizieren /25/.

Die Löslichkeit derartiger Hydroxide wurde bisher noch wenig untersucht. Langmuir und Whittemore /19/ geben das Löslichkeitsprodukt eines frisch gefällten amorphen Bodenkörpers mit  $10^{-37}$  an, nach 3-tägiger Alterung erhielten sie einen Wert von  $10^{-38.5}$ . Zu diesem Zeitpunkt konnte noch kein Goethit nachgewiesen werden. Stumm und Lee /18/ nehmen für frisch gefälltes Eisen(III)hydroxid ein Löslichkeitsprodukt von  $10^{-36}$  an. Jones et al. /26/ berechneten die Gleichgewichtskonzentration des Eisens für den pH-Bereich 7-9 auf Basis eines Löslichkeitsproduktes von  $10^{-37}$ . Die Ergebnisse liegen um ca. eine Größenordnung niedriger als experimentell ermittelte Eisenkonzentrationen in einigen kalifornischen Flüssen. Jones et al. führen die Abweichung auf eine unvollständige Abtrennung kolloidaler Eisenpartikel zurück, un-

tersuchten diese Möglichkeit jedoch nicht näher. Durch Fällungsversuche im pH-Bereich natürlicher Wässer wurde im Rahmen der Diplomarbeit von Palmer /17/ das Löslichkeitsprodukt eines amorphen, 4 Tage gealterten Eisen-(III)hydroxids zu  $10^{-36.2}$  ermittelt.

### 2.3 Zur Definition des "echt gelösten" Stoffanteils in Gewässern und Wasser

In vielen Lehrbüchern der allgemeinen und physikalischen Chemie findet man für den Zustand "echt gelöst" folgende Definition:

Eine "echte Lösung" ist ein Gemisch verschiedener Stoffe, deren Partikelgröße im Bereich der einzelnen Moleküle oder Ionen liegt, so daß noch die kleinsten Teilvolumina der Lösung eine gleichartige, homogene Zusammensetzung haben. Ein solches System ist molekular-dispers.

Als Durchmessergränze für den Zustand "echt gelöst" wird dabei meist  $\leq 1$  nm angegeben. Liegt die Partikelgröße des "gelösten" Stoffes im Bereich 1-100 nm (einige Lehrbücher: 1-500 nm) so spricht man von einer kolloidalen Dispersion, bei Partikeln mit Durchmessern über 100 nm (500 nm) von einer Suspension.

Eine ähnliche Klassifikation findet man auch in der wasserchemischen Fachliteratur, z.B. bei Koppe und Stotzek /27/ und Sontheimer /28/. Auch hier wird die Durchmessergränze für den Zustand "echt gelöst" mit  $\leq 1$  nm angegeben.

In der Wasseranalytik wird eine derartige Einteilung bislang nicht vorgenommen. Die DIN-Vorschriften zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung unterscheiden lediglich zwischen der "Gesamtkonzentration" eines Stoffes im Wasser, die im Filtrat eines Papierfilters zur Entfernung grobkörniger Feststoffe ermittelt wird,

und dem "gelösten" Stoffanteil. Dieser wird nach DIN 38405 (Anionen) und 38406 (Kationen) im 0.45µm-Filtrat der Wasserprobe ermittelt und beinhaltet nach obiger Definition sowohl "echt gelöste" Stoffe als auch Kolloide und Mikropartikel. Der "echt gelöste" Stoffanteil ist in den DIN-Vorschriften nicht definiert.

### 3. EISENANALYTIK

Nahezu die gesamten Ergebnisse dieser Arbeit beruhen auf analytisch ermittelten Eisenkonzentrationen. Der Meßmethodik kommt daher eine außerordentliche Bedeutung zu. Sowohl bei der Ermittlung der Löslichkeit verschiedener Eisen(III)hydroxide als auch bei der Partikelgrößenverteilung der Eisenspezies in natürlichen Wässern waren sehr niedrige Eisenkonzentrationen im Bereich  $10^1 - 10^{-2}$  µg/l zu messen.

Unabhängig von der Analysenmethode lassen sich derartig niedrige Konzentrationen nur mit ausreichender Genauigkeit ermitteln, wenn jegliche Kontamination mit Eisen sorgfältig vermieden wird. Alle Reaktionsgefäße müssen mehrfach mit halbkonzentrierter Salzsäure (suprapur) und anschließend mit destilliertem Wasser gereinigt und zur Aufbewahrung dicht verschlossen bzw. bedeckt werden. Das gleiche gilt für Pipetten, Glasstäbe, Rührer und Küvetten. Weiterhin muß der Kontakt mit metallischen Laborgeräten ausgeschlossen werden. Die Verwendung eines Metallspatels anstelle eines Teflonspatels kann beispielsweise schon einen erheblichen Fehler verursachen.

Zunächst standen drei analytische Verfahren zur Wahl: Polarographie, Atomabsorptionsspektrometrie AAS und Kolorimetrie.

Die untere Nachweisgrenze bezüglich Eisen beträgt bei der Polarographie 5-10 µg/l, so daß eine sehr starke Anreicherung der Proben notwendig ist /29/. Um eine Beeinflussung der Hg-Elektrodenoberfläche zu vermeiden, ist weiterhin die vollständige Entfernung organischer Bestandteile durch UV-Bestrahlung oder Oxidation mit  $H_2O_2$  erforderlich. Diese beiden Verfahrensschritte sind zum einen sehr langwierig, so daß ein ausreichender Probendurchsatz nicht mehr gewährleistet ist; zum andern stellt jede zusätzliche Vorbehandlung der Proben eine weitere Fehlerquelle dar. Diese Methode schien

daher für das vorliegende Problem nicht geeignet.

Sowohl bei der AAS als auch bei der Kolorimetrie wird die untere Nachweisgrenze bezüglich Eisen mit ca. 0.2 µg/l angegeben / 30,31,32/. Außer einer Anreicherung bis zum 200-fachen, ist hier keine weitere Vorbehandlung der Meßansätze erforderlich.

In der Literatur findet man eine Vielzahl von Methoden zur kolorimetrischen Eisenbestimmung. Für den genannten Konzentrationsbereich werden in der Wasseranalytik häufig 2,2'-Bipyridin und 5-Sulfosalicylsäure als Farbreagenzien eingesetzt. In Vorversuchen wurden die in /32/ beschriebenen Verfahren mit 5-Sulfosalicylsäure sowie die Methode von Moss und Mellon /31/ mit 2,2'-Bipyridin auf Reproduzierbarkeit und quantitative Erfassung des Eisens überprüft. Es zeigte sich, daß unter Verwendung des letztgenannten Verfahrens die besten Ergebnisse erzielt werden können.

Ähnlich gute Resultate lieferte die atomabsorptionsspektrometrische Eisenbestimmung in Eichlösungen nach der Graphitrohrmethode. Bei der Untersuchung aufkonzentrierter Flußwasserproben waren die Ergebnisse aufgrund störender Matrixeinflüsse jedoch deutlich schlechter, so daß die Kolorimetrie schließlich der AAS vorgezogen wurde. Die Durchführung der photometrischen Eisenbestimmung nach Moss und Mellon /31/ ist im experimentellen Teil dieser Arbeit in Abschnitt 8.2 beschrieben.

### 3.1 Genauigkeit der Eisenbestimmung

Die Eichung mit  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ergab, daß einer Eisenkonzentration von 14.3 µg/l ein spektrales Absorptionsmaß von 0.01 entspricht. Die gerätebedingte Schwankung der Anzeige beträgt maximal 0.0007 Einheiten. Bei einer Messung im Bereich des spektralen Absorptionsmaßes um 0.01 bedeutet dies einen Fehler von

6%, da die Eichkurve nicht durch den Nullpunkt des Diagrammes  $E=f([tFe])$  geht. Soll eine Eisenkonzentration von 0.01  $\mu\text{g/l}$  gemessen werden, so ergibt sich nach einer 100-fachen Anreicherung der Probe ein spektrales Absorptionsmaß von 0.0065. Der Fehler beträgt dann ca. 9%. Nach einer Anreicherung um den Faktor 200 ergibt sich ein spektrales Absorptionsmaß von 0.015 und damit eine Reduktion des Fehlers auf ca. 4.2%. Eine höhere Aufkonzentration ist experimentell kaum zu verwirklichen, da durch ausfallende Salze die Gefahr von Adsorptionseffekten besteht. Derartig niedrige Eisenkonzentrationen können deshalb nur mit einer Genauigkeit von 4-9% ermittelt werden.

Eine Probe mit einer Eisenkonzentration von 1  $\mu\text{g/l}$  ergibt nach einer 20-fachen Anreicherung ein spektrales Absorptionsmaß von 0.164. Der Fehler bei der Messung in diesem Konzentrationsbereich beträgt nur noch 0.5%.

Diese Beispiele verdeutlichen, daß für eine genügend genaue Eisenbestimmung eine Aufkonzentration der Proben um den Faktor 20-200 erforderlich ist. Dies wurde durch Einengen auf einem Ströhlein-Oberflächenverdampfer erreicht. Anhand von Eichlösungen konnte gezeigt werden, daß durch dieses Konzentrationsverfahren bei einer 100-fachen Anreicherung ein Fehler von  $<0.6\%$  entsteht.

## 4. PARTIKELGRÖßENVERTEILUNG DER EISENSPEZIES IM RHEINWASSER

### 4.1 Experimentelles

#### 4.1.1 Probenahme

Am 3.11.83, 15.8.84, 12.2.85 und 21.5.85 wurden je 50-100 l Rheinwasser bei km 372.1 (Leopoldshafen) in der Flußmitte von der Oberfläche entnommen. Die Wasserproben wurden nach eintägigem Absitzenlassen analysiert sowie nach der Filtration über 0.45µm-Membranfilter einer stufenweisen Diafiltration unterzogen. Temperatur, pH-Wert und DOC bei der Probenahme sind Tabelle 2, Abschn. 4.2, zu entnehmen.

#### 4.1.2 Diafiltration

Bis Februar 1985 kamen bei allen Diafiltrationen ausschließlich Rührzellen und Membranen von AMICON zum Einsatz. Wegen der großen zu filtrierenden Wassermengen wurde bei allen späteren Experimenten ein Pellicon-Kassetten-System von MILLIPORE eingesetzt. Hierbei handelt es sich um ein Tangentialflußsystem mit einer Filterfläche von 0.45 m<sup>2</sup>. Das Fließschema dieser Diafiltrationsanlage ist in Abb. 1 dargestellt. Die zu verarbeitende Flüssigkeit wird durch den Einlaß mit Hilfe einer Zahnradpumpe in das System gepumpt und tangential über das Filter geleitet. Moleküle, die größer als die molare Ausschlußgrenze des Filters sind, bleiben im Hauptstrom und fließen aus dem System heraus zurück ins Vorratsgefäß. Kleine Moleküle mit geringerer molarer Masse passieren die Membran. Diese Fraktion verläßt über einen zweiten Auslaß die Zelle und wird in einer separaten Vorlage gesammelt.

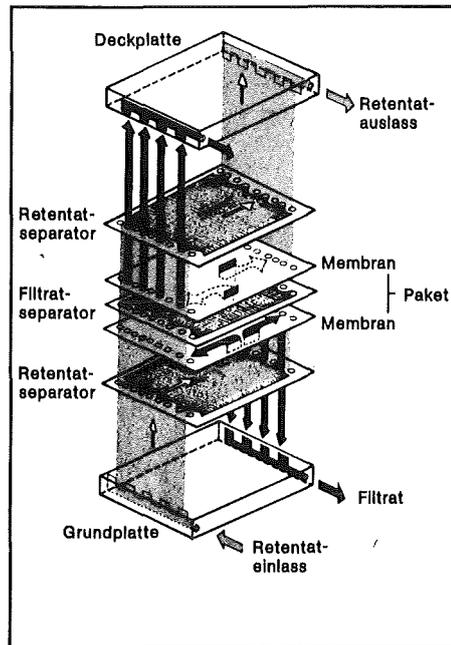


Abb.1: Fließschema der Diafiltrationsanlage /33/

Durch die günstigen Strömungsverhältnisse und die extrem große Filterfläche können selbst bei Membranen der nominellen Trenngrenze 1000 Dalton noch Filtrationsraten von 50-60 ml/min erzielt werden. Im Vergleich hierzu wurden mit den früher verwendeten Rührzellen bei entsprechenden Membranen nur Durchflußraten von max. 0.8 ml/min erreicht.

Bei sehr langwierigen Filtrationen muß davon ausgegangen werden, daß die Gleichgewichtseinstellung in der Lösung möglicherweise schneller verläuft als die eigentliche Abtrennung. Dies würde bedeuten, daß während der Filtration im Retentat, entsprechend dem Gleichgewicht, ständig niedermolekulare Spezies nachgebildet werden, so daß die gemessene Eisenkonzentration im Filtrat größer wäre als die eigentliche Gleichgewichtskonzentration. Der Einsatz des neuen Filtrationssystems schränkt diese Fehlerquelle erheblich ein und stellt außerdem einen enormen Zeitvorteil dar.

Ein weiterer Faktor, der die Durchführung der Diafiltration beeinflussen kann, ist die Konzentrationspolarisation. Dieser Effekt wird von zurückgehaltenen Molekülen hervorgerufen, die sich auf der Membranoberfläche ansammeln und dabei eine Gelschicht bilden, die den Durchfluß vermindert und die Rückhaltecharakteristik der Membran verändert.

Bei Diafiltrationen mittels Rührzellen werden die Probelösungen unter einem Druck von ca. 4 hPa durch die Membran gepreßt. Ein Rührer oberhalb der Membranoberfläche vermindert zwar die Konzentrationspolarisation, die vollständige Verhinderung ist jedoch aufgrund der hohen Drücke, die zur Erreichung großer Filtrationsraten nötig sind, nicht möglich. In Tangentialflußsystemen wird die Lösung mit hoher Geschwindigkeit entlang des Filters bewegt. Das setzt die Konzentrationspolarisation weit mehr herab, als man es mit Rühren erreichen kann.

Es kamen folgende Geräte und Membranen zum Einsatz:

Experimente bis Februar 1985:

-Gerät: AMICON Rührzelle, Modell 202  
-Membranen: UM100( $10^5$ ), UM10( $10^4$ ), YM2( $10^3$ )  
(Trenngrenze/Dalton)

Experimente ab Februar 1985:

-Gerät: MILLIPORE  
Pellicon-Kassetten-system  
-Membranen: PTHK( $10^5$ ), PTGC( $10^4$ ), PCAC( $10^3$ )

Der Porendurchmesser einer AMICON-Membran der nominellen Trenngrenze  $10^5$  Dalton beträgt ca. 5.3 nm, der einer  $10^4$ - und  $10^3$ -Dalton-Membran ca. 1.6 bzw. 1.2 nm. Entsprechende Daten für die MILLIPORE-Membranen sind nicht bekannt.

Für die nominelle Trenngrenze werden im weiteren Text

folgende Kurzbezeichnungen benutzt:  $10^5$  Dalton = T5,  $10^4$  Dalton = T4,  $10^3$  Dalton = T3.

Je 5-10 l des  $0.45\mu\text{m}$ -Filtrates der Originalwasserprobe wurden durch die einzelnen Diafiltrationsmembranen geleitet, bis das Konzentrat noch ca. 200 ml bei der Rührzelle bzw. 500 ml beim Tangentialflußsystem betrug. Analysiert wurden jeweils die Filtrate; die Eisenkonzentration in den verschiedenen Partikelgrößenfraktionen ergab sich als Differenz der Konzentrationen der entsprechenden Filtrate.

Die großen Probenmengen sind erforderlich, weil die Polysulfonmembranen nicht wirklich inert sind. Die Auswirkung eventueller Adsorptionseffekte kann durch möglichst große Filtratvolumina eingeschränkt werden. Alle Diafiltrationen fanden bei Raumtemperatur statt.

## 4.2 Ergebnisse der Diafiltrationsexperimente

### 4.2.1 Reproduzierbarkeit der Untersuchungen

Zunächst wurden zur Prüfung der Reproduzierbarkeit des Untersuchungsverfahrens je drei Diafiltrationen mit den einzelnen Membranen durchgeführt. Für diese Experimente wurden die am 12.2.85 und 21.5.85 entnommenen 100 l-Rheinwasserproben verwendet. In beiden Fällen ist die Reproduzierbarkeit besser als ca.  $\pm 5\%$ . In Tab.1 sind exemplarisch die Ergebnisse der Untersuchung vom 21.5.85 zusammengestellt. Bei beiden Versuchen weisen die Eisenkonzentrationen im T5-, T4- und T3-Diafiltrat eine größere Streuung auf als die des  $0.45\mu\text{m}$ -Filtrates und der unfiltrierten Probe. Angesichts der vielen Fehlerquellen ist die Übereinstimmung experimentell kaum zu verbessern, zur Interpretation der Ergebnisse reicht die angegebene Reproduzierbarkeit jedoch aus.

Tab.1: Paralleluntersuchung der Konzentration und Partikelgrößenverteilung des Eisens im Rheinwasser

Probe	Einzelmessung	Mittelwert	Standardabweichung [%]
21.5.85	[tFe]/ $\mu\text{g l}^{-1}$	[tFe]/ $\mu\text{g l}^{-1}$	
unfiltriert	436	421±11	3
	411		
	415		
0.45 $\mu\text{m}$ -Filtrat	36.3	36.4±0.4	1
	35.9		
	37.0		
T5-Filtrat <sup>1)</sup>	15.2	16.5±0.9	6
	17.5		
	16.7		
T4-Filtrat <sup>1)</sup>	8.25	7.9±0.3	4
	8.02		
	7.41		
T3-Filtrat <sup>1)</sup>	1.92	2.0±0.1	4
	1.97		
	2.11		

1) Tx = nominelle Trenngrenze  $10^x$  Dalton

#### 4.2.2 Untersuchungsergebnisse der Rheinwasserproben

Insgesamt wurden vier zu verschiedenen Zeiten im Verlauf von zwei Jahren entnommene Wasserproben untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab.2 zusammengestellt. Wie man anhand der Abfluß-, pH-Werte und Wassertemperaturen erkennt, lagen unterschiedliche Verhältnisse des Rhein-

wassers vor. Trotzdem unterscheiden sich die Eisenkonzentrationen überraschend wenig, nämlich nur um ca.±20%. Die Verhältnisse des Eisens im Rhein scheinen nur geringen jahreszeitlichen Schwankungen unterworfen zu sein, so daß die Partikelgrößenverteilung zunächst anhand der Mittelwerte der vier Versuche betrachtet werden kann.

Tab.2: Meßwerte der Eisenbestimmung im Rheinwasser

Probe	3.11.83 1)	15.8.84	12.2.85	21.5.85	Mittelwert <sup>2)</sup>
Abfluß/m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>	627	1610	1550	1790	1390± 450
pH	7.47	7.96	7.71	7.38	7.6± 0.3
DOC/mgl <sup>-1</sup>	3.7	2.3	4.8	4.0	3.7± 1.0
T/° C	7.1	18.4	5.8	14.5	11± 6
[tFe] <sup>3)</sup> /µgl <sup>-1</sup>	327	346	407	421	370± 50
[Fe] in der Fraktion/µgl <sup>-1</sup>			2)	2)	
< 0.45 µm	24.7	47.0	39.4±0.4	36.4±0.4	37±9
< T5 <sup>4)</sup>	12.2	15.0	12.8±1.3	16.5±0.9	14±2
< T4 <sup>4)</sup>	6.8	5.3	5.0±0.2	7.9±0.4	6.3±1.2
< T3 <sup>4)</sup>	2.4	1.6	1.6±0.1	2.0±0.1	1.9±0.3

1): gerundete Werte

2): Mittelwerte aus 3 Messungen

3): [tFe] = Gesamteisen

4): Tx = nominelle Trenngrenze 10<sup>x</sup> Dalton

Nur ca. 10% des "Gesamteisens" passieren ein 0.45 $\mu$ m-Membranfilter, 90% werden zurückgehalten, liegen also in partikulärer Form vor. Die weitere Verteilung auf die Partikelgrößenbereiche verdeutlicht Abb.2. Der überwiegende Anteil des Eisens im 0.45 $\mu$ m-Filtrat, 6.2% des Gesamteisens, liegt in mikropartikulärer Form vor mit molarer Masse > 100000 Dalton. Der Anteil der Eisenkolloide mit molarer Masse T5-T4 beträgt 2%, 1.2% des Gesamteisens haben eine molare Masse von T4 bis T3 und nur 0.54% passieren eine T3-Membran, liegen also in Form einfacher Hydroxospezies vor. Dies sind nur 5.4% des Eisens im 0.45 $\mu$ m-Filtrat, das gewöhnlich als "gelöst" bezeichnet wird.

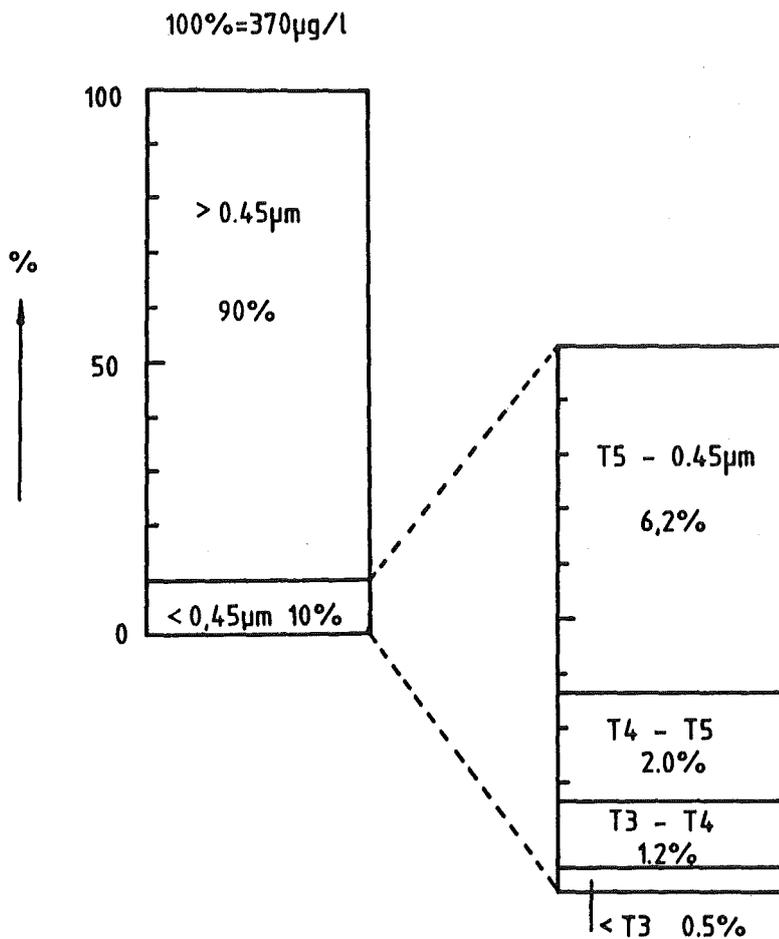


Abb.2: Mittelwerte der durch Diafiltration ermittelten Partikelgrößenverteilung des Eisens im Rheinwasser (Tx = nominelle Trenngrenze  $10^x$  Dalton)

Diese Ergebnisse verdeutlichen, daß eine Filtration über 0.45µm-Membranfilter zur Ermittlung der Konzentration an gelöstem Eisen einen erheblichen Fehler darstellt. Auf das Problem der unvollständigen Abtrennung kolloidaler Hydroxospezies wurde schon von einer Reihe von Autoren hingewiesen, z.B. von Mill /16/ und Kennedy et al. /34/, die deshalb T4-Diafiltrationsmembranen bzw. 0.01µm-Filter verwendeten. Aber auch damit erfaßt man, wie die Ergebnisse der Rheinwasser-diafiltration zeigen, noch kolloidale Partikel. Dies gilt auch für Cu, Pb, Mn und Cd, wie Hoffmann et al. /35/ feststellten, sowie für Al und Ti /34/.

#### 4.2.3 Arbeitsdefinition des "echt gelösten" Eisens

Untersuchungen von Knobel / 36/ haben gezeigt, daß eine Diafiltrationsmembran der nominellen Trenngrenze 1000 Dalton eine Membrankonstante von 270 hat; das bedeutet, daß Partikel mit dieser molaren Masse bereits zu 50% zurückgehalten werden. Um eine Substanz der molaren Masse 500 Dalton zu 90% auszuwaschen, sind bereits Spülvolumina von 20-30 Kammervolumen erforderlich. Bei den hier durchgeführten Versuchen wurde jedoch gar nicht mit Wasser nachgespült.

Mononukleare Eisenspezies, wie  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ , haben rechnerisch eine molare Masse um 100 Dalton. Sie werden jedoch mit ihrer Hydrathülle transportiert, so daß man effektiv mit einer molaren Masse um 200 Dalton rechnen muß. Sie werden daher überwiegend in das Filtrat der T3-Membran gelangen. Bereits binukleare Eisenhydroxospezies sollten aber von der T3-Membran weitgehend zurückgehalten werden.

Aufgrund der Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung erscheint es berechtigt und zweckentsprechend, diejenige Fraktion als "echt gelöst" zu bezeichnen, die ein Filter

der nominellen Trenngrenze molare Masse  $<1000$  Dalton passiert. Erfasst werden dadurch "einfache" Aquo- und Hydroxospezies und Komplexe mit "kleinen" Liganden, etwa bis zur molaren Masse  $100$  Dalton. Diese Identifikation entspricht auch der in einigen Lehrbüchern der physikalischen Chemie angegebenen Durchmessergränze  $<1\text{nm}$  für den Zustand "echt gelöst".

## 5. UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE NATUR DER IM RHEINWASSER VORLIEGENDEN EISEN(III)HYDROXIDSPEZIES

Die Diskrepanz zwischen gemessener und berechneter Eisenkonzentration in natürlichen Wässern ist, wie die beschriebene Rheinwasseruntersuchung zeigt, zumindest zum Teil auf eine unzureichende Abtrennung kolloidaler Eisenspezies zurückzuführen. Die Konzentration des nach der hier verwendeten Arbeitsdefinition "echt gelösten" Eisens, d.h. des Eisens im T3-Filtrat des Rheinwassers, liegt aber mit ca.  $2\mu\text{g/l}$  immer noch um mehr als zwei Größenordnungen höher als die für den entsprechenden pH-Wert berechnete Gleichgewichtskonzentration des Goethits (ca.  $0.01\mu\text{g/l}$ ). Die Annahme, daß die Verhältnisse des Eisens im Rhein unter Zugrundelegen der Löslichkeit des Goethits beschrieben werden könnten, ist somit nicht haltbar. Diese Aussage gilt nur unter der Voraussetzung, daß sich das "echt gelöste" Eisen im Rheinwasser tatsächlich im Gleichgewicht mit einer festen Eisenphase befindet. Inwieweit dies zutrifft, wird in Abschn. 5.3.3. diskutiert.

In Gewässer wird mit den Abwässern amorphes Eisen(III)-hydroxid eingetragen, und weiteres Eisenhydroxid entsteht darin durch den Zufluß von eisenhaltigem Grundwasser. Unter den Bedingungen natürlicher Wässer ist die Kristallisation dieser Hydroxide zu Goethit außerordentlich langsam. Es wurde daher die Hypothese geprüft, daß die Eisenkonzentration im Rheinwasser durch das Vorliegen von amorphem Eisen(III)hydroxid bestimmt wird. Diese Annahme erscheint auch aufgrund der in /17/ vorgestellten Ergebnisse plausibel. Dort konnte durch Fällungsversuche gezeigt werden, daß ein amorphes Eisen(III)hydroxid nach 4-tägiger Alterung ein Löslichkeitsprodukt von ca.  $10^{-36.2}$  besitzt. Die mit Hilfe dieses Zahlenwertes berechnete Gleichgewichts-

konzentration stimmt mit dem Meßwert zumindest in der Größenordnung überein.

Eine andere plausible Annahme ist, daß die Eisenkonzentration im Rheinwasser durch  $\gamma$ -FeO(OH), Lepidokrokit, bestimmt oder mitbestimmt wird. Im Labor wird Lepidokrokit durch Oxidation von Fe(OH)<sub>2</sub> durch Luftsauerstoff hergestellt. Auch im Zusammenhang mit der oxidativen Enteisung von Grundwasser wird verschiedentlich über die Bildung von Lepidokrokit berichtet, z.B. von Bohnsack /37/ und Robinson et. al /38/. Diese Autoren konnten zeigen, daß bei langsamer Oxidation des zweiwertigen Eisens durch Belüftung, ohne Zusatz stärkerer Oxidationsmittel, Eisen(III)hydroxid in Form von Lepidokrokit ausfällt. Die Entstehung dieser Verbindung in Fließgewässern ist daher zumindest denkbar. Da die Löslichkeit von  $\gamma$ -FeO(OH) im pH-Bereich natürlicher Wässer noch wenig untersucht ist, kann diese Möglichkeit nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

Zur Aufklärung der Natur des tatsächlich vorliegenden Hydroxids wurden Löslichkeits- und Diafiltrationsversuche sowie Strukturuntersuchungen mit verschiedenen, unter Gewässerbedingungen gefällten, amorphen Eisen(III)hydroxiden durchgeführt und die Löslichkeit von  $\gamma$ -FeO(OH) ermittelt.

Die Ionenstärke des Rheinwassers beträgt ca. 0.01 mol/l; um möglichst gewässernahe Reaktionsbedingungen zu gewährleisten, wurden daher alle Experimente mit Lösungen dieser Ionenstärke durchgeführt. Als Reaktionsmedium wurde 0.01 molare NaClO<sub>4</sub>-Lösung gewählt. Die experimentelle Verfahrensweise bei der Herstellung der Hydroxide sowie die Durchführung der Äquilibrierexperimente sind im experimentellen Teil dieser Arbeit, Abschn. 8.1, beschrieben.

5.1 Löslichkeit von  $\gamma$ -FeO(OH) in 0.01 M NaClO<sub>4</sub> bei 25° C

Die Löslichkeit von Lepidokrokit in 0.01 M NaClO<sub>4</sub> wurde bei 15 verschiedenen pH-Werten im Bereich 5-9 ermittelt. Die Ergebnisse sind in Abb.3 dargestellt. Zum Vergleich ist zusätzlich die berechnete Löslichkeitskurve des Goethits (pL=38.8) eingetragen. Man erkennt die erheblich größere Löslichkeit des Lepidokrokits gegenüber der des Goethits. Mit Hilfe der Meßwerte und der Bildungskonstanten der einkernigen Hydroxospezies wurde das Löslichkeitsprodukt des  $\gamma$ -FeO(OH) berechnet. Es beträgt  $pL = 37.56 \pm 0.02$  (Tab.A4, Abschn.9).

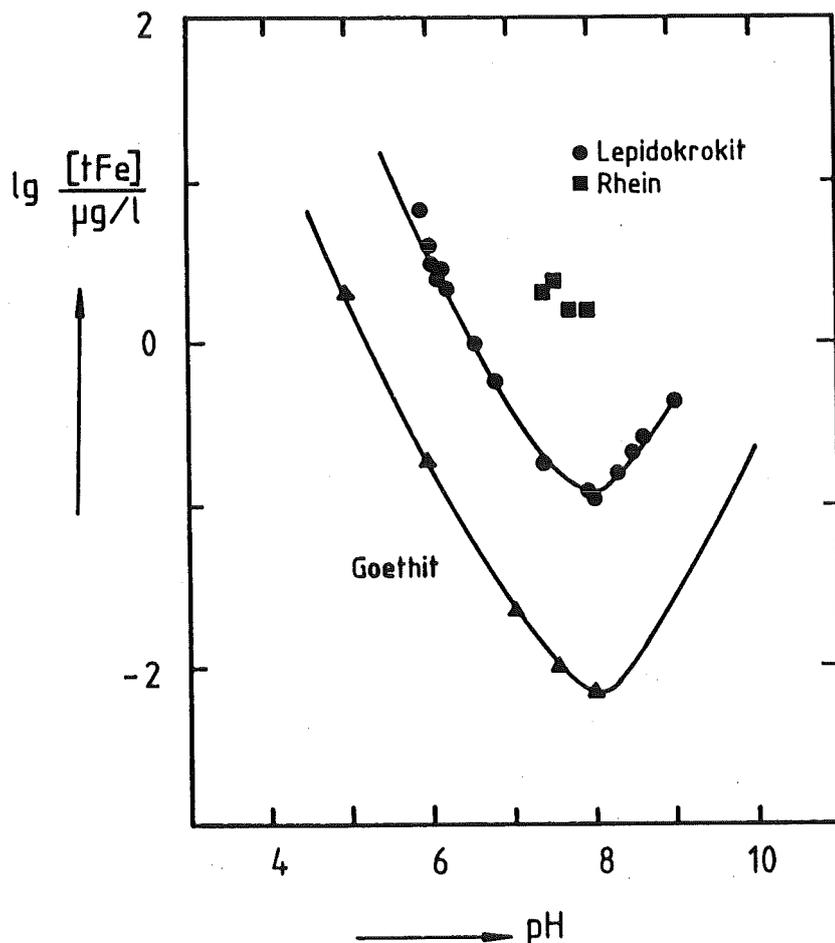


Abb.3: Löslichkeit von  $\gamma$ -FeO(OH) in 0.01 M NaClO<sub>4</sub> bei 25° C

Die im Rheinwasser analytisch ermittelte Konzentration an "echt" gelöstem Eisen liegt jedoch noch um ca. eine Größenordnung höher als die Gleichgewichtskonzentration des Lepidokrokits bei gleichem pH-Wert. Der Mittelwert der Eisenkonzentrationen in den 1000- Dalton-Filtraten der vier Rheinwasseruntersuchungen beträgt  $1.9 \pm 0.2 \mu\text{g/l}$  bei einem mittleren pH-Wert von 7.7; die Meßwerte der entsprechenden Fraktionen einer  $\gamma\text{-FeO(OH)}$ -Aufschlammung liegen für pH 7-8 mit  $0.3\text{-}0.1 \mu\text{g/l}$  weit niedriger, nämlich nur etwa in der Größenordnung der Differenz der einzelnen Rheinwasseruntersuchungen untereinander. Das bedeutet, daß eventuell vorliegender Lepidokrokite die Eisenkonzentration im Rheinwasser nicht bestimmt, sondern eine andere, wesentlich besser lösliche feste Eisenphase - sofern überhaupt Gleichgewicht herrscht.

## 5.2 Natur der bei Fällungsversuchen entstehenden Eisen(III)hydroxide

### 5.2.1 Einfluß der Alterungsdauer auf die Natur der Hydroxide

Bei  $25^\circ\text{C}$  gefällte Eisen(III)hydroxide wurden nach unterschiedlichen Alterungszeiten gefriergetrocknet und im Wellenzahlbereich  $2000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$  IR-spektroskopisch untersucht. Abb.4 zeigt die IR-Spektren eines 24h, 96h und 18 Monate gealterten Eisen(III)hydroxids. Unter den angegebenen Reaktionsbedingungen entstehen zunächst amorphe Produkte, die mit zunehmender Alterungsdauer einen steigenden Goethitanteil aufweisen. In der Literatur /39,40/ wird für amorphes Eisen(III)hydroxid eine IR-Bande im Bereich  $450\text{-}580 \text{ cm}^{-1}$  angegeben. Für Goethit findet man drei charakteristische Absorptionsmaxima: zwei starke bei  $890$  und  $795 \text{ cm}^{-1}$  und ein schwächeres bei  $650 \text{ cm}^{-1}$  /40/. Die Referenzspektren sind

in Abb. 18 und 20, Abschn.8.3, dargestellt.

Das Spektrum der 24 h gealterten Probe weist lediglich eine breite Bande bei  $470\text{ cm}^{-1}$  auf. Es liegt hier noch völlig amorphes Eisen(III)hydroxid vor. Nach 96h Alterung sind die beiden Goethitpeaks bei  $890$  und  $795\text{ cm}^{-1}$  bereits schwach ausgebildet, der dritte schwächere Peak bei  $650\text{ cm}^{-1}$  ist noch nicht erkennbar. Das 18 Monate gealterte Produkt zeigt ein nahezu reines Goethitspektrum.

Eine Veränderung des Bodenkörpers mit zunehmender Alterungsdauer zeigte sich schon im Aussehen der Präparate. Frischgefälltes Eisen(III)hydroxid ist dunkelbraun, nach 96-stündiger Alterung wird der Niederschlag etwas heller, und die 18 Monate gealterte Probe ist, entsprechend dem höheren Goethitanteil, bereits gelbbraun. Der selbst hergestellte Goethit war gelb.

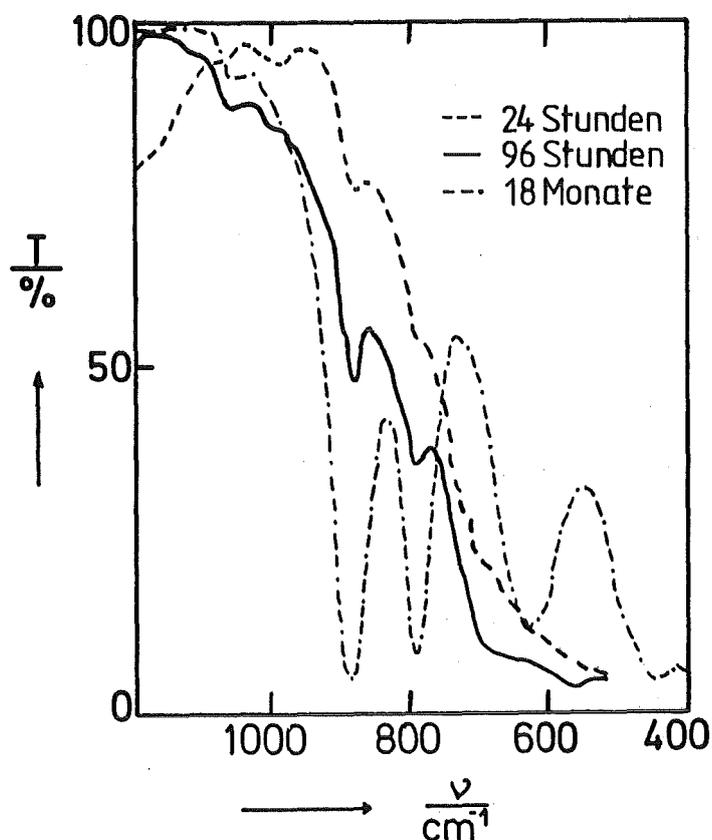


Abb.4: IR-Spektren 24h, 96h und 18 Monate gealterter Eisen(III)hydroxide, Fällung bei  $25^\circ\text{C}$

Eine exakte quantitative Auswertung der IR-Spektren ist nicht möglich. Durch Vergleich mit Spektren bekannter Mischungen aus amorphem  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  und  $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$  kann jedoch der prozentuale Anteil an kristallisiertem Produkt abgeschätzt werden. Danach enthalten die bei den später beschriebenen Löslichkeitsexperimenten eingesetzten 96 h gealterten amorphen Bodenkörper ca. 3-4% Goethit, nach 18-monatiger Alterung beträgt der Goethitanteil ca. 80%. Diese Ergebnisse entsprechen im wesentlichen den Angaben von Crosby et al. /24/, die nach 12-tägiger Alterung ihrer unter Gewässerbedingungen gefällten Hydroxide einen Goethitanteil von ca. 10-20% feststellten.

Der Versuch, durch röntgendiffraktometrische Untersuchung der Bodenkörper quantitativ auswertbare Ergebnisse zu erzielen, führte nicht zum gewünschten Erfolg. Es ergab sich jedoch auch kein Widerspruch zu den Resultaten der IR-spektroskopischen Untersuchungen.

#### 5.2.2 Einfluß der Fällungstemperatur auf die Natur der Hydroxide

Höhere Fällungstemperaturen bei konstanter Alterungsdauer beeinflussen die Zusammensetzung der Hydroxide in ähnlicher Weise wie längere Alterungszeiten bei konstanter Temperatur. In Abb.5 sind die IR-Spektren von Bodenkörpern dargestellt, die bei 12°, 25°, 40° und 52° C gefällt und nach 96-stündiger Alterung bei der betreffenden Temperatur gefriergetrocknet wurden. Im untersuchten Temperaturbereich nimmt der Goethitanteil mit steigender Temperatur zu. Im Spektrum der 12° C-Probe ist nur ein Goethitpeak bei  $890\text{ cm}^{-1}$  andeutungsweise zu erkennen. Es ist noch keine nennenswerte Kristallisation eingetreten. Bei allen anderen Proben sind beide Goethitbanden bei  $890\text{ cm}^{-1}$  und  $795\text{ cm}^{-1}$  deutlich ausgebildet. Der ge-

geschätzte Anteil des bei 25°C hergestellten Hydroxids beträgt ca. 3%, bei der 40°- und 52°C-Probe beträgt der Goethitanteil ca. 8 bzw. 15%.

Bei diesen Untersuchungen konnte ebenfalls eine dem zunehmenden kristallinen Anteil entsprechende Farbveränderung beobachtet werden. Die bei 40° und 52°C gefällten Hydroxide sind deutlich heller als die bei niedrigeren Temperaturen hergestellten Proben.

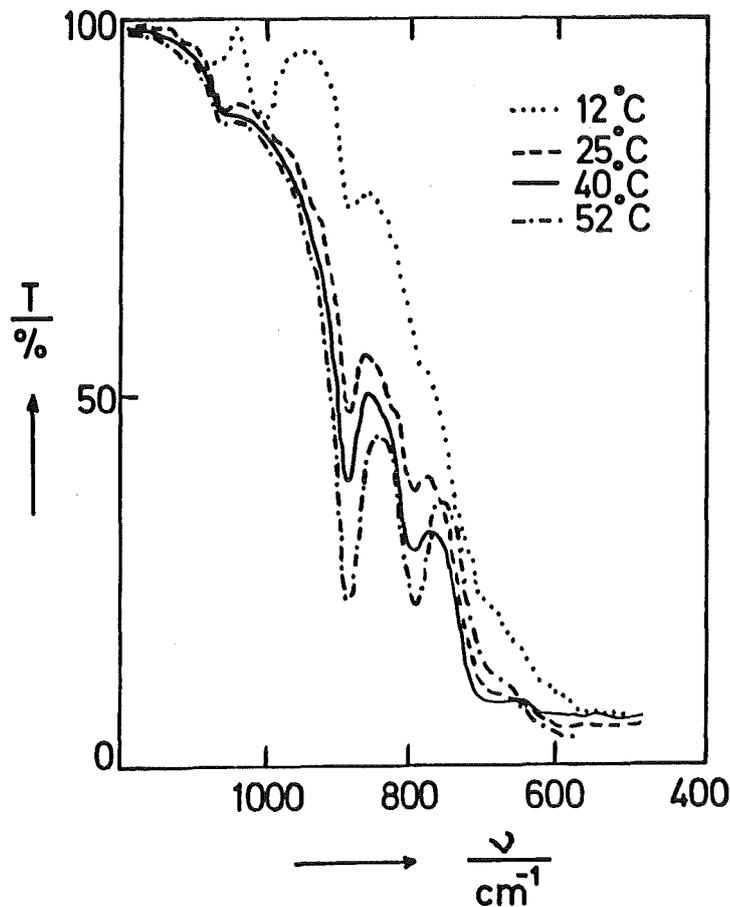


Abb.5: IR-Spektren von Eisen(III)hydroxiden nach 96-stündiger Alterung, Fällungstemperatur: 12°, 25°, 40°, 52°C

### 5.3 Löslichkeit von amorphem $\text{Fe}(\text{OH})_3$ im pH-Bereich natürlicher Wässer

#### 5.3.1 Überlegungen zur Wahl geeigneter Bodenkörper für die Löslichkeitsuntersuchungen

Der Jahresmittelwert der Rheinwassertemperatur beträgt ca.  $12^\circ\text{C}$ , die mittleren Temperaturen der übrigen großen deutschen Flüsse liegen in ähnlicher Größe. Temperaturen über  $25 - 30^\circ\text{C}$  treten nur in seltenen Fällen auf. Da in der Wasserphase von Fließgewässern längere Alterungszeiten als einige Tage bis eine Woche normalerweise nicht auftreten, kann man davon ausgehen, daß in Fließgewässern amorphe Eisen(III)hydroxide vorliegen, die nur in geringem Maße Goethit enthalten. Der kristalline Anteil wird in den meisten Fällen unter 5-10 Gew.% liegen. Aufgrund dieser Überlegungen erscheint es angemessen, für die Untersuchung der Löslichkeit des Eisen(III)hydroxids unter Gewässerbedingungen Bodenkörper einzusetzen, die im Temperaturbereich  $8-40^\circ\text{C}$  gefällt und nach 96-stündiger Äquilibrierdauer von der zu untersuchenden Lösung abgetrennt werden.

#### 5.3.2 Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von amorphem Eisen(III)hydroxid in 0.01 M $\text{NaClO}_4$ im Temperaturbereich $8^\circ - 60^\circ\text{C}$

Bei 14 verschiedenen pH-Werten im Bereich 5-10 wurde durch Äquilibrierexperimente bei  $8^\circ$ ,  $12^\circ$ ,  $18^\circ$ ,  $25^\circ$  und  $40^\circ\text{C}$  die Löslichkeit von amorphem Eisen(III)hydroxid in 0.01  $\text{NaClO}_4$  ermittelt. Die Eisenkonzentration wurde nach 96-stündiger Äquilibrierzeit im T3-Filtrat des Überstandes der  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Fällungen gemessen.

- Temperaturbereich 8°-25° C

Aus Abb.6 ist ersichtlich, daß im Temperaturbereich 8°-25° C mit zunehmender Temperatur ein Anstieg der Löslichkeit zu verzeichnen ist.

Für pH 7 wurde bei 8° C eine Gleichgewichtskonzentration von 2.32 µg/l festgestellt, bei 25° C 3.31 µg/l. Für pH 8 betragen die entsprechenden Werte 0.77 µg/l bzw. 1.11 µg/l. Die Löslichkeit nimmt im ganzen untersuchten pH-Bereich augenscheinlich regelmäßig mit der Temperatur zu. Das Minimum der Löslichkeit liegt etwa bei pH 8.

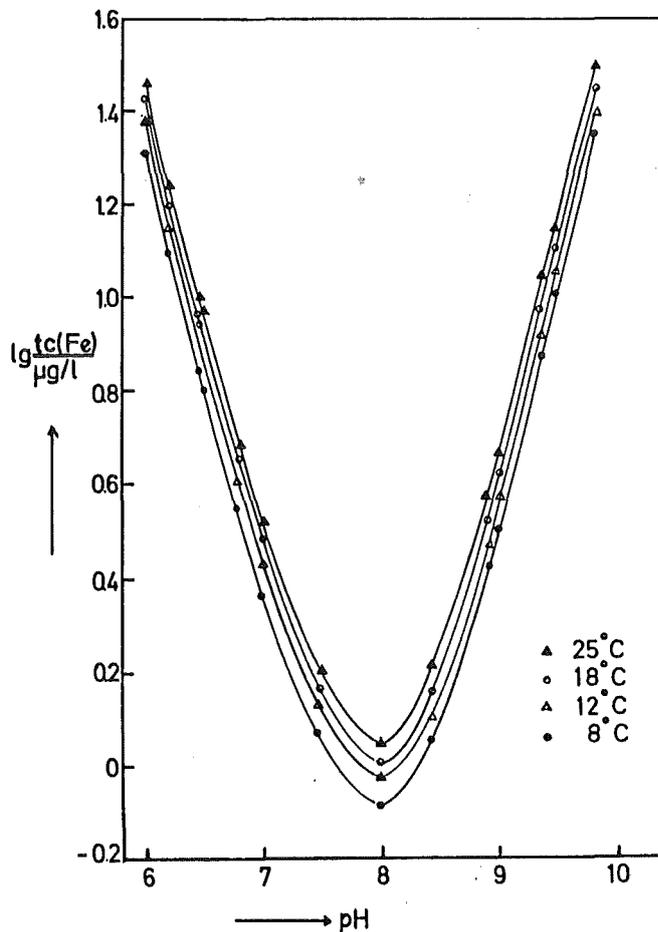


Abb.6: Löslichkeit von  $Fe(OH)_3$  in 0.01 M  $NaClO_4$  bei 8°, 12°, 18° und 25° C

- Temperaturbereich 40° -60° C

Die Ergebnisse der Versuche bei 40° C weichen von dieser Tendenz ab, sie liegen niedriger als man aufgrund der Kurven bei 8-25° C erwartet. Die für pH 7 ermittelte Gleichgewichtskonzentration beträgt hier 3.2 µg/l. Zur weiteren Untersuchung dieses Effektes wurden im Temperaturbereich 30-60° C weitere Äquilibrierexperimente durchgeführt. Abb.7 zeigt die Ergebnisse der Versuche bei pH 6.18 und steht exemplarisch für Fällungen bei 6 weiteren pH-Werten. Trägt man den Logarithmus der analytisch ermittelten Gleichgewichtskonzentration als Funktion der reziproken Temperatur auf, so erhält man für 8-35° C eine lineare Abhängigkeit, d.h. die Temperaturabhängigkeit entspricht der Van't Hoff'schen Beziehung. Die Löslichkeit nimmt mit steigender Temperatur zu. Bei höheren Temperaturen ist aber kein linearer Zusammenhang zwischen [tFe] und 1/T mehr gegeben. Die Löslichkeit nimmt jetzt mit steigender Temperatur ab. Dieser Effekt setzte bei allen Versuchen zwischen 35° und 39° C ein.

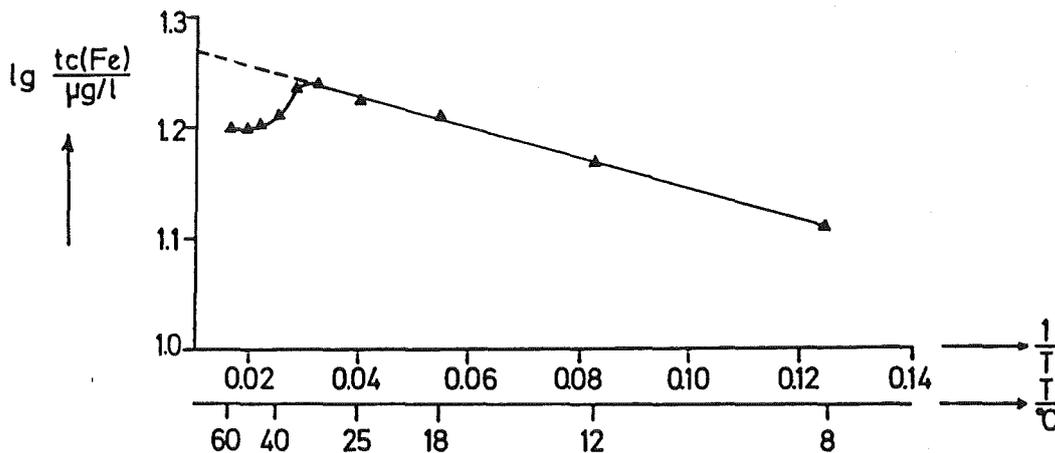


Abb.7: Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Fe(OH)<sub>3</sub> 0.01 M NaClO<sub>4</sub> bei pH 6.18

Das veränderte Temperaturverhalten ab 35°C könnte mit dem Einfluß der spezifischen Oberfläche der Hydroxide auf ihre Löslichkeit zusammenhängen. Zwischen Partikelgröße und Löslichkeit fester Stoffe besteht folgender Zusammenhang:

$$\lg L = \lg L_0 + 0.289 \frac{\sigma S}{RT}$$

$\sigma$  ist die mittlere Grenzflächenspannung und  $S$  die spezifische Oberfläche. Nach dieser Formel bedingt eine geringere spezifische Oberfläche auch eine geringere Löslichkeit.

Bei Hydroxidfällungen im Temperaturbereich 8-30°C erhält man nach 96-stündiger Alterung Bodenkörper mit einer spezifischen Oberfläche von 180-200 m<sup>2</sup>/g. Mit weiter steigender Fällungs- und Alterungstemperatur nimmt die spezifische Oberfläche schnell ab. An einem bei 40°C gewonnenem Fällprodukt wurden 137 m<sup>2</sup>/g gemessen, bei 52°C nur noch 90 m<sup>2</sup>/g. Die spezifische Oberfläche eines in früheren Experimenten hergestellten Goethits beträgt 60-70 m<sup>2</sup>/g.

Eine andere mögliche Ursache ist der bei hohen Fälltemperaturen größere Goethitanteil. Dies wurde durch Äquilibrierexperimente mit Mischungen aus amorphem Fe(OH)<sub>3</sub> und Goethit untersucht. Aus Messungen mit Präparaten, die 2, 5, 10, 33.3 und 50 Gew.% Goethit enthielten, zeigte sich, daß die im Gleichgewicht gelöste Eisen(III)-Menge erst bei einem Goethitanteil über 30 Gew.% im Bodenkörper meßbar verändert wird. Die Eisenkonzentration liegt dann 19% niedriger als die Gleichgewichtskonzentration rein amorpher Hydroxide; bei 50 Gew.% Goethit im Bodenkörper beträgt der Unterschied 26%. Bei Fällungen im Temperaturbereich 8-60°C erhält man aber unter den angegebenen Reaktionsbedingungen nach 96-stündiger Alterung amorphe Hydroxide, deren Goethitanteil maximal 15% beträgt (vgl. Abschn. 5.3.2). Somit ist die Annahme, daß die Unstetigkeit ab 35°C ein Effekt der Partikeloberfläche ist, eher wahrscheinlich,

als daß es sich um eine Auswirkung eines höheren Goethitanteils handelt.

### 5.3.3. Vergleich der Löslichkeit von amorphem Eisen(III)hydroxid und Goethit mit der Eisenkonzentration im Rheinwasser

Zum Vergleich mit den Rheinwasseruntersuchungen soll die Löslichkeit des amorphen Eisen(III)hydroxids bei 25°C näher betrachtet werden. Die durchschnittliche Temperatur bei der Probenahme für die vier Rheinwasserdiafiltrationen betrug  $11 \pm 6^\circ\text{C}$ . Bei einer Probenmenge von je 50-100 l ist es jedoch nicht möglich, die Probenahme, den Transport ins Labor und die anschließenden Untersuchungen unter thermostatisierten Bedingungen durchzuführen. Aus technischen Gründen fanden deshalb die Rheinwasseruntersuchungen sowie alle später beschriebenen Diafiltrationen weiterer Flußwasserproben bei Raumtemperatur statt (ca. 25°C).

Abb.8 zeigt die Löslichkeitskurve des amorphen Eisen(III)hydroxids im pH-Bereich 5-10 für 25°C sowie die des Goethits, dessen Mituntersuchung im Rahmen einer früheren Untersuchung zur Kontrolle der Versuchstechnik diente /17/. Man erkennt die erheblich größere Löslichkeit des amorphen Produktes gegenüber der des kristallinen. Der Unterschied beträgt etwa zwei Größenordnungen und ist mit dem Einfluß der spezifischen Oberfläche auf die Löslichkeit zu erklären.

Zwischen pH 7 und pH 8 wurden im 1000-Dalton-Filtrat der Hydroxidfällung Eisenkonzentrationen von 3.3 bis 1.1 µg/l gemessen. Im gleichen Bereich liegen die Meßwerte der entsprechenden Fraktionen der Rheinwasseruntersuchungen. In den T3-Filtraten wurden hier bei pH-Werten zwischen 7.38 und 7.96 Eisenkonzentrationen von

2.5-1.6  $\mu\text{g/l}$  festgestellt (Abschn.3.3, Tab.2). Wie aus Abb.8 zu erkennen ist, entspricht dies weitgehend der Gleichgewichtskonzentration des amorphen Hydroxids bei dem jeweiligen pH-Wert.

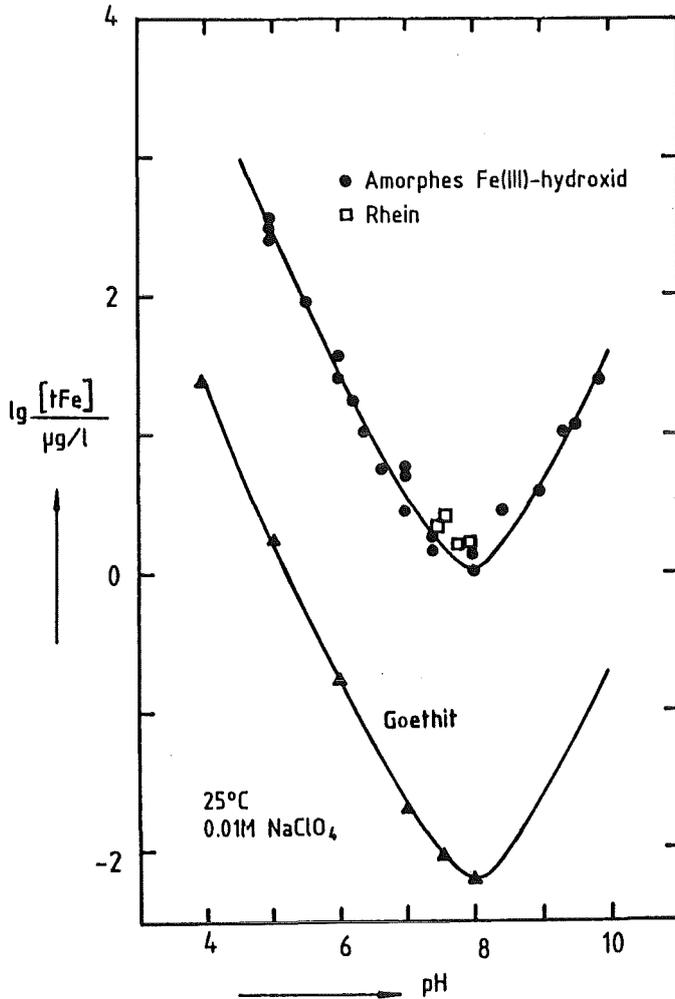


Abb.8: Löslichkeit von  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  in 0.01 M  $\text{NaClO}_4$  bei 25° C, Vergleich mit den Meßwerten des Rheinwassers

Angesichts der guten Übereinstimmung der Konzentration an "echt" gelöstem Eisen im Rheinwasser mit der im Überstand einer  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Fällung scheint die Schlußfolgerung gerechtfertigt, daß im Rhein ein Lösegleichgewicht mit einem Eisen(III)hydroxid herrscht, das in seiner Zusammensetzung weitgehend dem Produkt entspricht, das bei Hydroxidfällungen unter den angegebenen Reaktionsbedingungen entsteht.

Um diese Hypothese noch weiter abzusichern, wurde die Partikelgrößenverteilung der Eisenspezies im Überstand einer  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Fällung untersucht.

#### 5.4 Partikelgrößenverteilung der Eisenspezies im Überstand einer $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Fällung

##### 5.4.1 pH-Abhängigkeit der Partikelgrößenverteilung

Die  $0.45\mu\text{m}$ -Filtrate 96 h äquibrierter Eisen(III)-hydroxidfällungen verschiedener pH-Werte wurden mittels Diafiltration, wie schon beim Rheinwasser beschrieben, weitergehend aufgetrennt. In Tab.3 sind die Ergebnisse dieser Versuche zusammengestellt. Die angegebenen Eisenkonzentrationen in den einzelnen Partikelgrößenbereichen ergeben sich als Differenz der Meßwerte in den entsprechenden Diafiltraten.

Eine Gesamteisenbestimmung nach eintägiger Sedimentation, wie beim Rheinwasser, wurde hier wegen der schwierigen vollständigen Flockenabtrennung nicht gemacht.

Die Konzentration an niedermolekularen Eisenspezies im T3-Filtrat nimmt zwischen pH 6.5 und pH 7.43 mit steigendem pH-Wert ab; im stärker basischen Bereich ist wieder eine Zunahme zu beobachten. Dieser Verlauf spiegelt die in Abschn. 5.4.2 beschriebene Löslichkeitskurve des amorphen Eisen(III)hydroxids wieder und war aufgrund der pH-Abhängigkeit der Löslichkeit zu erwarten, da die Kurve bei pH 8 ein Minimum aufweist.

Die Konzentration der kolloidalen Eisenspezies aller Partikelgrößen nimmt mit steigendem pH-Wert zu. Dabei ist im pH-Bereich 6.5-7.43 ein sehr starker Anstieg zu beobachten, während zwischen pH 7.43 und pH 9 nur noch eine leichte Veränderung auftritt. Die pH-Abhängigkeit der Konzentration der Eisenkolloide ist mit dem

Mechanismus ihrer Bildung zu erklären. Die Polymerisation der einfachen Hydroxospezies ist ein Prozeß, bei dem OH<sup>-</sup>-Ionen verbraucht werden, und wird daher in stärker basischem Medium in verstärktem Maße auftreten.

Tab.3: Partikelgrößenverteilung der Eisenspezies im Überstand einer Fe(OH)<sub>3</sub>-Fällung

[tFe]/µg l <sup>-1</sup> in den Partikelgrößenfraktionen					
pH	<0.45 µm	<0.45 µm >T5	T5 - T4	T4 - T3	<T3 <sup>1)</sup>
6.50	17.33 (100)	4.78 (27.6)	3.24 (18.7)	0.58 (3.3)	8.73 (50.74)
6.81	23.12 (100)	10.18 (44.0)	6.48 (28.0)	2.28 (9.9)	4.18 (18.1)
7.00	32.85 (100)	19.04 (58.0)	7.95 (24.2)	2.64 (8.0)	3.22 (9.8)
7.43	38.71 (100)	24.28 (62.7)	8.17 (21.1)	4.28 (11.1)	1.98 (5.1)
7.95	35.52 (100)	20.61 (58.0)	9.08 (25.6)	4.72 (13.3)	1.11 (3.1)
8.47	35.45 (100)	20.17 (57.0)	9.29 (26.2)	4.21 (11.9)	1.78 (5.0)
9.00	45.87 (100)	25.88 (46.4)	9.51 (20.7)	5.67 (12.4)	4.81 (10.5)

1) Tx = molare Masse 10<sup>x</sup> Dalton

Der größte Konzentrationsanstieg ist in der Fraktion T4 - T3 zu verzeichnen. Partikel dieser Größe liegen bei pH 6.5 nur in einer Konzentration von  $0.58\mu\text{g/l}$  vor, bei pH 9 wurde mit  $5.67\mu\text{g/l}$  ein nahezu 10mal höherer Wert gemessen. Für Eisenspezies der molaren Masse 100000-10000 Dalton betragen die entsprechenden Konzentrationen  $3.24\mu\text{g/l}$  bzw.  $9.29\mu\text{g/l}$  und für die Fraktion  $\langle 0.45\mu\text{m} \rangle$  T5  $4.78\mu\text{g/L}$  bzw.  $25.88\mu\text{g/l}$ .

Aus Tab.3 ist ersichtlich, daß die Bildung hochmolekularer Eisenspezies aller Partikelfraktionen und die "echte" Löslichkeit des amorphen Eisen(III)hydroxids bis zu einem pH-Wert von ca. 8 eine gegenläufige pH-Abhängigkeit aufweisen. Bei pH 6.5 beträgt die Eisenkonzentration im  $0.45\mu\text{m}$ -Filtrat  $17.3\mu\text{g/l}$  bei einer gleichzeitigen Konzentration an niedermolekularen Eisenspezies im T3-Filtrat von  $8.7\mu\text{g/l}$ , d.h. über 50% des gesamten analytisch erfaßten Eisens hat eine molare Masse unter 1000 Dalton. Mit steigendem pH-Wert werden in zunehmendem Maße hochmolekulare Eisenhydroxoverbindungen gebildet, während die Löslichkeit des amorphen Hydroxids abnimmt. Bei pH 7 liegen nur noch ca. 10% des Eisens im  $0.45\mu\text{m}$ -Filtrat in Form einfacher Spezies mit molarer Masse  $\langle T3 \rangle$  vor, und bei pH 7.95 sind dies sogar nur noch ca. 3%.

Aus diesen Ergebnissen wird gefolgert, daß die Identifikation des Eisens im T3-Filtrat mit "echt" gelöstem Eisen richtig ist. Der pH-Wert von Flußwässern liegt meist bei 7-8, also im Bereich des Minimums der Löslichkeitskurve des amorphen Eisen(III)hydroxids. Die Ermittlung der Konzentration des gelösten Eisens im  $0.45\mu\text{m}$ -Filtrat würde daher gerade im pH-Bereich natürlicher Wässer einen maximalen Fehler darstellen; die Konzentration der niedermolekularen Eisenspezies ist

hier entsprechend der Löslichkeit minimal, während der Anteil an Kolloiden mit über 90% sehr hoch ist.

#### 5.4.2 Partikelgrößenverteilung bei mittlerem Rheinwasser-pH (7.7)

Im pH-Bereich des Rheinwassers wurden zwei Diafiltrationen durchgeführt. Die Ergebnisse der Versuche bei pH 7.43 und pH 7.95 zeigt Abb.9. In den Diagrammen ist die prozentuale Verteilung der Eisenspezies auf die Fraktionen verschiedener molarer Masse aufgetragen, wobei die Eisenkonzentration im 0.45µm-Filtrat als 100% angenommen wurde. Die Zahlen unterscheiden sich sehr wenig, nämlich nur um etwa ±4%. In beiden Fällen liegt der Hauptanteil des Eisens, ca. 60%, in mikropartikulärer Form vor im Größenbereich <0.45 µm >T5. Der Anteil der Eisenkolloide mit molarer Masse T5 - T4 beträgt ca. 23%; ca. 12% des Eisens im 0.45µm-Filtrat haben eine molare Masse zwischen T4 und T3, und nur ca. 4% passieren eine Membran der nominellen Trenngrenze 1000 Dalton.

Angesichts der geringen Unterschiede zwischen den Ergebnissen beider Versuche wird zum Vergleich mit den Resultaten der Rheinwasserdiafiltrationen in Abb.10 ihr Mittelwert herangezogen.

Man erkennt die überraschend gute Übereinstimmung zwischen der Partikelgrößenverteilung der Eisenspezies im Rheinwasser und im Überstand der Fe(OH)<sub>3</sub>-Fällung entsprechenden pH-Wertes. Übereinstimmung besteht nicht nur bei den prozentualen Anteilen in den einzelnen Fraktionen, sondern auch hinsichtlich der Absolutkonzentrationen wie Tab.4 verdeutlicht.

Die größte Abweichung ist in der Fraktion der echt gelösten Eisenspezies mit 1.9 µg/l im Rheinwasser gegenüber 1.5 µg/l im Überstand der Hydroxidfällung zu

verzeichnen. Dieser Unterschied von 20% ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß ein geringer Teil des Eisens nicht als Hydroxokomplex vorliegt, sondern in Form anderer Eisenverbindungen gelöst ist. In allen anderen Fraktionen ist die Übereinstimmung jedoch besser als ca. 5%.

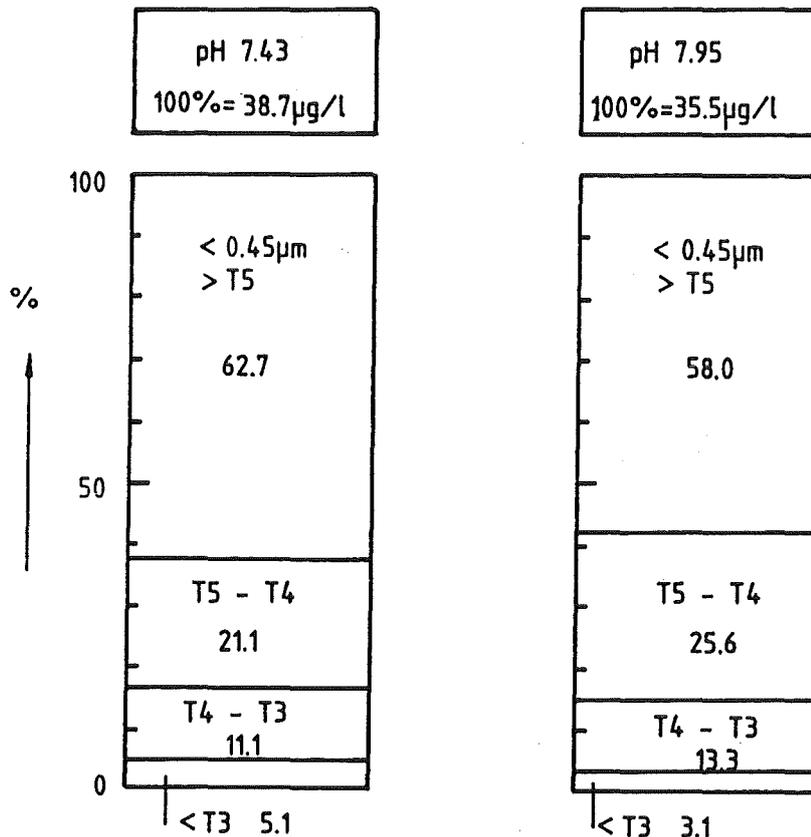


Abb.9: Partikelgrößenverteilung der Eisenspezies im Überstand einer  $Fe(OH)_3$ -Fällung (Tx = molare Masse  $10^x$  Dalton)

In der Literatur wird als Ursache für die hohe Eisenkonzentration im  $0.45\mu m$ -Filtrat natürlicher Wässer häufig eine Bindung bzw. Komplexbildung an Huminstoffe oder andere organische Wasserinhaltsstoffe angenommen /41/. Dies wird zumeist mit einer Parallelität der Partikelgrößenverteilung des Eisens und des DOC begründet. Allerdings zeigen verschiedene Untersuchungen, z.B. von Hoffmann et al. /35/, daß die Verteilung des DOC und der untersuchten Schwermetalle, darunter auch Eisen, auf die

Fraktionen unterschiedlicher molarer Masse bei einem Teil der Proben zwar koinzidieren, bei einem Teil aber auch nicht, so daß keine direkte Aussage über eine eventuelle Bindung des Eisens an "organic matter" möglich ist.

Hoffmann et al. fanden bei den meisten ihrer Wasserproben aus dem Mississippi und dem Minnesota River den Hauptanteil des DOC in der Fraktion >T3 (30-50%), während der Hauptteil des Eisens in der Fraktion T4-T5 lag, was der oben angeführten Annahme zumindest bezüglich des "echt gelösten" Eisens, eher widerspricht.

Auch die Resultate der vorliegenden Untersuchung stützen die Annahme einer möglichen Bindung des "gelösten" Eisens an organische Wasserinhaltsstoffe nicht, da die Partikelgrößenverteilung und die Konzentration des Eisens im Rheinwasser die gleichen sind wie im Überstand der Hydroxidfällung in DOC-freiem Wasser.

Tab.4: Eisenkonzentration in den Partikelgrößenbereichen im Überstand einer Fe(OH)<sub>3</sub>-Fällung und im Rheinwasser

Partikelgrößen- fraktion	[tFe]/µgl <sup>-1</sup>	
	Rhein <sup>1)</sup>	Fe(OH) <sub>3</sub> -Fällung <sup>2)</sup>
< 0.45 µm	37 ± 9	37.1 ± 1.6
< 0.45 µm > T5	22.8 ± 7.3	22.5 ± 1.8
T5 - T4	7.9 ± 1.6	8.6 ± 0.5
T4 - T3	4.4 ± 0.9	4.5 ± 0.2
<T3	1.9 ± 0.3	1.5 ± 0.4

1): Mittelwerte aus 4 Messungen, pH 7.38, 7.47, 7.71, 7.96

2): Mittelwerte aus 2 Messungen, pH 7.43 und 7.95

Tx = molare Masse 10<sup>x</sup> Dalton

Da nun sowohl bezüglich der Löslichkeit des amorphen Hydroxids als auch hinsichtlich der Partikelgrößenverteilung der Eisenspezies bei den Fällungsversuchen und den Rheinwasserdiafiltrationen übereinstimmende Ergebnisse erzielt wurden, ist die Schlußfolgerung gerechtfertigt, daß das Eisen im 0.45µm-Filtrat des Rheinwassers der Probenahmestelle km 372.1 weitgehend dem Überstand einer Fällung von amorphem Eisen(III)hydroxid entspricht. Die Verhältnisse im Rheinwasser sollten daher unter Zugrundelegen des Löslichkeitsproduktes des amorphen Bodenkörpers beschrieben werden können.

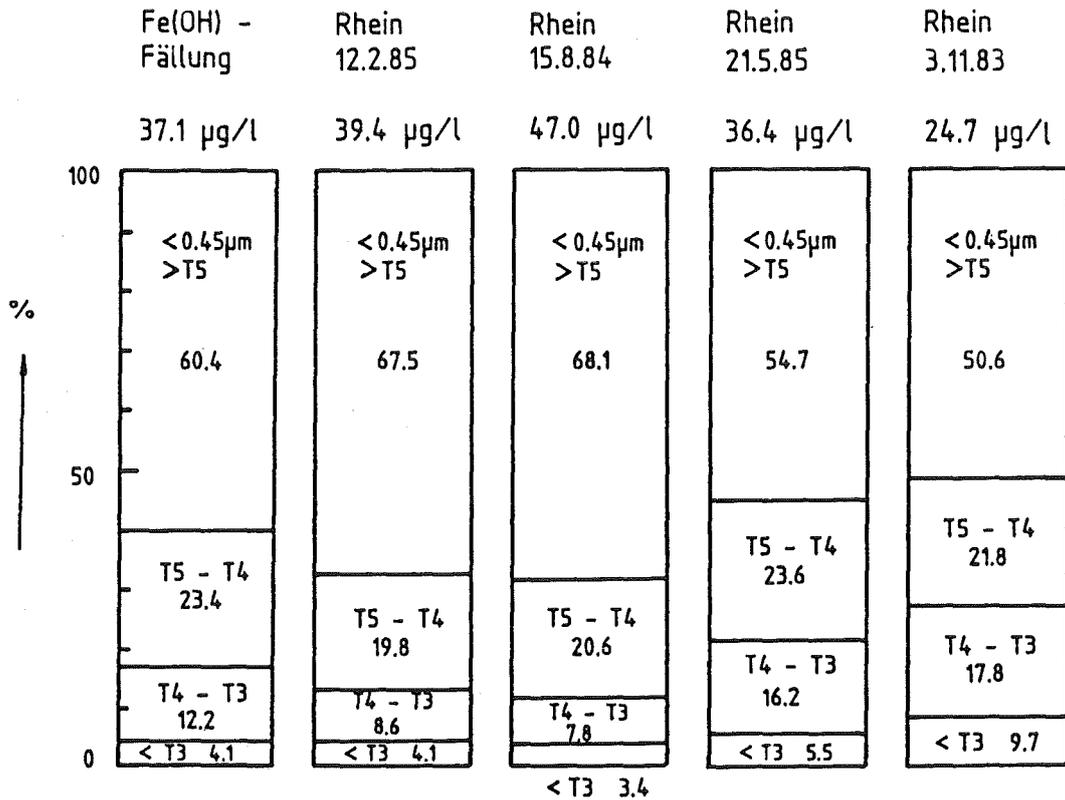


Abb.10: Partikelgrößenverteilung der Eisenspezies im Rheinwasser und im Überstand einer Fe(OH)<sub>3</sub>-Fällung

## 5.5 Auswertung der Ergebnisse

Zweck dieser Auswertung war es, die Gleichgewichtskonstanten der Eisenspeziation im Wasser im Temperaturbereich 8-25°C aus den gemessenen Löslichkeitsdaten zu ermitteln, ein Gesamtbild der Eisenspeziation im Rheinwasser zu entwerfen und dieses mit den Rheinwassermessungen zu vergleichen.

### 5.5.1 Berechnungsgrundlagen

Für die Speziation des gelösten Fe(III) sind die Hydroxospezies  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$  zu berücksichtigen.  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  und  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$  sind von vielen Autoren "nachgewiesen" worden, d.h. die Meßdaten ließen sich nur mit ihrer Berücksichtigung verstehen (z.B. /5,6,18,19,20/). Insbesondere ist  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$  für den Wiederanstieg der Löslichkeit oberhalb pH 8 verantwortlich. Die Spezies  $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$  wurde von Byrne und Kester /6/ postuliert. Sie zeigten, daß ohne diese das Löslichkeitsverhalten des Eisens in Meerwasser nicht der Meßgenauigkeit adäquat beschrieben werden kann.

Für die Gleichgewichtskonstanten dieser Spezies und das Löslichkeitsprodukt gelten die folgenden Definitionsgleichungen:

- (1)  $B_1 = \{\text{Fe}(\text{OH})\} / \{\text{Fe}\} \cdot \{\text{OH}\}$
- (2)  $B_2 = \{\text{Fe}(\text{OH})_2\} / \{\text{Fe}\} \cdot \{\text{OH}\}^2$
- (3)  $B_3 = \{\text{Fe}(\text{OH})_3\} / \{\text{Fe}\} \cdot \{\text{OH}\}^3$
- (4)  $B_4 = \{\text{Fe}(\text{OH})_4\} / \{\text{Fe}\} \cdot \{\text{OH}\}^4$
- (5)  $L = \{\text{Fe}\} \cdot \{\text{OH}\}^3$

Darin bedeuten die geschweiften Klammern Aktivitäten,  $B_1$ ,  $B_2$  usw. sind die "thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten". Basis der Berechnung ist die Massenbilanz

des Eisens. Für das mit tFe (total Fe) bezeichnete Gesamteisen gilt:

$$(6) \quad [tFe] = [Fe^{3+}] + [Fe(OH)^{2+}] + [Fe(OH)_2^+] + \\ + [Fe(OH)_3^0] + [Fe(OH)_4^-]$$

worin die eckigen Klammern Konzentrationen bedeuten. Zur Verknüpfung von Gleichung 1-5 mit der Massenbilanz müssen die Aktivitätskoeffizienten eingeführt werden; diese werden mit  $\gamma_0$  für  $Fe^{3+}$ ,  $\gamma_1$  für  $Fe(OH)^{2+}$  usw. bezeichnet. Damit erhält man die Angleichsbeziehung:

$$(7) \quad [tFe] = L/\gamma_0 \{OH\}^3 \left( 1 + B_1 \frac{\gamma_6}{\gamma_1} \{OH\} + B_2 \frac{\gamma_5}{\gamma_2} \{OH\}^2 \right. \\ \left. + B_3 \frac{\gamma_6}{\gamma_3} \{OH\}^3 + B_4 \frac{\gamma_5}{\gamma_4} \{OH\}^4 \right)$$

Diese enthält die OH-Aktivität, welche aus dem gemessenen pH und dem Ionenprodukt des Wassers zugänglich ist:

$$(8) \quad \{OH\} = k_w^0 / 10^{-pH}$$

Zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten wurde die Debye-Hückel-Gleichung verwendet:

$$(9) \quad \lg \gamma = (-Z^2 A \sqrt{I} / 1 + a B \sqrt{I}) + (\beta_1 \cdot I)$$

Hierin ist Z die Ladungszahl und a der ion-size Parameter der betreffenden Spezies. Die Formeln zur Berechnung der Naturkonstanten A und B für verschiedene Temperaturen sind in Tabelle 9 im Anhang zusammengestellt. Der ion-size-Parameter für  $Fe^{3+}$   $a = 9$  wurde der Arbeit von Kjelland /42/ der für  $OH^-$  dem Bericht KfK-3599 /43/ entnommen und für die anderen Eisenspezies wurde  $a = 5$  angesetzt.

Für die Berechnung der Temperaturabhängigkeit wurde die Van't Hoff-Gleichung verwendet:

$$(10) \lg B(T) = \lg B(25) + E/R_0 \ln 10 (1/T_{25} - 1/T)$$

Die Größe E in der Van't Hoff-Gleichung ist die Reaktionsenthalpie  $\Delta H^\circ$ . Weil die Berechnungen nur ein kleines Temperaturintervall umfassen und die Daten es nicht zuließen, eine eventuelle Temperaturabhängigkeit von  $\Delta H^\circ$  zu prüfen, wird hier das Symbol  $\Delta E$  verwendet. Die Einheit ist Joule/mol.

Die Angleichsbeziehung enthält fünf "Unbekannte". Für jede Meßtemperatur waren 22 Meßpunkte vorhanden, was gut ausreichen sollte, alle Unbekannten zu ermitteln. Zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit sind fünf weitere Konstanten erforderlich, die sich allerdings auf alle Meßdaten beziehen. Somit waren für die 4 Temperaturen 10 Konstanten aus  $4 \times 22 = 88$  Meßwerten zu ermitteln. Da von  $B_1$ ,  $B_2$  und  $B_4$  Zahlenwerte für  $25^\circ\text{C}$  bekannt sind, erschien es zunächst einfach, zumindest für diese Temperatur die Konstanten zu errechnen. Für die anderen Temperaturen war allerdings nur der Wert von  $\Delta H^\circ$  für die Bildung von  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  bekannt /44/.

#### 5.5.2 Probleme bei der Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten

Trotz Anwenden von verschiedenen Rechenprogrammen für nichtlinearen Ausgleich gelang es nicht, alle fünf Konstanten simultan durch Ausgleichsrechnung zu ermitteln. Entweder ergab sich kein Minimum der Fehlerquadratsumme, oder einige Konstanten wurden null oder negativ, oder enthielten physikalisch sinnlose Zahlenwerte (z.B. die kleinste auf dem Rechner darstellbare Zahl).

Dieser Mißerfolg hat zum Teil grundsätzliche Probleme der Berechnung als Ursache. Die Angleichsbeziehung enthält nämlich gar nicht fünf voneinander unabhängige "Konstanten", sondern nur vier: die Produkte  $L B_1$ ,  $L B_2$ ,  $L B_3$  und  $L B_4$ . Es macht wenig Probleme, diese vier Produkte durch Ausgleichsrechnung zu ermitteln; das reicht aber nicht für die Zielsetzung dieser Arbeit.

Analytisch gesehen rührt das Problem daher, daß nur die Eisengesamtkonzentration gemessen wurde; um die  $B_i$  einzeln zu erhalten, muß man aber die Konzentration von mindestens einer Spezies kennen, z.B. von  $Fe^{3+}$ . Wegen der außerordentlich niedrigen Konzentration ( $< 10^{-17}$  mol/l bei pH 8) in dem untersuchten pH-Bereich entzieht sich dieses aber der direkten Messung. Das Problem läßt sich überwinden, wenn man wenigstens eine der Konstanten kennt - und das ist der Fall für  $Fe(OH)^{2+}$ . Dessen Bildungskonstante bei 25°C ist mit großer Verlässlichkeit und Genauigkeit bekannt

$$\lg B_1 = 11.81 \pm 0.02 /6/,$$

ebenso gibt es einen Zahlenwert für die Reaktionsenthalpie

$$\Delta H_1^\circ = -13000 \pm 800 /44/,$$

der auch im Computer-Programm WATEQ2 der US Geological Survey verwendet wird.

Aber auch damit ergeben sich noch Probleme. Zunächst sind die Daten, d.h. die gemessenen Gesamteisenkonzentrationen, nicht sehr genau. Aus den insgesamt 16 Mehrfachmessungen errechnet sich eine Standardabweichung von  $[tFe]$  von  $\pm 8\%$ , die maximale Differenz zweier Parallelmessungen war 20%! Angesichts der vielen Unsicherheiten des Verfahrensganges, insbesondere der Diafiltration, ist das kaum zu verbessern. Dazu kommt die für ein Fehlerquadrat-Ausgleichsverfahren ungünstige Struktur der Daten:  $[tFe]$  überstreicht zwei Zehnerpotenzen und das bewirkt, daß die Meßwerte geringer Konzentration nur sehr wenig zur Fehlerquadratsumme

beitragen. Damit aber werden die Konstanten, die nur bei niedriger Eisen-Gesamtkonzentration zum Gesamteisen beitragen, nur schlecht "getroffen". Das gilt besonders für  $B_3$  ( $\text{Fe}(\text{OH})_3^\circ$ ). Um dieses Problem so weit wie möglich zu überwinden, wurde nicht  $[\text{tFe}]$  angeglichen, sondern die relative Eisenkonzentration  $[\text{tFe}]/[\text{tFe}(\text{ber.})]$ .

Für die Auswertung wurde das APL-Rechenprogramm "PROGSKA" verwendet, das im Anhang aufgelistet ist. Das eigentliche Angleichsprogramm war die Bibliotheksroutine NONLIN des APL2-Betriebssystems.

Der Rechengang war:

- 1) Berechnung von  $B_2$ ,  $B_3$ ,  $B_4$  und  $L$  für jede Temperatur in je zwei Schritten: Berechnung von  $B_2$ ,  $B_4$  und  $L$  durch Angleich an  $[\text{tFe}]$  und danach Korrekturrechnung für  $B_2$ ,  $B_3$  und  $B_4$  durch Angleich an  $[\text{tFe}]/[\text{tFe}(\text{ber.})]$ .
- 2) Berechnung der Temperaturkoeffizienten  $\Delta E$  ( $\approx \Delta H^\circ$ ), um Startwerte für die letzte Rechenstufe zu erhalten.
- 3) Berechnen von  $B$  und  $\Delta E$  für  $B_2$ ,  $B_3$ ,  $B_4$  mit allen Daten und Angleich an  $[\text{tFe}]/[\text{tFe}(\text{ber.})]$ .

Das Endergebnis dieses Vorgehens war ein Satz von  $B$  und  $\Delta E$ , der für die 88 Meßpunkte eine relative Standardabweichung der Einzelmessung  $\Delta[\text{tFe}]/[\text{tFe}] = 0.10$  liefert. Da der mittlere relative Meßfehler 0.08 war, ist das ein befriedigendes Ergebnis.

In Abb. 11 sind die Quotienten ( $[\text{tFe}]/[\text{tFe}(\text{ber.})]/[\text{tFe}(\text{ber.})]$ ), d.h. die relativen Abweichungen der Einzelmessung als Funktion des pH dargestellt. Man erkennt eine etwa statistische Verteilung mit Ausnahme

der Meßpunktgruppe bei pH 8.43. Diese liegt für alle Temperaturen zu hoch. Es zeigte sich aber, daß keine über die Standardabweichung hinausgehend anderen Konstanten erhalten werden, wenn man sie wegläßt - nur die Angleichsprozedur vereinfacht sich.

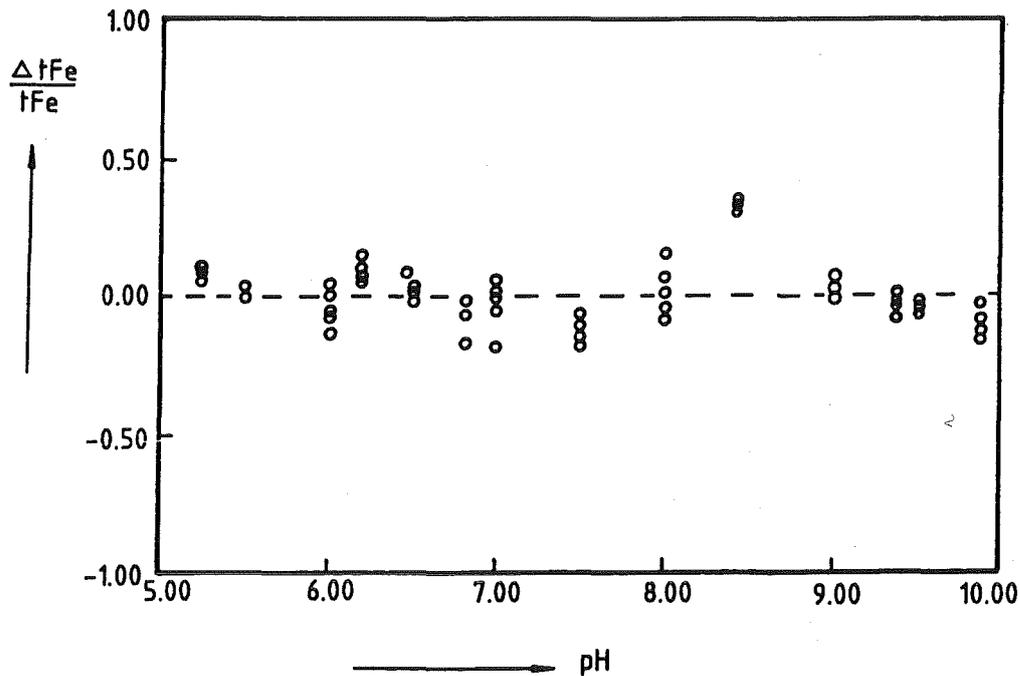


Abb.11: Relative Abweichung  $\frac{\Delta [t_{Fe}]}{[t_{Fe}]}$  der Einzelmessung der Löslichkeit von Eisen(III) bei 25, 18, 12 und 8° C

Die so berechnete Gleichgewichtskonstante ist bisher aufgrund der Annahme diskutiert worden, daß ein Gleichgewicht zwischen den suspendierten Niederschlagspartikeln und der Lösung bestehe, wobei als Grund für die größere Löslichkeit gegenüber Goethit z.B. die größere spezifische Oberfläche angeführt werden kann.

Es könnte jedoch auch so sein, daß die sich einstellende Konzentration an Eisen im T3-Filtrat einem Gleichgewicht mit den Eisenkolloiden entspricht, die ja gegenüber dem Eisen im T3-Filtrat in großem Überschuß vorliegen und für die man eine noch höhere spezifische Oberfläche an-

nehmen muß, als für das ausgeflockte Material.

Es wurde versucht, diese Alternative experimentell zu prüfen durch Aufkonzentration von ca. 150 l des 0.45µm-Filtrates. Das Konzentrat sollte dann wieder mit Wasser verdünnt werden und die Eisenkonzentration nach der Gleichgewichtseinstellung im T3-Filtrat bestimmt werden. Dieser Versuch mißlang, weil die Eisenkolloide beim Aufkonzentrieren im erforderlichen Maßstab koagulieren und Flocken bilden.

Die Frage, ob nun eigentlich das Gleichgewicht zwischen den Flocken oder den Kolloiden und der Lösung eingestellt ist, kann daher nicht beantwortet werden, so daß sich die Gleichgewichtskonstante auf den Zustand einer Lösung bezieht, in der das Eisenhydroxid frisch gefällt wurde. Sie ist damit relevant für die technische Fällung mit Eisensalzen, bzw. die Ausfällung von Eisenhydroxid in Gewässern, sowie in der Trinkwasseraufbereitung.

### 5.5.3 Gleichgewichtskonstanten und Löslichkeitsprodukt für amorphes Eisen(III)hydroxid und Lepidokrokit

- amorphes Eisenhydroxid

Die ermittelten Gleichgewichtskonstanten und Temperaturkoeffizienten sind

Konstante	$\lg (B / (\text{mol l}^{-1})^n)$	$\Delta E / (\text{J mol}^{-1})$	Literatur
$\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	$11.81 \pm 0.02$	$-13000 \pm 800$	/7,44/
$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$	$22.24 \pm 0.01$	$-114000 \pm 1000$	d.A.
$\text{Fe}(\text{OH})_3^0$	$28.46 \pm 0.12$	$-55000 \pm 30000$	d.A.
$\text{Fe}(\text{OH})_4^-$	$34.41 \pm 0.04$	$\approx 800$	d.A.
L ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ am.)	$-36.56 \pm 0.01$	$-70500 \pm 1000$	d.A.

Für  $B_2$  und  $B_4$  bei 25°C wurden Zahlenwerte gefunden, die sich nur wenig von den Literaturwerten unterscheiden ( $\lg B_2 = 22.3$  /6/,  $\lg B_4 = 34.4$  /7/). Das Löslichkeitsprodukt unterscheidet sich dagegen erheblich von den Daten anderer Autoren, die allerdings den Bereich  $\lg L = 35$  bis  $\lg L = 39$  überstreichen. Vor allem aber ist die Feststellung wichtig, daß es um mehrere Zehnerpotenzen löslicher ist, als Goethit, für den in den "Critical Stability Constants"  $\lg L = 41.5$  angegeben ist.

- Lepidokrokit

Lepidokrokit wurde nur bei 25°C untersucht. Das ermittelte Löslichkeitsprodukt ist

$$\lg L = -37.56 \pm 0.02$$

5.5.4 Das Gesamtbild der Partikelgrößenverteilung und der chemischen Speziation des Eisens unter Rheinwasserbedingungen

Die prozentualen Anteile der Eisenspezies in einer Lösung von 12°C und Ionenstärke 0.01 mol/l sind in Abb. 12 als Funktion des pH dargestellt. Einen substantiellen Anteil erreichen  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3^\circ$  und  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ , wobei unterhalb pH 7 praktisch nur  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  und oberhalb pH 8 praktisch nur  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$  vorliegt. Die neutrale Hydroxoverbindung  $\text{Fe}(\text{OH})_3^\circ$  tritt zwar im gesamten betrachteten pH-Intervall auf, erreicht aber höchstens einen Anteil von 40%. Das Fe(III)-Kation ist nur in außerordentlich geringen Konzentrationen vorhanden, bei pH 7.9 z.B.  $2 \times 10^{-17}$  mol/l! Das erklärt überdeutlich, warum das Berechnen von chemischen Reaktionen des Eisens (III) auf Basis der gemessenen Gesamtkonzentration zu so unbrauchbaren Ergebnissen führt.

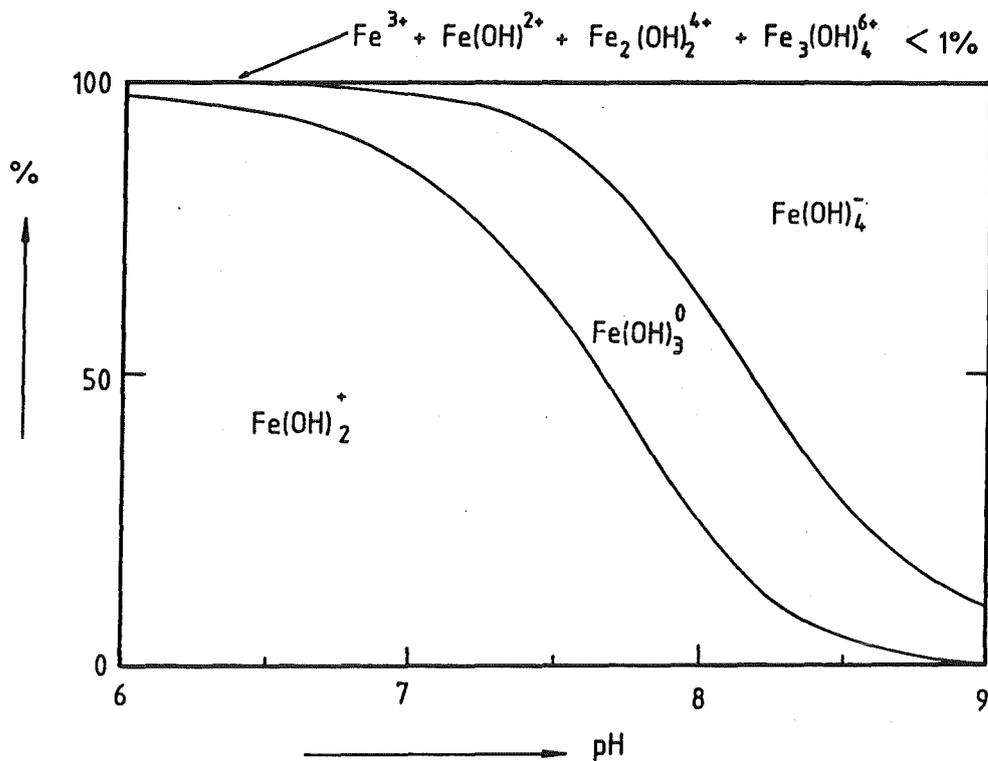


Abb.12: Berechnete chemische Speziation des Eisens(III) im Gleichgewicht mit amorphem Fe(III)hydroxid bei 12° C

- Vergleich der berechneten und gemessenen Löslichkeit von Eisen(III) im Rheinwasser

Abb.13 zeigt die berechnete und gemessene Eisen-Gesamtkonzentration der Rheinwasseruntersuchungen. Das experimentell ermittelte gelöste Eisen liegt nur 20-30% höher als die berechnete Konzentration von  $\text{Fe(OH)}_2^+ + \text{Fe(OH)}_3^0 + \text{Fe(OH)}_4^-$ ; allerdings ohne Berücksichtigung der Temperaturunterschiede (die angegebenen Temperaturen sind die im Rhein gemessenen, die Proben erwärmten sich beim Transport etwas). Da man mit dem Vorliegen von organischen Eisenkomplexen rechnen muß (die gegebenenfalls allerdings höchstens die fehlenden 20-30% ausmachen würden) kann man feststellen, daß die Eisenkonzentration im Rhein etwa so groß ist, wie dem Löslichkeitsgleichgewicht mit amorphem Eisenhydroxid entspricht.

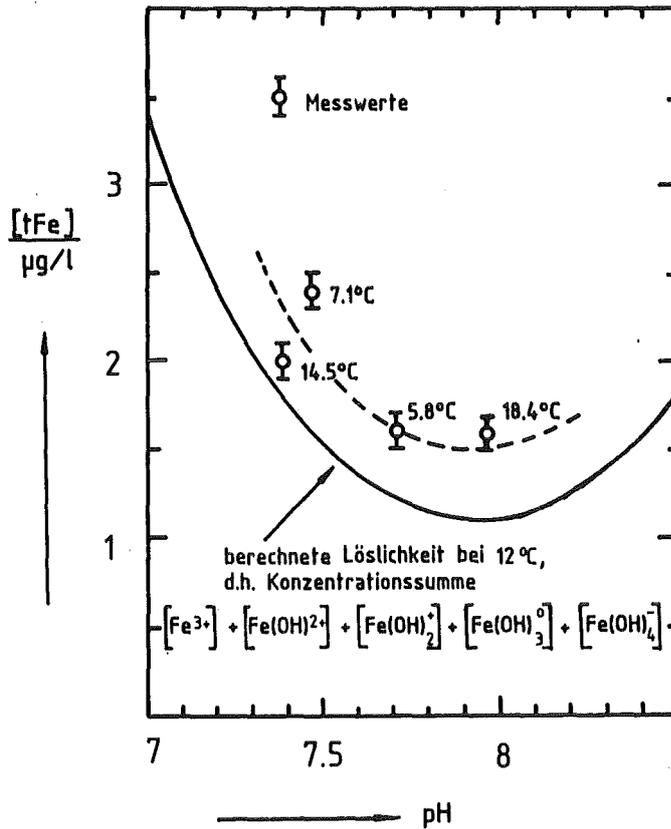


Abb.13: Vergleich der berechneten Löslichkeit des Eisens mit der gemessenen Eisenkonzentration des Rheinwassers im T3-Filtrat (Temperatur = Rheinwassertemperatur bei der Probenahme)

Auf Basis dieser Untersuchungsergebnisse wird in Abb.13 die Gesamtverteilung des nicht sedimentierten Eisens dargestellt und zwar am Beispiel der Probe vom 12.02. 85 (pH 7.71). Der Hauptanteil des Gesamteisens, ca. 90%, hat eine Partikelgröße  $>0.45 \mu\text{m}$ . Der Rest, der bisher als "gelöst" betrachtet wurde, besteht seinerseits zu 96% aus Partikeln im Größenbereich kolloidaler Teilchen; nur 4% des Eisens im  $0.45\mu\text{m}$ -Filtrat bzw. 0.4% des Gesamteisens sind als mononukleare Eisenspezies anzusprechen mit einer molaren Masse unter 1000 Dalton. Von dieser T3-Fraktion sind bei der betrachteten Wasserprobe 19% "nicht identifiziert", die restlichen 81% bestehen ganz überwiegend aus  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$  und  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ .

Bei der Speziesverteilung des mononuklearen Eisens sind

Komplexe mit anderen anorganischen Anionen des Wassers, z.B. Sulfat, Fluorid und Phosphat, nicht aufgeführt. Sie haben zwar zum Teil zahlenmäßig große Bildungskonstanten: für  $\text{FeF}^{2+}$  z.B.  $B = 10^6$ . Das ergibt aber bei  $1 \times 10^{-17}$  mol/l  $\text{Fe}^{3+}_{\text{aq}}$  nur  $[\text{FeF}^{2+}] = 10^{-11}$  mol/l, also eine sehr viel kleinere Konzentration als z.B.  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  hat ( $\approx 1 \times 10^{-8}$  mol/l). Bei dem vorliegenden pH spielen die Komplexe anorganischer Säureanionen quantitativ gesehen keine Rolle, die äußerst stabilen Hydroxokomplexe bestimmen das Bild.

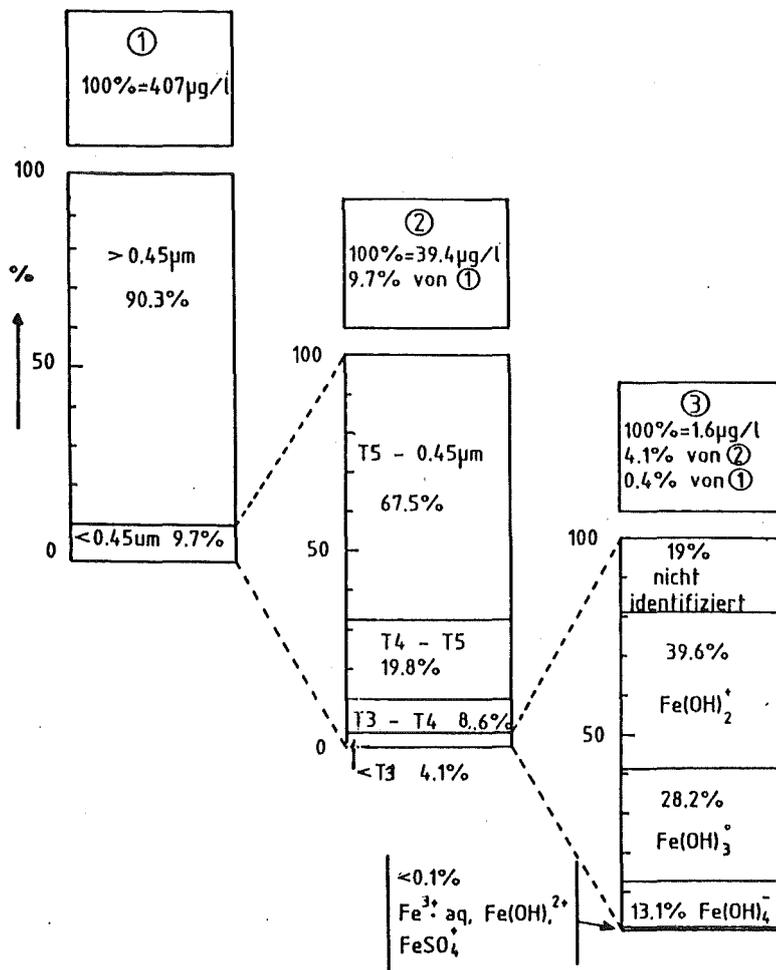


Abb.14: Zusammenfassende Darstellung der Untersuchungsergebnisse über die Partikelgrößen und chemische Speziation des Eisens im Rheinwasser für die Probe vom 12.02.85 (Tx = nominelle Trenngrenze  $10^x$  Dalton)

6. KONZENTRATION UND PARTIKELGRÖßENVERTEILUNG DES EISENS  
IN DONAU, NECKAR, MOSEL, RUHR UND ELBE

Die Ergebnisse der Rheinwasserdiafiltrationen und Äquilibrierexperimente mit  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  zeigen, daß sich die Eisenkonzentration im Rhein mit dem Vorliegen von amorphem Eisen(III)hydroxid erklären läßt. Die auf Basis des Löslichkeitsproduktes dieses Bodenkörpers berechnete "echte" Löslichkeit des Eisens im Rheinwasser stimmt mit dem Meßwert weitgehend überein, sofern dieser unter Berücksichtigung der Partikelgrößenverteilung ermittelt wurde, d.h. im Filtrat einer Membran genügend kleinen Porendurchmessers. Diese Untersuchungen geben jedoch keinen Aufschluß darüber, ob und inwieweit sich die am Beispiel des Rheinwassers gewonnenen Erkenntnisse verallgemeinern und auf andere Fließgewässer übertragen lassen.

Zur Lösung dieses Problems wurde durch Diafiltration die Konzentration und Partikelgrößenverteilung des Eisens in Wasserproben weiterer Flüsse ermittelt. Hierbei war es wesentlich, für die Untersuchungen Gewässer auszuwählen, die sich in ihrer Wasserzusammensetzung und -damit zusammenhängend- ihrem Verschmutzungsgrad unterscheiden. Auf diese Weise kann der Einfluß äußerer Bedingungen wie Salzgehalt, Anteil an organischen Bestandteilen oder Komplexbildnern auf die Zusammensetzung und damit die Löslichkeit des vorliegenden Bodenkörpers ermittelt werden.

Anhand dieser Kriterien wurden für die Diafiltrationen die folgenden fünf Flüsse ausgewählt:

- |                       |   |
|-----------------------|---|
| Donau -               | mäßig belasteter Fluß der Güte-<br>klasse II  |
| Neckar, Mosel, Ruhr - | kritisch belastete Gewässer,<br>Klasse II-III |
| Elbe -                | stark verschmutzt, Klasse III                 |

Die Klassifizierung ist der Gewässergütekarte der Bundesrepublik Deutschland 1985 entnommen /46/ und berücksichtigt in erster Linie die Belastung mit organischen, unter Sauerstoffzehrung abbaubaren Stoffen, wobei der Einfluß salzhaltiger Abwässer sowie toxischer Spurenstoffe und schwerabbaubarer organischer Verbindungen nicht erfaßt werden.

Die Jahresmittelwerte 1985 der Hauptkomponenten der Gewässer sowie einige allgemeine Güteparameter sind in Tab.A8 im Anhang zusammengestellt. Der Hauptunterschied in der Wasserzusammensetzung der einzelnen Flüsse besteht in den relativen Anteilen an Chlorid und Sulfat sowie Natrium und Calcium und ferner den Schwermetallgehalten, die in der Elbe weitaus am höchsten sind /47,48/. Hinsichtlich der Konzentration an Komplexbildnern, wie Nitrioltriessigsäure NTA und Ethylendiamintetraessigsäure EDTA, nimmt die Ruhr eine Ausnahmestellung ein. Sowohl EDTA als auch NTA sind Stoffe anthropogener Herkunft, die in Industrie, Haushalt und Gewerbe in zunehmendem Maße Verwendung finden. Sie zeigen beim biologischen Abbau ein sehr unterschiedliches Verhalten; NTA ist zu ca. 80% abbaubar, EDTA jedoch nur zu ca. 20%. In der Ruhr findet man sehr hohe Konzentrationen an EDTA. Der Medianwert 1984 an der Probenahmestelle km 42.2 beträgt 23 µg/l, die entsprechende NTA-Konzentration beträgt nur 6 µg/l /49,50/. Bislang liegen noch keine Vergleichsdaten anderer Flüsse vor. Aufgrund der sehr hohen Besiedlungsdichte im Ruhreinzugsgebiet ist aber anzunehmen, daß die EDTA-Konzentration im Vergleich zu den anderen untersuchten Flüssen hier am höchsten ist.

Aus den fünf genannten Gewässern wurde in der Zeit von April bis Juli 1986 je 100 l Wasser entnommen. Die Proben wurden, wie bereits beim Rheinwasser beschrieben, diafiltriert, wobei jeweils die Filtrate analysiert

wurden. In Tab.8 sind die einzelnen Probenahmestellen sowie pH, DOC und Temperatur des Wassers bei der Probenahme aufgeführt. Wie beim Rheinwasser wurden die Diafiltrationen aus technischen Gründen auch hier bei Raumtemperatur durchgeführt.

Tab.8: Probenahmestellen der Wasserproben für die Diafiltration

Gewässer	Probenahme- stelle	Datum	pH	DOC/mgl <sup>-1</sup>	T/°C
Neckar	Heidelberg	22.04.86	8.01	5.80	11.1
Mosel	Koblenz	03.06.86	8.46	3.95	17.2
Ruhr	Essen	03.06.86	8.42	4.15	16.8
Donau	Leipheim	02.07.86	8.25	5.20	-
Elbe	Geesthacht	29.07.86	7.59	13.00	21.7

### 6.1 Eisenkonzentration in den T3-Filtraten der Flußwasserproben

Die Konzentration an echt gelöstem Eisen in den Flußwasserproben stimmt weitgehend mit der auf Basis des Löslichkeitsproduktes  $pL=36.56$  bei  $25^{\circ}\text{C}$  berechneten Löslichkeit des amorphen Eisen(III)hydroxids überein. In den T3-Filtraten wurden Eisenkonzentrationen von 1.2-1.7  $\mu\text{g/l}$  gemessen. Die berechneten Werte für den entsprechenden pH-Bereich 7.5-8.5 betragen 1.1-1.6  $\mu\text{g/l}$ . Aus Abb.15 ist ersichtlich, daß alle Meßwerte gegenüber den berechneten leicht erhöht sind. Die Abweichung beträgt jedoch nur 8-16% bei Neckar, Ruhr und Elbe und ca. 20% im Fall der Donau und der Mosel. Unterschiede in der Ionenstärke wurden bei diesem Vergleich nicht berücksichtigt. Die berechnete Kurve gilt für  $I=0.01$  mol/l, während die Ionenstärke der Wässer zwischen 0.016

(Elbe) und 0.006 mol/l (Ruhr) liegt. Die Ergebnisse weisen aber im wesentlichen die gleiche Tendenz auf wie die Resultate der vier Rheinwasseruntersuchungen. Auch dort wurde eine Differenz zwischen Rechnung und Experiment von ca. 10-30% festgestellt.

Ferner ist aus der Abbildung zu erkennen, daß die Meßwerte die gleiche pH-Abhängigkeit aufweisen wie die berechnete Löslichkeit. Der pH-Wert der Neckarwasserprobe liegt mit 8.01 gerade am Minimum der Löslichkeitskurve; dementsprechend ist die Eisenkonzentration in dieser Probe mit 1.2 µg/l am niedrigsten. Die höchsten Konzentrationen wurden in Mosel und Ruhr ermittelt. Die Meßwerte betragen hier bei pH 8.46 bzw. 8.42 1.9 µg/l bzw. 1.7 µg/l.

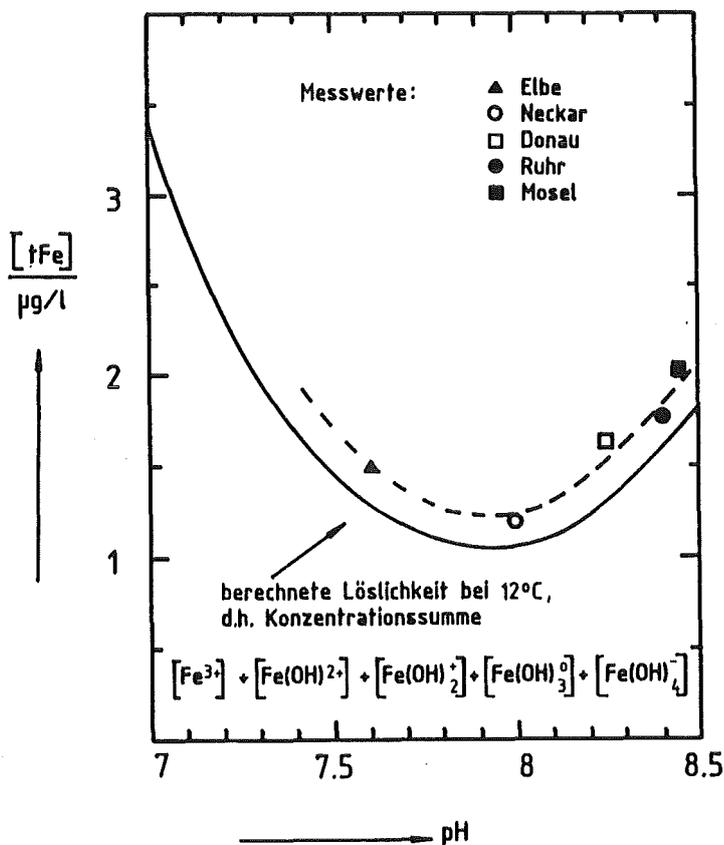


Abb.15: Vergleich der berechneten Löslichkeit des Eisens mit der gemessenen Eisenkonzentration in Neckar, Donau, Mosel, Ruhr und Elbe (T3-Filtrate)

Diese Ergebnisse lassen die Schlußfolgerung zu, daß das Eisen im 1000-Dalton-Filtrat aller untersuchten Wässer dem Gleichgewicht mit dem gleichen amorphen Bodenkörper entspricht. In allen Fällen entspricht die Konzentration des Eisens dem Vorliegen eines amorphen Eisen(III)hydroxids, dessen Löslichkeitsprodukt  $pL = 36.56$  ( $25^{\circ}C$ ) beträgt. Da die Quelle des Eisens in den Suspensa der Flüsse die gleiche ist, nämlich Einleitungen aus Kläranlagen und die Oxidation von Fe(II) aus dem Grundwasser, ist der Befund plausibel. Dieses Eisen(III)hydroxid wird im Laboratorium unter gewässerähnlichen Bedingungen erhalten. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß die am Beispiel des Rheinwassers gewonnenen Erkenntnisse nicht nur zur Klärung der Verhältnisse des Eisens in Donau, Neckar, Mosel, Ruhr und Elbe beitragen, sondern allgemein für Fließgewässer gelten. Um diesen Befund noch weiter abzusichern, wird im folgenden die Partikelgrößenverteilung der Eisenspezies in den  $0.45\mu\text{m}$ -Filtraten der 5 Flußwasserproben näher betrachtet.

## 6.2 Partikelgrößenverteilung der Eisenspezies in den $0.45\mu\text{m}$ -Filtraten der Flußwasserproben

Die  $0.45\mu\text{m}$ -Filtrate der Originalwasserproben wurden über Membranen der nominellen Trenngrenzen  $10^5$ ,  $10^4$  und  $10^3$  Dalton diafiltriert. Analysiert wurden jeweils die Filtrate, wobei sich die Eisenkonzentration in den einzelnen Partikelgrößenfraktionen als Differenz der Meßwerte der entsprechenden Filtrate ergibt. Die prozentuale Verteilung der Eisenspezies auf die verschiedenen Größenbereiche wird dabei auf die Konzentration im  $0.45\mu\text{m}$ -Filtrat bezogen.

In Abb.16 werden die Ergebnisse dieser Untersuchungen mit den entsprechenden Daten der Rheinwasserdiafiltrationen verglichen.

Die pH-Werte bei der Rheinwasserprobenahme lagen zwischen 7.38 und 7.96, bei Donau, Neckar, Mosel, Ruhr und Elbe zwischen 7.59 und 8.46. Durch Diafiltration der Überstände verschiedener  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Fällungen konnte jedoch gezeigt werden, daß die Größenverteilung der Partikel oberhalb 1000 Dalton im pH-Bereich 7-8.5 nur wenig variiert, so daß ein Vergleich trotz der pH-Unterschiede sinnvoll ist.

Die prozentuale Verteilung des Eisens auf die Fraktionen ist in Donau, Neckar, Mosel und Elbe annähernd gleich und stimmt überraschend gut mit den Mittelwerten der vier Rheinwasseruntersuchungen überein. In allen genannten Flüssen stellt die Fraktion der Partikelgröße  $\langle 0.45\mu\text{m} \rangle 10^5$  Dalton mit ca. 60% den Hauptanteil des Eisengehaltes des  $0.45\mu\text{m}$ -Filtrates dar. Eisenspezies mit molarer Masse T5-T4 machen jeweils einen Anteil von ca. 23% aus, ca. 13% liegen als Partikel der molaren Masse T4-T3 vor, und nur ca. 4-5% sind "echt gelöst in Form mononuklearer Hydroxospezies".

Übereinstimmung besteht auch hinsichtlich der Absolutkonzentrationen in den einzelnen Fraktionen. Bei Rhein, Donau, Neckar und Mosel beträgt die Eisenkonzentration des  $0.45\mu\text{m}$ -Filtrates  $37 \pm 4 \mu\text{g/l}$ ; davon sind ca.  $14 \mu\text{g/l}$  Moleküle mit molarer Masse  $\langle \text{T5} \rangle$  und  $6 \mu\text{g/l} \langle \text{T4} \rangle$ . Im Elbewasser ist mit  $56 \mu\text{g/l}$  Fe signifikant mehr Eisen im  $0.45\mu\text{m}$ -Filtrat. Möglicherweise ist das mit einer Stabilisierung der Eisenkolloide durch organische Gewässerinhaltsstoffe zu erklären, da die Elbe die weitaus höchste Konzentration an organischem Kohlenstoff aufweist. Der DOC bei der Probenahme betrug hier  $13 \text{ mg/l}$ , im Vergleich zu  $4-6 \text{ mg/l}$  bei den anderen Wässern.

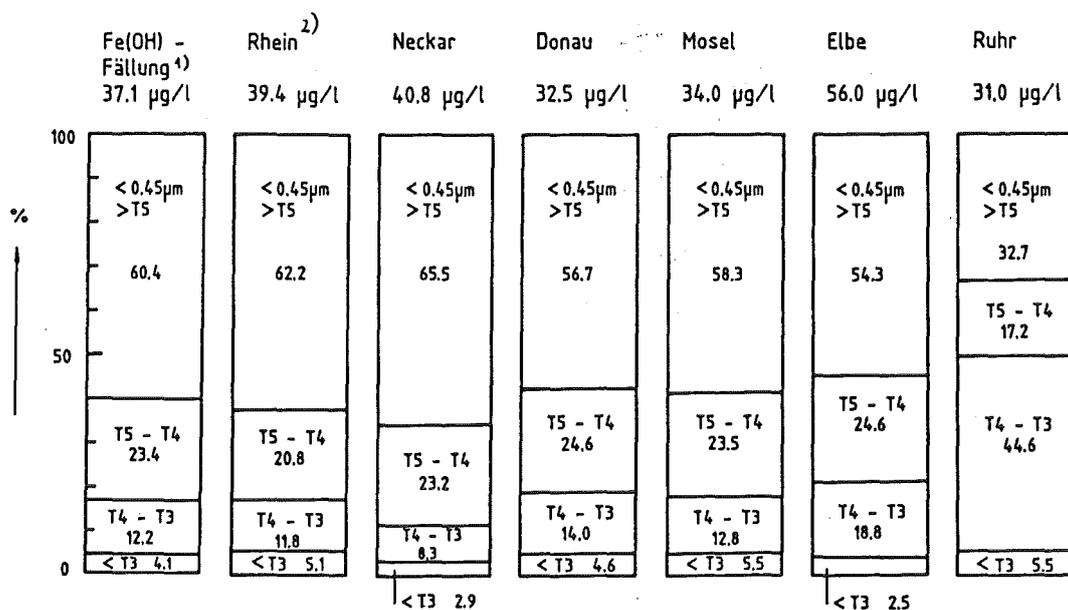


Abb.16: Partikelgrößenverteilung des Eisens im 0.45µm-Filtrat von Wasser aus Rhein, Neckar, Donau, Mosel, Ruhr, Elbe sowie dem Überstand einer Fe(OH)<sub>3</sub>-Fällung

1): Mittelwerte aus 2 Messungen

2): Mittelwerte aus 4 Messungen

Tx: nominelle Trenngrenze 10<sup>x</sup> Dalton

Die Partikelgrößenverteilung in der Ruhrwasserprobe weicht erheblich von den Ergebnissen der anderen Flüsse ab. Hier ist der Hauptanteil des Eisens mit ca. 45% in der Fraktion T3-T4 zu finden. Eisenspezies der Größe <0.45µm>T5 machen einen Anteil von 33% aus und Partikeln der molaren Masse T4-T5 17%. Nur hinsichtlich des Anteils des "echt gelösten" Eisens (<T3) stimmen die Ergebnisse mit denjenigen der übrigen Diafiltrationen überein. In diesem Größenbereich wurden jeweils 4-5% des Eisens nachgewiesen.

Der hohe Eisenanteil in der Fraktion T3-T4 könnte mit der Anwesenheit von EDTA zusammenhängen; schon mehrfach

ist berichtet worden, daß EDTA und NTA Eisenkolloide stabilisieren /51/.

In der Ruhr ist die Konzentration dieses Komplexbildners außergewöhnlich hoch. Der Jahresdurchschnitt bei km 42.2 (Essen-Rellinghausen) betrug 1984 23 µg/l. Am Tag der Probenahme wurden 40 µg/l in der unfiltrierten Probe gemessen\* und 18 µg/l im 0.45µm-Filtrat; davon passierten 14 µg/l ein Filter der Trenngrenze 10<sup>4</sup> Dalton. Der überwiegende Anteil hiervon liegt in der Fraktion T4-T3. Der exakte prozentuale Anteil konnte nicht ermittelt werden, da die EDTA-Konzentration im T3-Filtrat im Bereich der Bestimmungsgrenze liegt (ca. 8 µg/l).

Eisen-EDTA-Komplexe haben rechnerisch eine molare Masse um 350, reine EDTA ca. 300. Diafiltrationen mit 0.001 molaren EDTA-Lösungen, die 2x10<sup>-4</sup> mol/l FeCl<sub>3</sub> enthielten, haben gezeigt, daß diese Komplexe eine T4-Membran passieren, von einer T3-Membran jedoch weitgehend (>80%) zurückgehalten werden. Sie liegen also gerade in der Fraktion vor, in der bei der Ruhrwasser-diafiltration der Hauptanteil der EDTA und der höchste Eisenanteil nachgewiesen wurde. In eisenfreien EDTA-Lösungen wird das EDTA bereits von einer T4-Membran zu 60% zurückgehalten; hier liegt vermutlich ein Effekt der Ionenrückhaltung der Membranen vor, die schwache Kationenaustauschereigenschaften aufweisen.

Die Annahme, daß die Partikelgrößenverteilung des Eisens im Ruhrwasser mit der Bildung von EDTA-Komplexen zu erklären ist, wird auch durch Untersuchungen von Tryland und Gjessing /51/ gestützt. Bei der Diafiltration natürlicher Wässer mit hohem Huminstoffanteil (ca. 20 mg/l C) und einem Eisengehalt von ca. 300 µg/l wurden über 80% des Eisens von einer T4-Membran zurückgehalten.

---

\* Die EDTA-Bestimmung wurde freundlicherweise vom Laboratorium des Ruhrverbandes durchgeführt, dem an dieser Stelle dafür gedankt sei.

Tryland und Gjessing führen dies auf hochmolekulare Eisen-Huminsäure- und Eisen-Hydroxokomplexe zurück. Nach dem Zusatz von 0.002 mol/l EDTA stieg der Anteil an T4-filtrierbarem Eisen auf über 60% an. Offensichtlich haben sich auch hier Fe-EDTA-Komplexe gebildet, deren molare Masse niedriger ist, als die der Hydroxokolloide bzw. Huminsäureverbindungen.

Abschließend lassen sich die Ergebnisse der Diafiltrationen folgendermaßen zusammenfassen:

Die Partikelgrößenverteilungen der Eisenspezies in Rhein, Donau, Neckar und Mosel sind gleich und stimmen mit der Verteilung im Überstand einer  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Fällung entsprechenden pH-Wertes überein. Dabei besteht sowohl hinsichtlich der prozentualen Verteilung Übereinstimmung als auch bezüglich der Absolutkonzentrationen in den einzelnen Fraktionen. Es wird daher angenommen, daß in diesen Fällen Hydrolysegleichgewicht mit amorphem Eisen(III)hydroxid vorliegt und der Einfluß anderer Gewässerinhaltsstoffe zweitrangig ist.

Hohe Konzentrationen an organischen Bestandteilen, wie Huminstoffen oder Chelatbildnern, können die Situation in der Weise verändern, daß ein höherer Eisenanteil kolloidal in Lösung geht (Elbe) oder durch Komplexierung Partikel anderer molarer Masse entstehen (Ruhr). Davon unbeeinflusst bleibt jedoch der Anteil an echt gelösten Eisenspezies der molaren Masse  $< T_3$ , deren Anteil in allen untersuchten Wässern 4-5% des Eisens im  $0.45\mu\text{m}$ -Filtrat ausmacht. Die Konzentration dieser Partikel stimmt in allen Fällen weitgehend mit der Löslichkeit des amorphen Eisen(III)hydroxids überein.

Die Verhältnisse des Eisens in den untersuchten Flüssen können somit unter Zugrundelegen des Löslichkeitsproduktes dieses amorphen Bodenkörpers beschrieben werden.

Ein Problem der hier angewandten Interpretation der Meßdaten ist die Tatsache, daß aus Donau, Neckar, Mosel,

Ruhr und Elbe jeweils nur eine Stichprobe entnommen werden konnte. Derartige Meßwerte können nicht repräsentativ die Situation des Eisens in einem Fluß wiedergeben. Die Ergebnisse der vier Rheinwasseruntersuchungen, die zu verschiedenen Jahreszeiten bei völlig unterschiedlichen Wasserverhältnissen durchgeführt wurden, unterscheiden sich jedoch nur um ca.  $\pm 20\%$ . Von ähnlicher Größe sind die Schwankungen der Eisenkonzentration in den übrigen untersuchten Flüssen /47,48,49,55/. Es besteht daher kein Anlaß, die gute Übereinstimmung der Konzentration an echt gelöstem Eisen in allen Flüssen sowie der Partikelgrößenverteilung in Rhein, Donau, Neckar und Mosel als zufällig anzusehen.

## 7. RESÜMEE

In natürlichen Wässern werden in der Regel Eisenkonzentrationen gemessen, die um 4-5 Größenordnungen höher liegen, als man auf Basis des Löslichkeitsproduktes des Goethits berechnet.

Durch Diafiltrationsexperimente mit Rheinwasserproben konnte gezeigt werden, daß eine Hauptursache für diese Diskrepanz darin besteht, daß das bisherige Verfahren zur Feststellung des "gelösten" Eisens, nämlich die Filtration über eine Membran der Porenweite  $0.45 \mu\text{m}$ , nicht die darin gesetzten Erwartungen erfüllt. Bei Anwendung dieser Methode sind über 95% des analytisch erfaßten Eisens von der Größe von Kolloiden.

Die Definition dessen, was als "gelöstes Eisen" bezeichnet werden kann, ist ein Hauptproblem für das Verständnis der Eisenanalysenwerte in Wasserproben. Im Rheinwasser und auch im Überstand einer  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Fällung liegen ca. 60% der Eisenspezies im  $0.45\mu\text{m}$ -Filtrat in mikropartikulärer Form vor im Größenbereich  $\langle 0.45\mu\text{m} \rangle \text{T5}$ . Der Anteil des Eisens mit molarer Masse  $\text{T5-T4}$  beträgt ca. 20%, 12% haben eine molare Masse von  $\text{T4-T3}$ . Nur ca. 4-5% passieren eine Membran der Trenngrenze 1000 Dalton und zeigen damit das Verhalten, das man für echt gelöste mononukleare Eisenspezies erwarten sollte.

Nach Untersuchungen von Knobel /36/ hat eine T3-Membran eine Membrankonstante von 270. Da die Eisenpartikel mit Hydrathülle transportiert werden, kann man davon ausgehen, daß bereits binukleare Hydroxoverbindungen vollständig zurückgehalten werden. Aufgrund dieser Befunde wurde hier die Arbeitsdefinition "gelöstes Eisen" = "Eisen im T3-Filtrat" verwandt.

Aber auch diese Definition ist keine klare Abgrenzung zwischen "gelöst" und "kolloidal". Es zeigte sich nämlich, daß  $\text{Fe}(\text{III})$ -Ethyldiamintetraacetat schon von

einer T4-Membran zum Teil zurückgehalten wird, obwohl man die Verbindung als monomolekular und echt gelöst ansehen muß. Das Problem liegt eigentlich darin, daß die Abgrenzung von "kolloidal" und "gelöst" unscharf ist und daß zusätzlich bei der Diafiltration nicht nur die Partikelgröße eine Rolle spielt.

Auf das Problem der vollständigen Abtrennung "hochmolekularer" Eisenpartikel haben schon eine Reihe von Autoren hingewiesen. Byrne und Kester /6/ verwendeten deshalb 0.05µm-Filter, Mill /16/ T4-Diafiltrationsmembranen. Aber auch damit erfaßt man, wie die Ergebnisse der Rheinwasserdiafiltration zeigen, nicht die Fraktion, die man als echt gelöst betrachten kann.

Die gleichen Schwierigkeiten treten auch bei der Ermittlung des gelösten Anteils anderer Metalle auf. Kennedy et al. /34/ filtrierte Wasserproben aus kalifornischen Flüssen über 0.45µm- und 0.1µm-Filter und stellten fest, daß 2/3 des Aluminiums und 1/3 des Titans und Mangans im 0.45µm-Filtrat in partikulärer Form vorliegen. Über ähnliche Resultate bei der Untersuchung der Partikelgrößenverteilung von Cu, Pb, Mn, Cd und Fe berichten Hoffmann et al. /35/. Diese Autoren haben Wasser des Mississippi und des Minnesota River nach der Diafiltrationsmethode untersucht; ihr experimentelles Vorgehen unterscheidet sich aber insofern von dem hier angewandten, als sie jeweils aus nur 0.5 l Wasser 50% Filtrat erzeugten. Dabei ist die Gefahr von Adsorptionseffekten an den nicht wirklich inerten Filtern größer als bei großen Filtratvolumina. Sie finden den Hauptanteil des Eisens und der anderen Schwermetalle in der Fraktion T4-T5, wogegen der Hauptanteil bei den Rheinwasserproben in der Fraktion 0.45µm-T5 liegt. Hinsichtlich der Konzentration im T3-Filtrat stimmen die Ergebnisse jedoch mit der Rheinwasseruntersuchung überein; Hoffmann et al. finden hier

ebenfalls 1-4  $\mu\text{g}/\text{l}$ . Das ist insofern wichtig, als die Konzentration dieser Fraktion in verschiedenen Gewässern ja gleich sein sollte, wenn sie von der Löslichkeit des gleichen amorphen Eisen(III)hydroxids bestimmt wird und die Definition des "echt gelösten Eisens" richtig ist.

In der Literatur wird als Ursache für die hohe Eisenkonzentration im  $0.45\mu\text{m}$ -Filtrat natürlicher Wässer häufig eine Bindung bzw. Komplexbildung an Huminsäure oder andere organische Gewässereinstoffe angenommen /41/. Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung stützen diese Annahme nicht, da die Partikelgrößenverteilung der Eisenspezies im Rheinwasser und im Überstand einer  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Fällung in DOC-freiem Wasser gleich sind. Die Partikelgrößenverteilungen in Donau, Neckar und Mosel stimmen ebenfalls damit überein. In allen vier genannten Flüssen liegt der Jahresmittelwert des DOC bei ca. 4  $\text{mg}/\text{l}$ . Man kann daher davon ausgehen, daß zumindest in Gewässern mit relativ niedrigem Gehalt an organischen Bestandteilen das Gesamtbild des Eisens im  $0.45\mu\text{m}$ -Filtrat durch kolloidale Hydroxoverbindungen bestimmt wird.

In der Elbe wurde im  $0.45\mu\text{m}$ -Filtrat eine höhere Eisenkonzentration gemessen als in allen anderen Wässern. Da in der Elbe mit 13  $\text{mg}/\text{l}$  auch der weitaus höchste Gehalt an gelöstem organischem Kohlenstoff festgestellt wurde, ist hier eine Stabilisierung der Eisenhydroxoverbindungen durch Huminstoffe durchaus denkbar. Die Konzentration an gelöstem Eisen im T3-Filtrat ist jedoch in der Elbe die gleiche wie in allen anderen Wässern. Eine mögliche Bindung zwischen Eisenhydroxidkolloiden und Huminsäure ist daher nicht als Komplexbildung im engeren Sinn zu verstehen, sie ist dann kolloidchemischer Natur.

Die Eisenkonzentration im  $0.45\mu\text{m}$ -Filtrat der

Ruhrwasserprobe stimmt mit denjenigen in Rhein, Donau, Neckar und Mosel sowie im Überstand der  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Fällung überein; Unterschiede bestehen jedoch hinsichtlich der Partikelgrößenverteilung. Der Hauptanteil des Eisens in der Ruhrwasserprobe ist in der Fraktion T3-T4 zu finden, während der Hauptteil bei den übrigen Wässern in der Fraktion  $\langle 0.45\mu\text{m} \rangle$ T5 liegt. Die Verschiebung zu kleineren Partikelgrößen im Ruhrwasser ist vermutlich auf eine Komplexbildung mit EDTA zurückzuführen. Davon unbeeinflusst ist die Konzentration im T3-Filtrat, die mit allen anderen untersuchten Flüssen übereinstimmt.

Berechnungen von Hennes /52/ über den Einfluß von NTA auf die chemische Speziation des Eisens im Rheinwasser ergaben, daß bei Anwesenheit ausreichender NTA-Konzentrationen zusätzliches Eisen in Lösung geht. Oberhalb von  $10 \mu\text{g/l}$   $\text{H}_3\text{NTA}$  sollte eine merkliche Remobilisierung eintreten und bei  $100 \mu\text{g/l}$   $\text{H}_3\text{NTA}$  die Konzentration an gelöstem Eisen bereits 3mal so groß sein wie bei Abwesenheit von NTA. Ähnliche Effekte sind auch bei Anwesenheit von EDTA zu erwarten. Im vorliegenden Fall, bei  $18 \mu\text{g/l}$  EDTA, konnte noch keine erhöhte Eisenkonzentration im  $0.45\mu\text{m}$ -Filtrat der Ruhrwasserprobe festgestellt werden. Auch durch eine mögliche Remobilisierung bei höheren EDTA-Konzentrationen würde jedoch die Konzentration an echt gelöstem Eisen im T3-Filtrat unbeeinflusst bleiben, da bereits 1:1-Komplexe zwischen  $\text{Fe}^{3+}$  und EDTA von dieser Membran vollständig zurückgehalten werden; lediglich die Konzentration im  $0.45\mu\text{m}$ -Filtrat und die Partikelgrößenverteilung wären eine andere.

Der zweite wichtige Grund für die mangelnde Übereinstimmung zwischen gemessener und berechneter Eisenkonzentration in natürlichen Wässern besteht darin, daß die Verwendung des Löslichkeitsproduktes des kristallinen Goethits bei derartigen Rechnungen nicht richtig ist.

Durch Hydroxidfällungen konnte gezeigt werden, daß unter gewässerähnlichen Bedingungen ein amorphes Eisen(III)hydroxid entsteht, das nur einen sehr geringen Goethitanteil aufweist (<5-10%). Die Löslichkeit dieses Bodenkörpers ist weitaus größer als die des Goethits. Der Unterschied beträgt ca. 2-5 Größenordnungen (je nachdem welches Löslichkeitsprodukt man für Goethit ansetzt) und ist mit dem Einfluß der spezifischen Oberfläche auf die Löslichkeit erklärbar. Das Löslichkeitsprodukt des amorphen Hydroxids bei 25°C beträgt  $pL=36.56 \pm 0.01$ . Auf Basis dieses Löslichkeitsproduktes und unter Berücksichtigung der chemischen Speziation wurde die Löslichkeit des Eisens unter Rheinwasserbedingungen berechnet. Die Meßwerte der Rheinwasseruntersuchung stimmen mit den berechneten weitgehend überein. Sie liegen geringfügig höher, der Unterschied beträgt aber nur ca. 10-30%. Das bedeutet, daß das echt gelöste Eisen im Rhein ganz überwiegend aus mononuklearen Hydroxoverbindungen besteht und nur ca. 1/5 nicht identifiziert ist. Die Konzentrationen in den T3-Filtraten der übrigen untersuchten Flüsse sind ebenfalls nur 10-30% höher als die für Ionenstärke 0.01 berechnete Löslichkeit. Wenn auch hier die Unterschiede in der Ionenstärke nicht berücksichtigt wurden, so wird doch deutlich, daß bei allen Wässern der Anteil an nicht identifiziertem Eisen gering ist, so daß wenig Raum bleibt für Eisen-Huminsäurekomplexe im engeren Sinn. Das schließt natürlich eine Bindung zwischen Eisenhydroxidkolloid und Huminstoffen, wie am Beispiel der Elbe vermutet wurde, nicht aus. Die Konzentration an echt gelöstem Eisen in Rhein, Donau, Neckar, Mosel, Ruhr und Elbe wird aber durch die Löslichkeit des amorphen Eisen(III)hydroxids bestimmt. Dies trifft vermutlich auch für den Mississippi und den Minnesota River zu, wie die Resultate der Diafiltrationsexperimente von Hoffmann et al. /35/ zeigen.

Es scheint die Schlußfolgerung gerechtfertigt, daß die in der vorliegenden Untersuchung gewonnenen Erkenntnisse über das Zustandekommen der hohen Eisenkonzentration in natürlichen Wässern allgemein für Fließgewässer gelten, sofern sich deren Wasserzusammensetzung nicht signifikant von denjenigen der untersuchten Flüsse unterscheidet.

## 8. EXPERIMENTELLER TEIL

### 8.1 Durchführung der Äquilibrierexperimente

#### Fällungsversuche

Jeweils 5 l 0.01 M  $\text{NaClO}_4$ , die  $2 \times 10^{-4}$  mol/l  $\text{FeCl}_3$  enthielten, wurden mit 0.01 M NaOH auf den gewünschten pH eingestellt und unter Luftausschluß 96 h gerührt. Vorversuche haben gezeigt, daß nach diesem Zeitraum ein Gleichgewicht zwischen der festen und der flüssigen Phase erreicht ist. Alle Äquilibrierexperimente fanden bei konstant gehaltener Temperatur statt.

Die Abtrennung der festen Phase erfolgte über eine  $0.45 \mu\text{m}$ -Membran, der Bodenkörper wurde zur IR-spektroskopischen Untersuchung gefriergetrocknet. Für die Analyse der wässrigen Phase wurde das  $0.45 \mu\text{m}$ -Filtrat über eine 1000-Dalton-Membran diafiltriert.

#### Löseversuche

Zur Untersuchung der Löslichkeit von Lepidokrokit wurden je 500 mg  $\gamma\text{-FeO(OH)}$  in 5 l 0.01 M  $\text{NaClO}_4$  aufgeschlämmt und wie bei den Fällungsversuchen weiterverfahren. Die Äquilibrierdauer betrug bei diesen Experimenten 8 Tage.

### 8.2 Meß- und Analysenmethoden

#### Eisenbestimmung mit 2,2'-Bipyridin

Bei der kolorimetrischen Eisenbestimmung wurde nach einer Vorschrift von Moss und Mellon gearbeitet /31/. Als Farbreagenz diente 2,2'-Bipyridin, das mit Eisen(II) im pH-Bereich 3.5-8.5 einen roten Komplex bildet, der bei 522 nm ein Absorptionsmaximum aufweist. Die

Reduktion des Eisens in die zweiwertige Form erfolgte durch Kaliumdisulfit.

Je 50 ml Probelösung wurden mit 10 ml 0.1%iger 2,2'-Bipyridinlösung, 4 ml 10%iger  $K_2S_2O_5$ -Lösung und 20 ml Citratpuffer (pH 4) versetzt und mit destilliertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt.

Um eine vollständige Umsetzung des dreiwertigen Eisens zu gewährleisten, blieben die Ansätze vor der Messung 20 h in der Dunkelheit stehen.

Die Messung erfolgte in 5cm-Quarzküvetten bei 522 nm an einem UV-VIS-Spektrophotometer PU 8800 (Fa. PYE UNICAM) gegen eine auf die gleiche Weise behandelte Blindprobe. Als Eichsubstanz diente  $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ .

#### Anreicherung der Proben

Die Aufkonzentration der Proben wurde durch Einengen auf einem Oberflächenverdampfer, Fa. STRÖHLEIN, erreicht. Das Gerät besteht aus einer mit Bohrungen versehenen Heizplatte, in die zehn zylindrische Verdampfergefäße mit je 700 ml Inhalt in der Weise eingehängt werden können, daß sich die Ablasshähne unterhalb der Heizung befinden. Auf diese Weise wird ein Eindampfen zur Trockene verhindert.

Die Heizplatte hatte bei allen Versuchen eine Temperatur von  $140^\circ C$ . Jeweils 1-10 l Probelösung wurden mit 0.1 N  $HNO_3$  auf pH 3 angesäuert und solange erhitzt, bis das Volumen auf ca. 25 ml reduziert war. Bei einer Ausgangsmenge von 5 l dauerte dies ca. 48 h.

Anhand von Eichlösungen konnte gezeigt werden, daß durch dieses Konzentrationsverfahren bei einer 100-fachen Anreicherung ein Fehler von  $<0.6\%$  entsteht.

#### pH-Messung

Gerät: KNICK Mikroprozessor pH-Meter, Typ 740

Die Eichung der Glas-Kalomel-Einstabmeßkette (INGOLD) wurde mit Merck Puffertitrisolen pH 2, 7 und 10 vorgenommen.

#### DOC-Bestimmung

Gerät: BECKMANN, Total Carbon Analyzer Model 915B

Die Proben wurden mit  $H_2SO_4$  auf pH 2 angesäuert und durch 10-minütiges Begasen mit Stickstoff von anorganischem Kohlenstoff befreit. 50  $\mu$ l der Lösung wurden anschließend direkt in das Verbrennungsrohr eingespritzt. Bei 950°C wird der organische Kohlenstoff zu  $CO_2$  verbrannt, dessen Konzentration im IR-Analysator gemessen wird. Die Eichung erfolgte mittels Oxalsäurelösungen bekannter Konzentrationen zwischen 1 und 50 mg/l C.

#### Bestimmung der spezifischen Oberfläche

Gerät: STÖHLEIN Areameter II

Die spezifische Oberfläche der Proben wurde nach der BET-Methode durch  $N_2$ -Adsorption ermittelt. Als Eichsubstanz diente Aktivkohle mit bekannter Oberfläche.

#### EDTA-Analytik

Die EDTA-Konzentration in den Ruhrwasserproben wurde gaschromatographisch ermittelt. Für die Durchführung bedanke ich mich bei dem Chemischen und Biologischen Laboratorium des Ruhrverbandes, Essen.

## IR-Spektren

Gerät: PERKIN ELMER Infrared Spectrophotometer 283

Je 2 mg der verschiedenen Eisen(III)hydroxide wurden mit je 300 mg KBr im Mörser homogenisiert und zu Tabletten verpreßt. Die IR-Spektren dieser Proben wurden über den Frequenzbereich  $3000-400\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen.

## 8.3 Präparative Methoden

### Herstellung von Lepidokrokit

Bei der Herstellung von Lepidokrokit wurde nach einer Vorschrift von Glemser gearbeitet /53/.

60 g  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  werden in 1.5 l destilliertem Wasser gelöst und mit einer Lösung von 84 g Urotropin in 300 ml destilliertem Wasser versetzt. Es fällt blaugrünes  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Unter starkem Rühren wird eine Lösung von 21 g  $\text{NaNO}_2$  in 300 ml destilliertem Wasser zugegeben. Die Aufschlammung wird 3 h auf  $60^\circ\text{C}$  erwärmt. Der Niederschlag wird hierbei langsam zu leuchtend orangegelbem  $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$  oxidiert. Nach mehrfachem Waschen mit kaltem destilliertem Wasser wird vom Überstand dekantiert und das Hydroxid zur weiteren Verarbeitung gefriergetrocknet.

Die Produktidentität wurde IR-spektroskopisch geprüft (Abb.17).

### Herstellung von Goethit

Die Herstellung von Goethit erfolgte ebenfalls nach einer Vorschrift von Glemser /54/.

Einer Lösung von 50 g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  in 250 ml

destilliertem Wasser wird unter lebhaftem Rühren 120 ml 6%iger Ammoniak zugegeben, das ausgefallene amorphe Hydroxid mehrmals mit kaltem destilliertem Wasser gewaschen und anschließend in den vom Überstand abgetrennten "Schlamm" 3-4 h Wasserdampf eingeleitet. Der braune Niederschlag wandelt sich hierbei in gelbes  $\alpha\text{-FeO(OH)}$  um. Nach erneutem mehrfachem Waschen mit kaltem destilliertem Wasser wird vom Überstand abdekantiert und das Hydroxid zur weiteren Verarbeitung gefriergetrocknet. Die Produktidentität wurde IR-spektroskopisch geprüft (Abb.18).

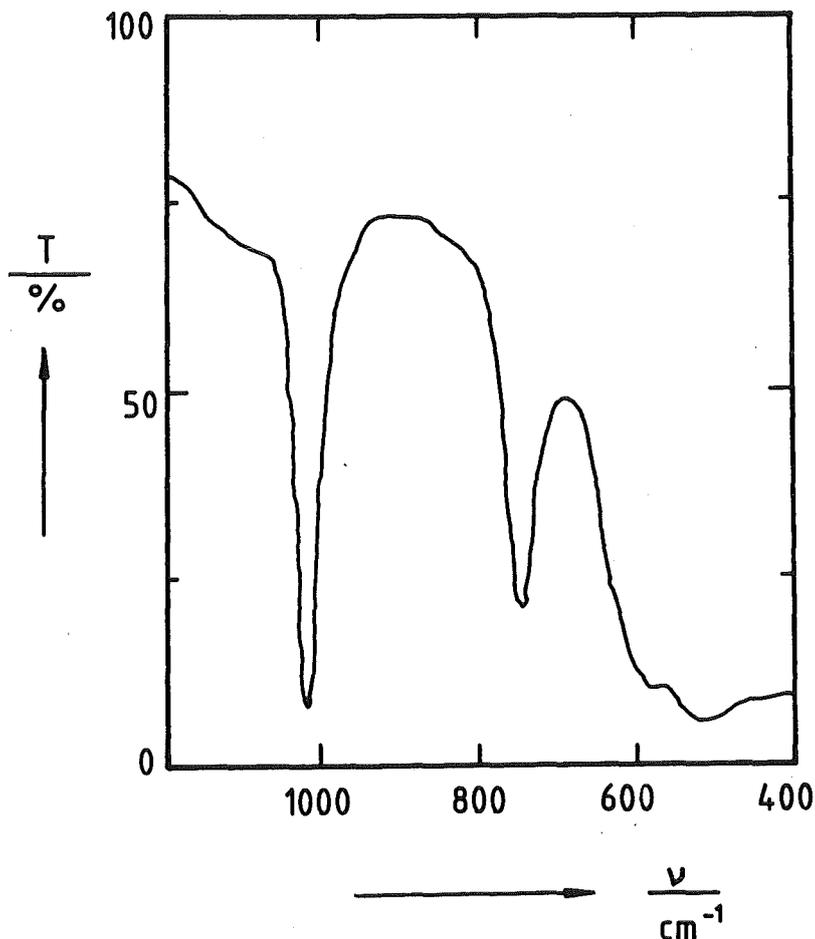


Abb.17: IR-Spektrum des Lepidokrokit  
Referenzdaten /39/: 1025  $\text{cm}^{-1}$ , 730  $\text{cm}^{-1}$

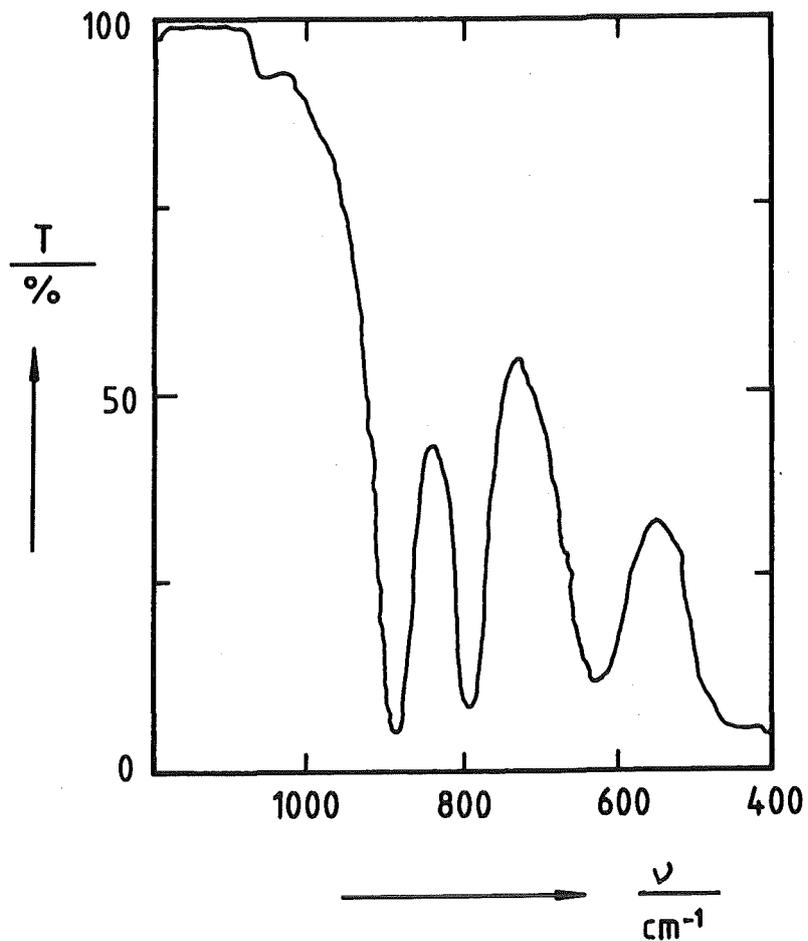


Abb.18: IR-Spektrum des Goethits

Referenzdaten /40/: 890  $\text{cm}^{-1}$ , 795  $\text{cm}^{-1}$ , 650  $\text{cm}^{-1}$

Abschätzung des kristallinen Anteils der bei Fällungsver-  
suchen entstehenden Eisen(III)hydroxide

Mischungen aus völlig amorphem Eisen(III)hydroxid mit 4-62 Gew.% Goethit wurden im Mörser weitgehend homogenisiert, mit KBr zu Tabletten verpreßt und ihre IR-Spektren aufgezeichnet. Durch Vergleich der Peakhöhen kann der kristalline Anteil unbekannter Mischungen grob abgeschätzt werden.

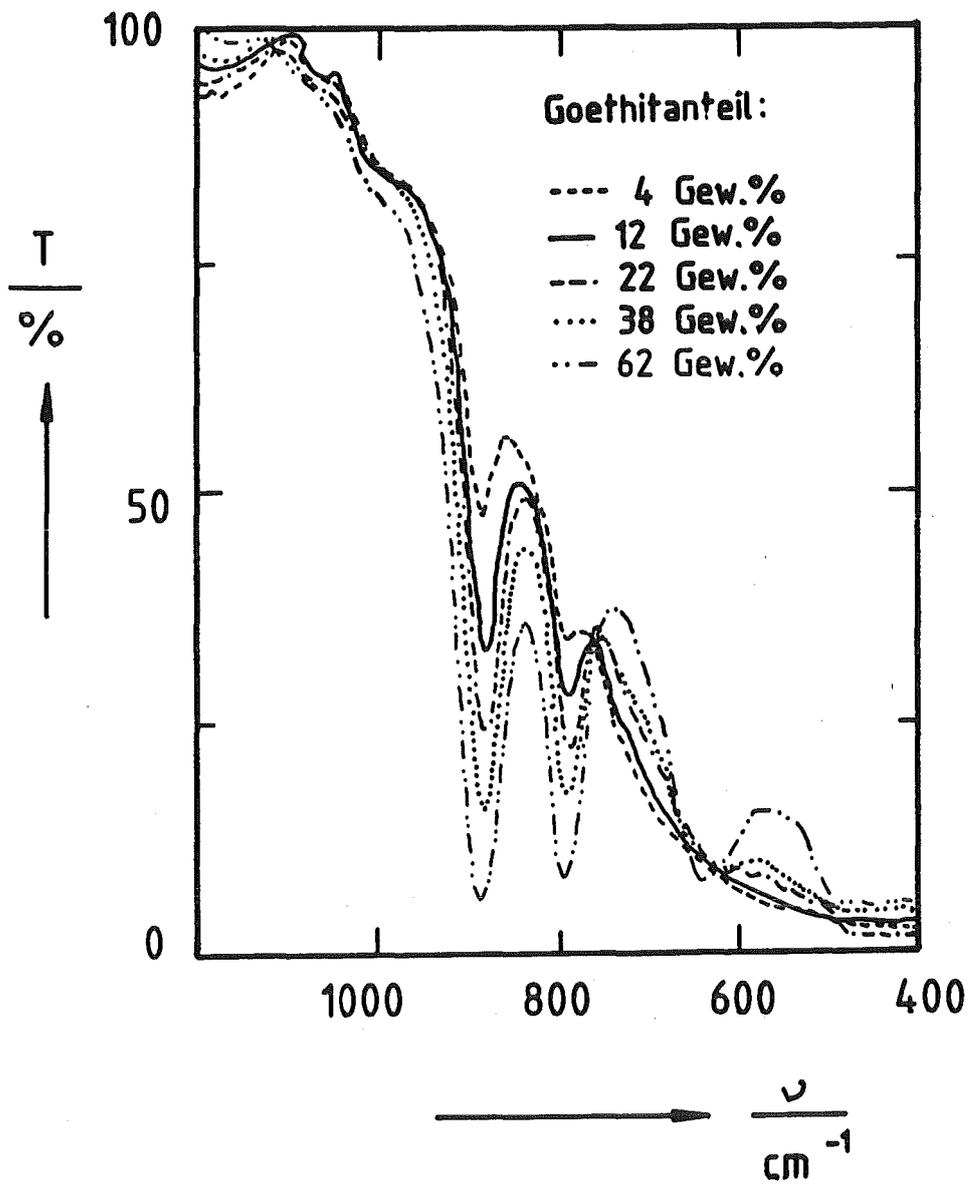


Abb.19: IR-Spektren von  $\text{Fe}(\text{OH})_3 / \alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ -Mischungen

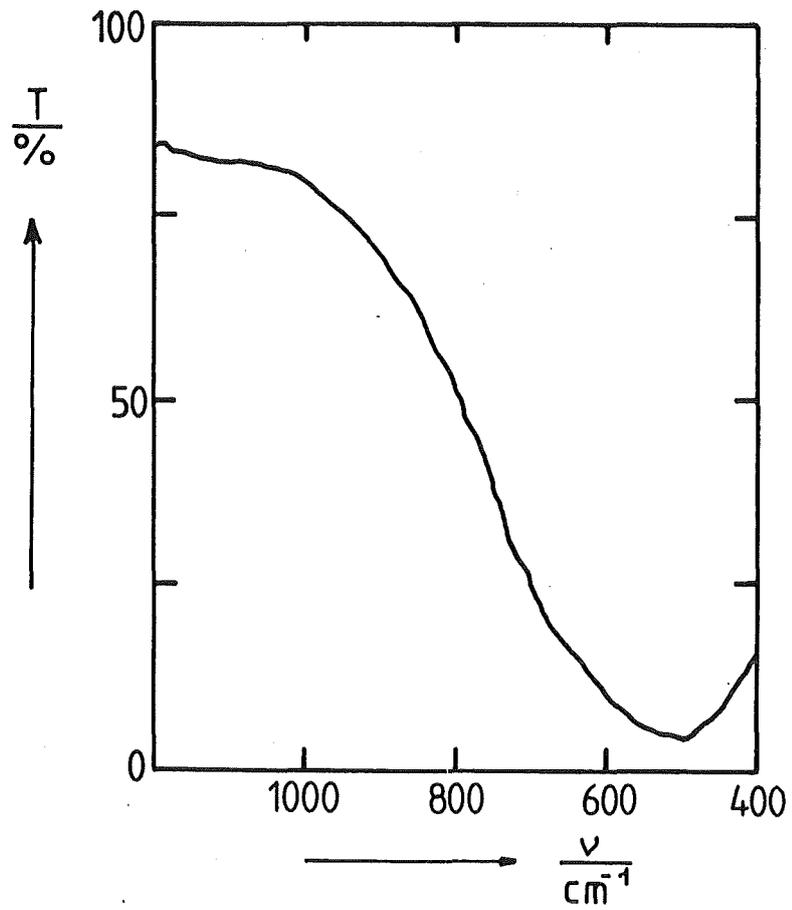


Abb.20: IR-Spektrum des amorphen Eisen(III)hydroxids  
Referenzdaten: /40/

9. TABELLENANHANG

Tab.A1: Photometrische Eisenbestimmung - Eichung mit  
 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

[tFe]/ $\mu\text{g}100\text{ml}^{-1}$	E	Mittelwert
	0.0048	
0.7413	0.0045	$0.0045 \pm 2.4 \times 10^{-4}$
	0.0042	
	0.0111	
1.4826	0.0111	$0.0109 \pm 2.8 \times 10^{-4}$
	0.0105	
	0.0175	
2.2239	0.0170	$0.0174 \pm 2.6 \times 10^{-4}$
	0.0176	
	0.0288	
3.7060	0.0283	$0.0286 \pm 2.2 \times 10^{-4}$
	0.0288	
	0.0429	
5.1820	0.0429	$0.0428 \pm 1.4 \times 10^{-4}$
	0.0426	
	0.0590	
7.413	0.0594	$0.0591 \pm 1.5 \times 10^{-4}$
	0.0588	
	0.1207	
14.826	0.1213	$0.1210 \pm 2.5 \times 10^{-4}$
	0.1210	
	0.1832	
22.239	0.1836	$0.1833 \pm 2.5 \times 10^{-4}$
	0.1830	
	0.3046	
37.065	0.3042	$0.3044 \pm 1.7 \times 10^{-4}$
	0.3045	

Tab.A2: Reproduzierbarkeit der Diafiltrationsexperimente-  
Paralleluntersuchung der Rheinwasserprobe vom  
12.02.85

Probe	Einzelmessung [tFe]/ $\mu\text{g l}^{-1}$	Mittelwert [tFe]/ $\mu\text{g l}^{-1}$	Abweichung/%
unfiltriert	388	404 $\pm$ 13	3.19
	415		
	418		
< 0.45 $\mu\text{m}$	39.0	39.4 $\pm$ 0.34	0.86
	39.8		
	39.5		
	14.4		
< T5	11.2	12.8 $\pm$ 1.3	10.5
	12.8		
	4.98		
< T4	5.28	5.0 $\pm$ 0.2	4.0
	4.75		
	1.67		
< T3	1.48	1.6 $\pm$ 0.1	6
	1.72		

Tab.A3: Partikelgrößenverteilung des Eisens im Rhein

Fraktion	[tFe]/%				Mittelwert
	03.11.83	15.08.84	12.02.85	21.05.85	
< 0.45 $\mu\text{m}$	100	100	100	100	100
0.45 $\mu\text{m}$ -T5	50.6	68.1	67.5	54.7	60.2 $\pm$ 7.7
T5 - T4	21.9	20.6	19.8	23.6	21.5 $\pm$ 1.4
T4 - T3	17.8	7.9	8.6	16.2	12.6 $\pm$ 4.4
< T3	9.7	3.4	4.1	5.5	5. $\pm$ 2.4

Tab.A4: Löslichkeit von  $\gamma$ -FeO(OH) in 0.01 M NaClO<sub>4</sub>, 25° C

pH	[tFe]/ $\mu\text{g l}^{-1}$	Mittelwert/ $\mu\text{g l}^{-1}$
5.79	6.03	
5.97	4.24	
6.04	2.54	2.605±0.065
	2.67	
6.10	2.47	2.480±0.010
	2.49	
6.14	2.15	
6.53	0.81	0.825±0.015
	0.84	
6.69	0.53	
7.39	0.17	0.155±0.015
	0.14	
7.99	0.11	
8.03	0.12	
8.31	0.14	0.135±0.001
	0.13	
8.51	0.19	
8.59	0.23	0.240±0.010
	0.25	
9.00	0.41	

Das berechnete Löslichkeitsprodukt beträgt:

$$pL = 37.56 \pm 0.02$$

Tab.A5: Löslichkeit von  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  in 0.01 M  $\text{NaClO}_4$  bei 8°, 12°, 18° und 25° C

pH	[tFe]/ $\mu\text{g l}^{-1}$			
	25°	18°	12°	8°
5.00	250.8	263.0	235.5	211.4
5.00	316.1	-	-	-
5.00	380.3	-	-	-
5.24	153.4	135.5	121.3	108.6
5.50	89.62	81.66	71.45	63.53
6.00	28.15	27.24	24.36	20.19
6.00	29.26	27.24	24.44	20.71
6.18	17.46	16.37	14.34	11.87
6.18	-	15.63	14.08	12.59
6.45	10.02	8.59	7.64	6.89
6.50	9.31	8.59	7.52	6.73
6.81	4.99	4.42	4.48	3.55
6.81	-	4.62	3.88	-
7.00	3.31	3.10	2.73	2.41
7.00	3.98	-	-	2.23
7.49	1.59	1.52	1.34	1.13
7.49	1.66	1.40	1.38	1.15
8.00	0.97	0.99	0.94	0.77
8.00	1.25	-	-	-
8.43	1.15	0.98	0.94	0.81
9.00	4.69	4.25	3.80	3.25
9.36	11.22	9.46	8.34	7.50
9.49	14.13	12.79	11.35	10.33
9.84	31.28	28.84	27.77	25.18

Tab.A6: Löslichkeit von  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  in 0.01 M  $\text{NaClO}_4$  im Temperaturbereich 30-60° C

pH	[tFe]/ $\mu\text{gl}^{-1}$						
	30°	35°	38°	40°	46°	52°	60°
6.00		29.46	29.17			26.91	26.30
6.18	17.70	17.19		16.29	15.92	15.84	15.66
6.45		9.44	9.55			8.41	8.32
7.00		3.31	3.35			3.00	3.02
7.50		1.66	1.64			1.53	1.49
8.00		1.11	1.12			1.00	0.96
9.00		4.73	4.68			4.38	4.12

Tab.A7: Konzentration und Partikelgrößenverteilung der Eisenspezies in Wasserproben aus Donau, Neckar, Mosel, Ruhr und Elbe

Probe	[tFe]/ $\mu\text{gl}^{-1}$				
	Donau	Neckar	Mosel	Ruhr	Elbe
unfiltriert	53.97	340.80	96.20	112.30	1017.18
< 0.45 $\mu\text{m}$	32.55	40.70	34.04	31.03	55.18
< T5	14.10	14.00	14.19	20.88	25.57
< T4	6.59	4.58	6.18	15.54	11.97
< T3	1.52	1.19	1.94	1.71	1.41

Tx = nominelle Trenngrenze  $10^x$  Dalton

Tab.A8: Jahresmittelwerte 1985 der allgemeinen Gewässer-  
güteparameter und Hauptkomponenten von Rhein,  
Donau, Neckar, Mosel, Ruhr und Elbe

Komponente	Rhein 2)	Neckar 3)	Donau 4)	Mosel 5)	Ruhr 6)	Elbe 7)
Cl <sup>-</sup> /mg l <sup>-1</sup>	163	128	27.8	188	48	209
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /mg l <sup>-1</sup>	36	120	24.5	112	64	204
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /mg l <sup>-1</sup>	117	177	266	138	7.7	169
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /mg/l <sup>-1</sup>	1.7	6.4	15.0	4.7	19.8	2.7
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /mg l <sup>-1</sup>	0.17	0.37	-	0.36	1.01	3.0
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /mg l <sup>-1</sup>	<0.1	0.61	0.95	0.29	-	0.26
Ionen- stärke <sup>1)</sup>	0.009	0.015	0.011	0.015	0.006	0.016
T/° C	12	14	9.7	11.9		13.1
pH	7.7	7.7	8.0	7.6		7.5
DOC/mg l <sup>-1</sup>	2.2	3.6	2.6	5.0	3.0	13.1
CSB/mg l <sup>-1</sup>	12	17		18		29.6
BSB <sub>5</sub> /mg l <sup>-1</sup>	2.0	5.0	4.0	2.8	2.7	6.6
O <sub>2</sub> /mg l <sup>-1</sup>	9.7	8.4	8.9	8.3	10.5	
Leitf./µScm <sup>-1</sup>	717	926	479	936	485	1076

1) Bei der Berechnung der Ionenstärke wurden nur die angegebenen Hauptkomponenten berücksichtigt

Probenahmestellen:

2) Maxau	/47/	5) Koblenz	/47/
3) Mannheim	/47/	6) Essen	/49/
4) Leipheim	/55/	7) Geesthacht	/48/

Tab.A9: Formeln zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten

Debye-Hückel-Gleichung:

$$\lg \gamma_j = (-A Z_j^2 \sqrt{I} / (1 + a_j B \sqrt{I})) + \beta_j I$$

Naturkonstanten:

$$A = 1.823 \cdot 10^6 / (T \cdot DK)^{2/3}$$

$$B = 50.3 / (T \cdot DK)^{1/2}$$

Temperatur:

$$0^\circ \text{C} = 273.15 \text{ K}$$

Dielektrizitätskonstante des Wassers:

$$\begin{aligned} DK = & 87.74 - 0.4008 T_c + 0.0009388 T_c^2 \\ & - 0.00000141 T_c^3 \end{aligned}$$

Tab.A10: APL-Angleichtsprogramm PROGSKA

```
[0] X PROGSKA MWM;NZ;NS;AVAR;ANUM;AMAT;ASPA;JH20;JOH;NZ;NS;ANAM;Z;ZSKA
[1] A System-Konstanten-Angleich
[2] A X[1] .....: RE.-STEUERZAHL
[3] A X[1]=0: Ausgabe Konstanten
[4] A X[1]=1: Rechnung ohne Angleich ohne Konst.-Wahl
[5] A X[1]=2: Rechnung ohne Angleich mit Konst.-Wahl
[6] A X[1]=3: Rechnung mit Angleich und Systemkonstanten
[7] A X[1]=4: Rechnung mit Angleich und Konst. der letzten Re.
[8] A X[1]=5: Ausgabe der Resultate der vorigen Rechnung
[9] A X[2] : Exponent Angleichs-Abbruchgrenze
[10] A X[3] : Angleichsteuerzahl
[11] A X[3]=1: normaler Angleich
[12] A X[3]=2: Angleich an Y:Yb
[13] A MWM .....: Datenmatrix Spalten X | Y | weitere Par.
[14] A SKAMWM .....: glob. Messdatenmat. | MWM | Y(ber) | ΔY | ΔY/Y | ΔY*2
[15] A AMAT.. .....: Nummer | Typ | anzupass. Konstanten | Sigma Konst.
[16] A SKAKON .....: Konstantenmatrix | log B25 | ΔH25 | ΔCp25 |
[17] A SKAKON[;1 2 3] = Startwerte SKAKON[;4 5 6] = Endwerte
[18] A SKAKON[;7 8 9] = Sigma
[19] A GLOBAL .....: SKAKON,SKAMWM,SKANAM,SKASTZ,AMAT
[20] A =====
[21] +L00×1(p,X)=3
[22] +0,0p[+'PROGSKA EXIT wegen Fehler: nicht 3 X-Parameter'
[23] A =====
[24] L00:PROGID+'PROGSKA '
[25] GSUBNAME+' SUBSKAFE ',0pX+,|X
[26] GCALLNAME+' CALLSUBSKA ',0pX+,|X
[27] ANAM+3 10p' log B25 ', ' ΔH25/J ', ' ΔCp25/J '
[28] ASPA+1 2 3
[29] +L70×1X[1]=5
[30] A =====
[31] SKAMWM+MWMa globale Messwertmatrix
[32] NSY+1+1↓pSKAMWMA Spaltenzahl Yb
[33] ZSKA+SKAKON
[34] AZEIL+⊥' 1 ',GSUBNAME,' SKAMWM ',0pSKASTZ+1A Generieren des Sp.-Systems
[35] +L05×1X[1]≠4
[36] SKAKON+ZSKAa vorheriges SKAKON beibehalten
[37] ZSKA+SKAKON[;ASPA]+SKAKON[;ASPA+3]
[38] A =====
[39] L05:AMAT+(0,A+1)pAVAR+A0,0pA+pASPA,0p,AJ+0pANUM+0
[40] +(X[1 1]=0 1)/L30,L30
[41] A =====
[42] L10:⊥+' Startwerte: ',0p[+' '
[43] ⊥+'No Typ.....:',10 0pASPA
[44] ⊥+' ',ANAM
[45] ⊥+(A0pAZEIL),((A+(pAZEIL),1)p' '),SYSNAM[AZEIL;],11 3pSKAKON[AZEIL;ASPA]
[46] L20:⊥+' '
[47] ⊥+'EINGABE: Angl.-Stz(0 od. 1), No, Typ, Startwert ( 0 fuer Ende Eing.)'
[48] +L30×10=+/AVAR+⊥
[49] +L21×1(pAVAR)=4
[50] +L20,0p[+'Eingabe Wiederholen wegen falscher Parameteranzahl'
[51] L21:+L22×1+/AVAR[2]=AZEIL
```

Fortsetzung PROGSKA

```
[52] →L20,0p□+'Wiederholen wegen falscher Nummer'  
[53] L22:→L23×i+/AVAR[3]=ASPA  
[54] →L20,0p□+'Wiederholen wegen falschem Typ'  
[55] L23:→L20×:AVAR[1]=0,0pSKAKON(AVAR[2];AVAR[3])+AVAR[4]  
[56] →L20×i1,0pANUM+1↑pAMAT+AMAT,[1](1↓AVAR+0 0 3 0),0  
[57] A =====  
[58] L30: A □+PROGID,' Beginn Rechnung',0p□+'  
[59] SKAKON(;ASPA+3)+SKAKON(;ASPA)  
[60] SKASTZ+2A globale Rechensteuerzahl  
[61] Y1+((1↑pY),1)p0  
[62] →(X[1 1 1]=0 1 2)/L70,L50,L50  
[63] A =====  
[64] L40:→L50×iANUM≤0,0pSKASTZ+2  
[65] □+PROGID,' Angleichsrechnung '  
[66] AMAT[;3]+SKAMWM SKANONLIN1(X[3 2],300,AMAT[;3])  
[67] Y1+±' AMAT[;3] ',GCALLNAME,' SKAMWM '  
[68] A =====  
[69] L50:A□+PROGID,' Berechnung Y(ber) '  
[70] SKAMWM+SKAMWM,±' SKAKON ',GSUBNAME,' SKAMWM ',0pSKASTZ+2A Y(ber)  
[71] SKAMWM+SKAMWM,(SKAMWM[;NSY])-SKAMWM[;2]A NSY+1: ΔY  
[72] SKAMWM+SKAMWM,SKAMWM[;NSY+1]÷SKAMWM[;NSY]A NSY+2: ΔY÷Y  
[73] SKAMWM+SKAMWM,SKAMWM[;NSY+1]*2A NSY+3: ΔY*2  
[74] →(X[1 1 1]=0 1 2)/L70,L70,L70  
[75] A =====  
[76] L60:→L62×iANUM<1  
[77] □+PROGID,' Berechnung Sigma '  
[78] □+'Summe ΔY*2: ',10-3±Z+(+/,SKAMWM[;NSY+3])÷1[((1↑pSKAMWM)-(1↑pAMAT))  
[79] AMAT[;4]+(Z×(AMAT[;3]SKANONLIN4 SKAMWM))*0.5  
[80] L62:→(X[1 1]=3 4)/L80,L80  
[81] A =====  
[82] L80:□+PROGID,'Ausgabe ber.Konst. Sigma Konst.',□+' ',0pI+0  
[83] L81:→L82×iANUM<I+1  
[84] Z+11 3±SKAKON(A+AMAT[I;1]);B+AMAT[I;2]],AMAT[I;4]  
[85] →L81,0p□+' ',SYSNAM[A;],ANAM[B-3;],Z  
[86] L82: A →0  
[87] A =====  
[88] L70:□+PROGID,' Ausgabe Konstanten ',0p□+' '  
[89] □+' ',ANAM  
[90] A+10 3 10 0 10 1  
[91] □+((A,1)pA),((A+1↑pSYSNAM),1)p' '),SYSNAM,A±SKAKON(;ASPA+3) .  
[92] □+'Sigma Y(ber):',11 4±((+/,SKAMWM[;NSY+2]*2)÷(1↑pSKAMWM)-1)*0.5  
[93] L71:→(X[1 1 1 1 1]=0 1 2 3 4 5)/0,L90,L90,0,0,L90  
[94] G  
[95] A =====  
[96] L90:□+PROGID,' Ausgabe Mess- und Rechenaten ',□+' '  
[97] □+(,SKANAM),' ΔY/Y'  
[98] A+10 3 10-3 10-3 10 1 10-3 10-3  
[99] □+(10-3±SKAMWM[;(NSY)]),8 3±SKAMWM[;NSY+2]  
▽ 1987-04-20 15.59.16 (GMT+1)
```

Tab.A11: Unterprogramme

- SUBSKAFE

```
[0] Z+X SUBSKAFE Y;JH20;JOH;JH;JNEU;NKON;TFE;STZ;NZ;AOH;JZFE;FSOLID;NFE
[1] SKAKON+X
[2] STZ+;|SKASTZ
[3] SUBID+' SUBSKAFE'
[4] A SKASTZ .....: RE.-STEUERZAHL
[5] A SKASTZ[1]=1 : Generieren der Konstantenmatrix KONMAT
[6] A SKASTZ[1]=2 : Berechnen Z+TFE(ber)
[7] A SKASTZ[1]=3 : Generieren KONMAT und Berechnen TFE
[8] A SKAKON = X .: Konstanten_Matrix
[9] A SKAKON[;1 2 3] = Anfangswerte log b25 ΔH25/J ΔCp25/J
[10] A SKAKON[;4 5 6] = Endwerte log b25 ΔH25/J ΔCp25/J
[11] A SKAKON[;7 8 9] = Sigma(log b25 ΔH25/J ΔCp25/J)
[12] A Y .....: Messdatenmatrix | pH | tFe | Temp | IOS |
[13] A AZEIL .....: Zeilennummer der Angleichs-species = AZEIL
[14] A Global .....: SYSNAM,SYSDAT,SYSKON,SYSTI,SKANAM,SKAKON,SKASTZ
[15] NFE+pAZEIL+4 5 6 7 8 9
[16] +(STZ[1 1]=1 2 3)/L10,L20,L10
[17] +0,0pSUBID,' Fehlerexit wegen falscher Steuerzahl X[1]'
[18] A =====
[19] L10: A Generieren SKAKON
[20] A+0 25 MULTISYSA 101 102 105 710 711 712 713 714 715 718
[21] NKON+1+pSKAKON+SYSKON[;1 2 3]
[22] JH20+(x/SYSNAM=(Ap'H2O.....:'))/11tA+pSYSNAM
[23] JOH+(x/SYSNAM=(Ap'OH-.....:'))/11tA+pSYSNAM
[24] JH+(x/SYSNAM=(Ap'H.....:'))/11tA+pSYSNAM
[25] SKAKON[JOH;1 2 3]+(-SKAKON[JH20;1]-10*SYSCH20),,SKAKON[JH20;2 3]
[26] SYSDAT[JOH;6]+SKAKON[JOH;3]
[27] SYSTI[JOH;JH,JOH]+1 0
[28] JNEU+(JH20#A)/A+1NKON
[29] SKAKON+SKAKON[JNEU;]
[30] SYSNAM+SYSNAM[JNEU;]
[31] SYSTI+SYSTI[JNEU;]
[32] SYSDAT+SYSDAT[JNEU;]
[33] SKANAM+5 10p' pH tFe/M Temp/C IOS/M tFe(B)/M'
[34] A SKAKON[AZEIL;1]+11.81 22.235 28.452 34.406 36.562 25.1
[35] A SKAKON[AZEIL;2]+-13000 -115000 -57000 300 70500 -56000
[36] A SKAKON[AZEIL;3]+0 0 0 0 0 0
[37] SKAKON+SKAKON,((11pSKAKON),6)p0
[38] +(STZ[1 1]=2 3)/L20,L30
[39] +0,0pZ+AZEIL
[40] A =====
[41] L30: A Bilden SKAKON
[42] SKAKON[;4 5 6]+SKAKON[;1 2 3]
[43] A =====
[44] L20: A Berechnung Y(ber) = TFE
[45] ZGAMMA+SYSDAT[;5 12]FUNGAMMA Y[;3 4]
[46] ZBILKO+10*Y[;3]FUNBILKO SKAKON[;4 5 6]
[47] JOH+(x/SYSNAM=(Ap'OH-.....:'))/11tA+pSYSNAM
[48] JH+(x/SYSNAM=(Ap'H.....:'))/11tA+pSYSNAM
[49] RMAT+(NFE,(NS+11pY))p0
[50] AOH+(,ZBILKO[JOH;1])÷,AH+10*(-Y[;1])
```

Fortsetzung SUBSKAFE

```

[51] FSOLID+ZBILKO[8;]÷(ZGAMMA[3;]×AOH*3)
[52] Z+RMAT[1;]+1
[53] Z+Z+RMAT[2;]+ZBILKO[4;]×(AOH)×ZGAMMA[3;]÷ZGAMMA[4;]
[54] Z+Z+RMAT[3;]+ZBILKO[5;]×(AOH*2)×ZGAMMA[3;]÷ZGAMMA[5;]
[55] Z+Z+RMAT[4;]+ZBILKO[6;]×(AOH*3)×ZGAMMA[3;]÷ZGAMMA[6;]
[56] Z+Z+RMAT[5;]+ZBILKO[7;]×(AOH*4)×ZGAMMA[3;]÷ZGAMMA[7;]
[57] Z+Z+RMAT[6;]+FSOLID×ZBILKO[8;]×(AOH*2)×(ZGAMMA[3;]*2)÷ZGAMMA[8;]
[58] Z+FSOLID×Z
[59] A[]+' Konst = ',11 6*SKAKON[4 5 6 7 8;4]
[60] RMAT+RMAT÷(NFE,NS)p+/[1]RMAT
    ▽ 1987-04-20 16.14.38 (GMT+1)

```

- SKANONLIN1

```

[0] Z+MWM SKANONLIN1 X;F;ST;C;XY;GX;H;ERR;DZ;IZ;T
[1] A MWM .....: Messwertmatrix Y[;1]=X-Werte Y[;2]=Y-Werte
[2] A XY .....: XY-Matrix XY[;1]=X-Werte XY[;2]=Y-Werte
[3] A X[1] .....: Steuerzahl fuer Angleichsart
[4] A X[1] = 1 : normaler Angleich
[5] A X[1] = 2 : Angleich an Y÷Yb
[6] A X[2] .....: Exponent Angleichslimit
[7] A X[3] .....: max. Anzahl Iterationen
[8] A X[24] ....: Anfangswerte der anzugleichenden Konstanten
[9] A Z .....: Momentanwerte der anzugleichenden Konstanten
[10] SUBID1+SUBID+' SKANONLIN1 '
[11] XY+MWM[;1 2]
[12] →L0×1X[1]≠2
[13] XY[;2]+1
[14] L0:→OK1×10A=(0↑0pXY),0↑0pC+1↓X
[15] ER:→0,p[]+SUBID,'invalid data '
[16] OK1:→ER×1(2≠pXY)∨(1≠pC)∨2pC
[17] ST+(10*-2×C[1]),C[2],1 1,pZ+2↓C
[18] C+(ST[5],pXY[;1])p0.5A Beginn Angleichsrechnung
[19] L1:ME+(+|E+(YB+MWM SKANONLIN2 X[1],Z)-XY[;2])÷(1↑pXY)
[20] H+(ME÷|+/,YB)|0.001×|Z A H+ME[1E-16|0.001×|Z
[21] ST[3]+1
[22] L2:C[ST[3;]]+(MWM SKANONLIN2 X[1],Z+H×ST[3]=1ST[5])-E+XY[;2])÷H[ST[3]]
[23] →L2×1↓/ST[5 3]+ST[5 3]+0 1
[24] DI+ST[11]×ST[5 5]p(ST[5]+1)↑ME×10*1[+/pME-1 10+1E-14
[25] DZ+(BDI+C+,×QC)+,×ERR+C+,×E
[26] AIZ+((|Z÷10)×(|DZ))/1ST[5]
[27] A DZ[IZ]+(Z[IZ]÷10)×(×DZ[IZ])
[28] Z+Z-DZ
[29] T+(7-2√((ERR+×ERR)÷ST[11])), ' K.:',8-3√Z
[30] A[]+SUBID1,'It:',(3 0*ST[4])' ERR-Fun:',T
[31] A[]+' ',E = ',10-3√ME
[32] →0×1(ST[11]≥ERR+×ERR)
[33] →L1×1ST[2]≥ST[4]+ST[4]+1
[34] (√'keine Konvergenz nach '),(pST[2]),p' iterationen .
    ▽ 1987-04-20 14.24.18 (GMT+1)

```

- SKANONLIN2

```
[0] Z+MWM SKANONLIN2 X;K
[1] A X[1]...: Angleichsteuerzahl
[2] A X[1] = 1 : normaler Angleich
[3] A X[1] = 2 : Angleich an Y÷Yb
[4] A X[2]...: Konstanten K
[5] A MWM ...: Messwertmatrix
[6] A Z .....: berechnete Y-Werte
[7] K+1↓X
[8] SUBID+' SKANONLIN2 '
[9] Z+↓' K ',GCALLNAME,' MWM '
[10] →0×;X[1]≠2
[11] Z+MWM[;2]÷Z
[12] →0
▽ 1987-04-20 11.12.06 (GMT+1)
```

- CALLSUBSKA

```
[0] Z+X CALLSUBSKA Y;N;I
[1] A Einsortieren der neuen Konstanten und Aufrufen der Rechenfunktion
[2] A X.....: Vektor der anzugleichenden Konstanten
[3] A Y.....: Messwertmatrix
[4] A Z .....: berechnete Y-Werte aus ↯GSUBNAME
[5] A global...: AMAT, SKAKON
[6] A fuer SKASUBFE muss SKASTZ = 2 gesetzt sein
[7] A =====
[8] SUBID+' CALLSUBSKA '
[9] →L00×;(ρX)=1↑ρAMAT
[10] →0,0ρ[]+SUBID,' Fehlerexit wegen X inkompatibel zu AMAT, ρX = ',ρX
[11] L00:AMAT[;3]+X
[12] I+0,0ρN+1↑ρAMAT
[13] L10:→L20×;N<I+I+1
[14] SKAKON[AMAT[I;1];AMAT[I;2]]+AMAT[I;3]
[15] →L10
[16] L20:Z+↓' SKAKON ',GSUBNAME,' Y '
▽ 1987-04-13 20.16.46 (GMT+1)
```

Tab.A12: Speciesdaten und Systemkonstanten

MULTISYSA: Vers. 11.04.1987 Species-Daten (SYSDAT)  
Temp(C)...: 25.0

Spec.Name	LNo	SNo	ID	Z	Log K1	Log K2	Lambda	ISP	Beta
H.....:	1	101	1	1	.000	.000	349.950	6.800	.000
OH.....:	2	102	1	-1	.000	.000	198.150	4.100	.000
Fe(III)..:	3	710	2	3	.000	.000	68.000	9.000	.000
H2O.....:	4	105	4	0	15.740	.000	.000	3.000	.000
Fe(OH)++..:	5	711	4	2	11.810	.000	40.000	5.000	.000
Fe(OH)2+..:	6	712	4	1	22.240	.000	20.000	5.000	.000
Fe(OH)3...:	7	713	4	0	28.460	.000	.000	3.000	.000
Fe(OH)4-..:	8	714	4	-1	34.410	.000	20.000	5.000	.000
*Fe(OH3)a:	9	715	8	0	-36.562	.000	.000	3.000	.000
Fe2(OH)2 :	10	718	4	4	25.100	.000	20.000	5.000	.000

MULTISYSA: Vers. 11.04.1987 Systemkonstanten bei 25 Grad C

No	Specie	log B1	$\Delta H1/J$	$\Delta Cp1/J$	log B2	$\Delta H2/J$	$\Delta Cp2/J$
1	H.....:	.000	0	.0	.000	0	.0
2	OH.....:	.000	0	.0	.000	0	.0
3	Fe(III)..:	.000	0	.0	.000	0	.0
4	H2O.....:	15.740	-56534	198.0	.000	0	.0
5	Fe(OH)++..:	11.810	-13000	.0	.000	0	.0
6	Fe(OH)2+..:	22.240	-114000	.0	.000	0	.0
7	Fe(OH)3...:	28.460	-55000	.0	.000	0	.0
8	Fe(OH)4-..:	34.410	800	.0	.000	0	.0
9	*Fe(OH3)a:	-36.562	70000	.0	.000	0	.0
10	Fe2(OH)2 :	25.100	-68000	.0	.000	0	.0

10. LITERATUR

- /1/ RIWA Jahresbericht 1983, S.61  
Amsterdam, Postfach 8169
- /2/ Reichert, J., De Haan, U.  
DFG-Forschungsbericht "Schadstoffe im Wasser"  
Band 1, Metalle, S. 80  
Verlag Chemie, Weinheim 1982
- /3/ Ruhrwassergüte 1984  
Ruhrverband, Essen, Kronprinzenstr.
- /4/ Riley, J. P., Chester, R.  
Introduction to Marine Chemistry  
Academic Press London 1971
- /5/ Biedermann, G., Schindler, P.  
On the Solubility Product of Precipitated Iron(III)-  
hydroxide  
Acta chem. Scand., 11, 731-740 (1957)
- /6/ Byrne, R. H., Kester, D. R.  
Solubility of Hydrous Ferric Hydroxide and Iron  
Speciation in Seawater  
Marine Chem., 4, 255-274 (1976)
- /7/ Smith, R. M., Martell, A. E.  
Critical Stability Constants, Vol. 4  
Plenum Press New York, 1976
- /8/ Hennes, E. Ch., Eberle, S. H.  
Berechnung der Komplexbildung von Schwermetallen im  
Rheinwasser durch Nitritotriessigsäure  
in: H. Bernhardt et al. NTA, Studie über die  
Umweltverträglichkeit von Nitritotriessigsäure  
Verlag Hans Richarz, Sankt Augustin 1984, 293-305

- /9/ Bernhardt, H., Schell, H., Berger, M.  
Untersuchungen über den Einfluß kleiner NTA-  
Konzentrationen auf den Flockungsprozeß  
Z. Wasser-Abwasser-Forsch., 16, 55-61 (1983)
- /10/ Eberle, S. H., Metzger, H.-J., Rieger, J.  
Versuche über die Auswirkung von Nitrilotriessig-  
säure auf die Phosphatelimination aus Abwasser  
durch Nachfällung  
Vom Wasser, 64, 169-185 (1985)
- /11/ Dousma, J., De Bruyn, P. L.  
Hydrolysis-Precipitation Studies of Iron Solutions  
J. Coll. Interf. Sci., 56, 527-538 (1976)
- /12/ Hsu, P. H., Ragone S. E.  
Aging of Hydrolysed Iron(III) Solutions  
J. Soil Sci., 23, 17-31 (1972)
- /13/ Murphy, P. J., Posner, A. M., Quirk, J. P.  
Charakterization of Partially Neutralized Ferric  
Nitrate Solutions  
J. Coll. Interf. Sci., 56, 270ff (1976)
- /14/ Murphy, P. J., Posner A.M., Quirk, J. P.  
Gel Filtration-Chromatography of Partially Neutra-  
lized Ferric Solutions  
J. Coll. Interf. Sci., 52, 229ff (1975)
- /15/ Gjessing, E. T.  
Ultrafiltration of Aquatic Humus  
Env. Sci. Technol., 4, 437-438 (1970)
- /16/ Mill, A. J. B.  
Colloidal and Macromolecular Forms of Iron in  
Natural Waters  
Environ. Technol. Lett., 1, 97-124 (1980)

- /17/ Palmer, W.  
Untersuchungen über die Natur der hohen Eisenkonzentration im Rheinwasser  
Diplomarbeit Universität Karlsruhe 1983
- /18/ Stumm, W., Lee, G. F.  
The Chemistry of Aqueous Iron  
Schweiz. Z. Hydrol., 21, 295-319 (1959)
- /19/ Langmuir, D., Whittemore, D. O.  
Variations in the Stability of Precipitated Ferric Oxyhydroxides  
Adv. Chem. Ser., 106, 209-234 (1971)
- /20/ Lengweiler, H., Buser, W., Feitknecht, W.  
Die Ermittlung der Löslichkeit von Eisen(III)-hydroxiden mit  $^{59}\text{Fe}$   
Helv. Chim. Acta, 44, 796-811 (1961)
- /21/ Kriger, T. A., Krivoruchko, O. P.  
Structure of Amorphous Fe(III) Hydroxides and their Aging Products  
React. Kinet. Catal. Lett., 24, 401-406 (1984)
- /22/ Feitknecht, W., Michaelis, W.  
Über die Hydrolyse von Eisen(III)perchlorat-Lösungen  
Helv. Chim. Acta, 45, 212-224 (1962)
- /23/ Schindler, P. W.  
Heterogeneous Equilibria Involving Oxides, Hydroxides, and Hydroxide Carbonates  
Adv. Chem. Ser., 67, 196-221 (1967)

- /24/ Crosby, S. A., Glasson, D. R., Cutter, A. H.,  
Butler, J., Turner, D.R., Whitfield, M., Millward, G.E.  
Surface Areas and Porosities of Fe(III)- and  
Fe(II)-Derived Oxyhydroxides  
Env. Sci. Technol., 17, 709-713 (1973)
- /25/ Schwertmann, U., Fischer, W. R.  
Natural "Amorphous" Ferric Hydroxide  
Geoderma, 10, 237-247 (1973)
- /26/ Jones, B. F., Kennedy, V. C., Zellweger, G. W.  
Comparison of Observed and Calculated Concentrations  
of Dissolved Al and Fe in Stream Water  
Water Resource Res., 10, 791-793 (1974)
- /27/ Koppe, P., Stotzek, A.  
Kommunales Abwasser  
Vulkanverlag, Essen 1986
- /28/ Sontheimer, H., Spindler, P., Rohmann, U.  
Wasserchemie für Ingenieure  
ZfGW-Verlag, Frankfurt 1980
- /29/ Geißler, M.  
Polarographische Analyse  
Verlag Chemie, Weinheim 1980
- /30/ Welz, B.  
Atomabsorptionsspektrometrie  
Verlag Chemie, Weinheim 1983
- /31/ Moss, M. L., Mellon, M. G.  
Colorimetric Determination of Iron with 2,2'-Bipyridin  
and 2,2'.2"-Terpyridyl  
Ind. Eng. Chem., 14, 862-865 (1956)

- /32/ Snell, F. D.  
Photometric and Fluorometric Methods of Analysis  
Metals Part I  
John Wiley and Sons, New York 1978
- /33/ Millipore GmbH, Eschborn  
Katalog Nr. AB 822/G. 1983
- /34/ Kennedy, V. C., Zellweger, G. W., Jones, B. F.  
Filter Pore Size Effects on the Analysis of Al, Fe, Mn,  
and Ti in Water  
Water Resource Res., 10, 785-790 (1974)
- /35/ Hoffmann, M. R., Yost, E. c., Eisenreich, S. J., Maier, W. J.  
Characterization of Soluble and Colloidal-Phase Metal  
Complexes in River Water by Ultrafiltration  
Env. Sci. Technol., 15, 655-661 (1981)
- /36/ Knobel, K.-P.  
Untersuchungen über das Extraktions- und Diafiltrations-  
verhalten von organischen Säuren des Wassers  
Dissertation Universität Karlsruhe 1982
- /37/ Bohnsack, G.  
Chemische Grundlagen der Enteisung  
Vom Wasser, 47, 281-296 (1976)
- /38/ Robinson, B., Demirel, T., Baumann, E.R.  
Identity and Character of Iron Precipitates  
J. Env. Eng. Div., 107, 1211-1227 (1981)
- /39/ Sung, W., Morgan, J. J.  
Kinetics and Product of Ferrous Iron Oxygenation in  
Aqueous Systems  
Env. Sci. Technol., 14, 561-568 (1980)

- /40/ Landa, E. R., Gast, R. G.  
Evaluation of Crystallinity in Hydrated Ferric  
Oxides  
Clays, Clay Min., 21, 121-130 (1973)
- /41/ Florence, T. M., Bateley, G. E.  
Chemical Speciation in Natural Waters  
CRC Crit. Rev. Anal. Chem., 9, 219-296 (1980)
- /42/ Kjelland, J.  
Individual activity coefficients of ions in aqueous  
solutions  
J. Am. Chem. Soc. 59, 1675-1678 (1937)
- /43/ Eberle, S. H.  
Die wasserchemische Berechnung der Kohlensäure-  
gleichgewichte unter Berücksichtigung der Kom-  
plexierung von Calcium und Magnesium sowie der  
Anwesenheit von Phosphat, Ammonium und Borsäure  
KfK-Bericht 3930 (1986)
- /44/ Ball, J. W., Nordstrom, D. K., Jenne, E.A.  
Additional and Revised Thermochemical Data and  
Computer Code for WATEQ2  
U.S. Geological Survey Report PB80-224140 (1980)
- /45/ Benjamin, M. M.  
Adsorption and Surface Precipitation of Metals on  
Amorphous Iron Oxyhydroxide  
Env. Sci. Technol., 17, 686-692 (1983)
- /46/ Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA)  
Gewässergütekarte der Bundesrepublik Deutschland  
1985

- /47/ Deutsche Kommission zur Reinhaltung des Rheins  
Zahlentafeln der physikalisch-chemischen Untersuchungen 1985
- /48/ Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe  
Wassergütedaten der Elbe, Zahlentafel 1985
- /49/ Ruhrverband, Essen  
Ruhrwassergütebericht 1985
- /50/ Dietz, F.  
Gewässerbelastung durch EDTA  
Korrespondenz Abwasser, 32, 988-989 (1985)
- /51/ Tryland, O., Gjessing, E.  
The Ultrafiltrability of Iron in Humic Waters  
Vatten, 31, 2-6 (1975)
- /52/ Hennes, E.-Ch.  
Entwicklung und experimentelle Überprüfung eines  
komplexchemischen Gleichgewichtsmodells für Gewässer  
am Beispiel des Rheinwassers  
Dissertation Universität Karlsruhe 1983
- /53/ Glemser, O.  
Über die Darstellung und katalytische Wirksamkeit  
von reinem  $\gamma$ -FeO(OH) und daraus gewonnenem  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
Ber. dt. chem. Ges., 71, 158-163 (1938)
- /54/ Glemser, O.  
Zur Darstellung von Goethit  
Ber. dt. chem. Ges., 70, 2117-2118 (1937)
- /55/ Wölfel, P.  
Zweckverband Landeswasserversorgung, Langenau  
persönliche Mitteilung

Herrn Prof. Dr. S.H. Eberle danke ich für die Themenstellung, die anregenden Diskussionen und die Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit, insbesondere bei der Lösung mathematischer Probleme.

Dem Kernforschungszentrum Karlsruhe danke ich für die finanzielle Unterstützung durch ein Doktorandenstipendium.