

Aus der Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig

Zur Ablagerung der industriellen Abprodukte

9. Mitteilung: Beitrag zur Deponie cyanidhaltiger Abprodukte

Von Joachim Tauchnitz, Ernst Goldberg, Wilfried Mahrla, Jürgen Rittig,
Ilias Kolowos, Karl-H. Siegmund, Rolf Schnabel und Horst Hennig

(Eingegangen am 24. Juni 1979)

Mit 19 Abbildungen und 16 Tabellen

1. Einleitung

Obwohl cyanidhaltige Abwässer, Schlämme und Salze durch verschiedene technische Verfahren entgiftet werden können (Jola 1974, Kuhn 1977), ist die Deponie solcher Stoffe oft unumgänglich.

Giftstoffe sind nur an besonders geeigneten Standorten abzulagern. Für solche Standorte müssen bestimmte hydrogeologische Bedingungen erfüllt sein (Gläßer, Riedel, Tauchnitz 1976). Sind die hydrogeologischen Anforderungen für eine Giftdeponie nicht erfüllt, macht sich oft eine zusätzliche Präparierung notwendig (Abdichtung), die zumeist sehr aufwendig ist. Wegen dieser hohen Anforderungen an einen solchen Standort und dem hohen ökonomischen Aufwand werden solche Deponiestandorte ausschließlich für die Ablagerung von Giftstoffen verwendet. Nach Tauchnitz u. a. (1979) führt das zur „reinen Schadstoffdeponie“. Die Auswirkungen solcher Deponien, auf denen cyanidhaltiger Gichtgasschlamm (Schewe 1969) und cyanidische Härtesalze lagern, wurden beschrieben (Birk 1973; Kastman 1977; Mercer 1978). Die CN^- -Ionen wandern durch bindige Lockergesteine und verunreinigen das Grundwasser.

Hinweise für Reaktionen der CN^- -Ionen mit den Eisenionen der Bodensubstrate zu $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ -Ionen (Birk 1973, Kastman 1977) und für die Bildung von Sorptionskomplexen mit Tonen (Kastman 1977) gibt es. Die Suche nach Alternativen zu reinen Schadstoffdeponie, die eine Langzeitschadstelle in der Natur ist, führt zur Untersuchung der vermischten Ablagerung von Schadstoffen und toxischen Abprodukten mit Kommunalmüll und anderen schadstoffarmen Abprodukten (Tauchnitz u. a. 1979; Schomaker 1976, 1978). Von Streng (1976) und Newton (1977) wurde cyanidhaltiges Material vermischt mit Kommunalmüll abgelagert und die Inhaltsstoffe der Auslaugung untersucht. Nach Newton (1977) wurden von dem mit Kommunalmüll vermischtem cyanidhaltigem Material innerhalb von 2 bis 3 Jahren $< 3\%$ der enthaltenen CN^- -Ionen ausgewaschen. Ludzack (1962) wies bei Versuchen mit Mischungen von CN^- -Ionen mit aktiviertem Klärschlamm einen $> 99\%$ igen Abbau für CN^- -Ionen nach. Mit den Versuchen von Ludzack (1962) und Newton (1977) wird die Bildung von SCN^- -Ionen und NH_3 bzw. anderen N-Verbindungen nachgewiesen. Gegenstand vorliegender Arbeit ist es, die Möglichkeit der Umsetzung von cyanidhaltigem Material mit verschiedenen Bodensubstraten, Abprodukten und Deponiematerialien mittels Freiland- und Laborversuchen nachzuweisen und zu untersuchen.

2. Charakteristik der verwendeten Bodenmaterialien

Von den nachstehenden Proben werden die Inhaltsstoffe quantitativ bestimmt, die für die chemischen Umsetzungen von Bedeutung sind. Das sind S^{+0} , S^{2-} , $\text{Fe}^{2+/3+}$ und

der *pH*-Wert. In Auswertung der Versuche werden die SCN^- - und die $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ -Ionenkonzentrationen sowie die End-*pH*-Werte der Reaktionsmischungen bestimmt. Die Probenahme wird im experimentellen Teil beschrieben.

Tab. 1 enthält die Angaben zu den untersuchten Inhaltsstoffen der Proben.

3. Ergebnisse der Versuche

3.1. Reaktionen mit Abprodukten

Verwendet werden ein Eisenhydroxidschlamm eines Wasserwerkes (Pr 3), ein Eisenoxidschlamm einer Pigmentproduktion (Pr 1) und eine Elektrofilterasche (Pr 2). Die Ergebnisse der Versuche sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

3.2. Reaktionen mit Bodenmaterialien einer Deponie

Zur Entnahme von Bodenproben wurde eine Deponie ausgewählt, deren Oberfläche gekennzeichnet ist durch Gasaustritte (Wasserdampf, CO_2 , CO , H_2S usw.). Die Deponie wurde als eine „reine Schadstoffdeponie“, die sich aufgrund der Standortbedingungen im anaeroben Bereich befindet (Tauchnitz u. a. 1979 a, b), beschrieben.

Durch die H_2S -Wanderung aus dem Inneren der Deponie zur Oberfläche bilden sich elementarer Schwefel (Tab. 1), Schwermetallsulfide, Ammonium-, Alkali- und Erdalkalisulfide, -polysulfide und Sulfate.

Ein solcher „aktivierter“ Boden scheint günstige Voraussetzungen für den CN^- -Umsatz zu besitzen.

Um einen Vergleich verschiedener Bodenproben von der Deponie bezüglich der Reaktion mit CN^- -Ionen zu haben, wurden Proben von Standorten ohne und mit Gasaustritt entnommen (Rißbildungen, Erhebung, Aufhellung des Bodens durch Salz- bzw. Schwefelbildung) (Abb. 1).

Die Proben Pr 8 bis Pr 11 wurden einem Standort entnommen, der nicht durch Gasaustritt und Schwefelbildung gekennzeichnet war. Es handelt sich um eine Schachtung mit folgenden Tiefenangaben (Pr 8: 0–5 cm, Pr 9: 10–20 cm, Pr 10: 45–50 cm, Pr 11: 50–55 cm). Die Proben Pr 12 bis Pr 14 entstammen einem Standort mit Schwefelbildung und H_2S -Austritt. Dieser Schachtung entsprechen folgende Tiefenangaben: Pr 12: 5–10 cm, Pr 13: 14–20 cm, Pr 14: 20–28 cm. Die Proben Pr 21 bis Pr 27 sind „aktiven“ Stellen der Deponieoberfläche (0–10 cm) (S-Bildung usw.) entnommen worden. Die Ergebnisse der Versuche sind den Tabellen 3 bis 7 zu entnehmen.

3.3. Umsetzungen der Cyanidionen mit natürlichen Lockergesteinen

Für die Batchversuche wurden auch Proben wie Auelehm (Pr 6), Gehängelehm (Pr 5) und Löß (Pr 4) verwendet, weil diese aufgrund ihrer *k*-Werte häufig als Dichtungsmaterialien für Deponien Anwendung finden. Es ist deshalb zu klären, wie das Reaktionsverhalten solcher Böden gegenüber toxischen Produkten und insbesondere CN^- -Ionen ist. In Tab. 8 sind die Ergebnisse aufgeführt.

3.4. Freilandversuche

3.4.1. Versuche auf einem Deponiegelände

Da die Batchversuche unter relativ idealisierten Bedingungen durchgeführt werden, sollte als Orientierungsversuch die Umsetzung von CN^- -Ionen unter Deponieverhältnissen beobachtet werden. Die ausgewählten Standorte können als „aktive Punkte“ der Deponie bezeichnet werden. Sie sind gekennzeichnet durch H_2S -Entwicklung, S-Ablagerungen und saure Reaktionen (H_2SO_4 -Bildung). Die Ergebnisse sind der Tab. 9 zu entnehmen. Die Bodenproben wurden mit Pr 31 und Pr 32 bezeichnet.

3.4.2. Versickerung von cyanidhaltigen Abwässern

In einem Gelände, dessen geologische und hydrogeologische Struktur im folgenden Abschnitt erklärt werden, sind cyanidionenhaltige Abwässer versickert worden. An diesem Beispiel wird im Zusammenhang mit den Ergebnissen von Birk (1973), Kastman (1977) und Schewe (1969) die Möglichkeit der Verunreinigung von Lockergesteinen und Grundwasser durch „reine“ Ablagerung (Versickerung) cyanidionenhaltiger Abprodukte gezeigt.

3.4.2.1. Geologisch-hydrogeologische Situation

Im Untersuchungsgebiet steht an der Oberfläche Auffülle wechselnder Mächtigkeit an ($0,5 \cdot \cdot 2,5$ m). Es handelt sich vorwiegend um künstlich umgelagerten Geschiebelehm, Lößlehm und Schmelzwassersande. Die Auffülle entspricht in bezug auf ihre bodenphysikalischen Eigenschaften weitgehend den darunter folgenden, natürlich „gewachsenen“ äquivalenten Lockergesteinen.

Lokal sind unter der Auffülle bis etwa $2 \cdot \cdot 3$ m unter Flur feinsandiger, z. T. toniger Lößlehm, gelegentlich auch feinkörnige Schmelzwassersande erhalten geblieben.

Auffülle, Lößlehm und Schmelzwassersande werden von $3 \cdot \cdot 4$ m vorwiegend stark sandig ausgebildetem Geschiebelehm und -mergel unterlagert. Der Geschiebemergel weist partienweise, aber nicht horizontbeständige höhere Ton- und Schluffgehalte auf. Die in der Tabelle 10 dargestellte Kornverteilung ist charakteristisch für den Geschiebemergel im Untersuchungsgebiet.

Tabelle 10. Kornverteilung einer ausgewählten Geschiebemergelprobe

Gewichtsprozent der Probe	Korndurchmesser [mm]	Kornfraktion
43,3	< 0,063	Schluff und Ton
48,0	0,063— 0,63	Fein- und Mittelsand
5,6	0,63 — 2,0	Grobsand
3,1	2,0 —15,0	Fein- und Mittelkies

Daraus wird ein mittlerer k -Wert in der Größenordnung von $1 \cdot 10^{-7}$ m/s, für stärker tonige Partien von $1 \cdot 10^{-10}$ m/s abgeschätzt (Abb. 2 und 3). Der natürliche Wassergehalt beträgt nach bodenphysikalischen Untersuchungen im Geschiebelehm durchschnittlich $15,2 \cdot \cdot 15,7$ %, im Geschiebemergel durchschnittlich $13,1 \cdot \cdot 14,5$ %.

In Abhängigkeit von den meteorologischen Faktoren sammelt sich an der Grenzfläche Auffülle zu Lößlehm und Schmelzwassersand zu Geschiebelehm oder auch innerhalb des Geschiebelehms in stärker sandigen Partien oberes, nicht zusammenhängendes Grundwasser (Schichtwasser).

Das Liegende der Grundmoräne besteht aus grundwasserfreien Schmelzwassersanden. Sie sind teilweise stark kiesig bzw. als Kiese ausgebildet. Die Durchlässigkeit für Wasser wurde nach Beyer mit $k = 2,2 \cdot 10^{-5} \cdot \cdot 8,6 \cdot 10^{-4}$ m/s bestimmt. Die Schmelzwassersande liegen i. a. ohne sichtbare Grenze auf Flußschottern. Lediglich im Südteil des Untersuchungsgebietes ist die Basisfläche durch Zwischenschaltung eines 2 m mächtigen, stark sandigen Geschiebemergelreliktes markiert.

Die Flußschotter führen Grundwasser. Die Grundwasseroberfläche liegt etwa bei 9,5 m unter Flur. Das Grundwasser fließt generell in westliche Richtung. Nach Beyer (1967) und Wiederhold (1965) wurde ein mittlerer k -Wert von $8 \cdot 10^{-4}$ m/s ermittelt. Einen Überblick über die Lagerungsverhältnisse vermitteln die Abb. 4 und 5.

3.4.2.2. Ergebnisse

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind den Abb. 2, 3 und 6 entnehmbar und sollen ohne Berücksichtigung des Zeitfaktors diskutiert werden.

Bemerkenswert ist, daß die Cyanidionen („freie Cyanidionen“) durch bindige Lockergesteine wandern und vor allem auch lange Zeit in erhöhten Konzentrationen nachweisbar sind, das heißt sehr langsam mit dem entstehenden Material reagieren. Im vorliegenden Fall handelt es sich um Geschiebelehm und -mergel. Beide werden als Dichtungsmaterialien für Deponien, auch für „reine Schadstoffdeponien“ verwendet. Die grafischen Darstellungen zeigen den Zusammenhang zwischen k -Wert und Kontamination (Abb. 2, 3).

In Abb. 6 wird die Verunreinigung des oberen Grundwassers aufgezeigt. Mit Hilfe der niedergebrachten Grundwasserbeobachtungs- bzw. Probebohrungen konnten die chemischen Isolinien der CN^- -Ionenkontamination ermittelt werden.

4. Diskussion der Ergebnisse

Die in den Tabellen 2 bis 9 angeführten Konzentrationsänderungen für die CN^- -, $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ - und SCN^- -Ionen werden als val-% in den Abb. 7 bis 11 grafisch dargestellt.

Aus den Abb. 7 bis 11 läßt sich bezüglich der Abnahme der Cyanidionenkonzentration folgende Reihe aufstellen:

Pr 21 \approx Pr 27 > Pr 22 \approx Pr 23 > Pr 26 > Pr 13 > Pr 12 > Pr 25 > Pr. 24
> Pr 3 > Pr 1 > Pr 2 > Pr 9 > Pr 11 > Pr 14 > Pr 8 > Pr 6 > Pr 4 > Pr 5.

Diese Reihe zeigt, daß die Böden, bei denen die SCN^- -Bildung dominiert, den schnellsten CN^- -Umsatz zeigen (bis Bodenprobe 26). Bei einem Angebot von > 2,4 % elementarem Schwefel und in Gegenwart von Sulfidionen im Boden ist nach 32 Tagen Reaktionszeit ein > 99%iger Umsatz der CN^- -Ionen nachweisbar. In den Proben Pr 13 und Pr 12 verlaufen die SCN^- - und $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ -Bildung gleichberechtigt.

Ab den Proben Pr 25 und Pr 24 dominiert die $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ -Bildung. Die $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ -Bildung nimmt sowohl bezüglich der Geschwindigkeit als auch bezüglich der quantitativen Umsetzung von den Proben Pr 3 und Pr 1 über Pr 2 zu den bindigen Lockergesteinen hin ab. Im Gegensatz zu den o. g. Reaktionsumsätzen ist nach 32 Tagen eine maximale CN^- -Ionenabnahme von 95 val-%, im allgemeinen eine Abnahme < 90 val-% nachweisbar. Bei den bindigen Lockergesteinen erreicht die CN^- -Ionenabnahme nur Werte bis 20 val-%. Verallgemeinernd kann folgende Abstufung der Reaktivität gezeigt werden:

Material einer Kommunal Mülldeponie (durch Gasaustritte aktiviert) > Eisenoxid- bzw. -hydroxidschlämme > Braunkohlenelektrofilterasche > Deponiematerial (ohne Gasaustritte) > bindige Lockergesteine.

In bindigen Lockergesteinen, insbesondere Löß, Gehängelehm und Auelehm, ist der Cyanidionenumsatz äußerst gering.

Da solches Material oft als Dichtung für Deponien, auch Schadstoffdeponien, Verwendung finden, besitzt diese Erkenntnis besondere Bedeutung.

Ein Austritt von CN^- -Ionen aus dem Deponiekörper auf die Deponiesohle und ein Eindringen in diese, führt zu langer Aufenthaltsdauer im Untergrund. Boden und Grundwasser können langfristig verseucht werden.

Sowohl die Batchversuche mit dem Löß, Aue- und Gehängelehm als auch die Verunreinigungen (Abb. 2, 3, 8) im Geschiebemergel und -lehm deuten auf einen solchen Sachverhalt hin. CN^- -Ionen sind über viele Jahre im Untergrund mineralischer Böden beständig (siehe auch: Schewe 1969; Birk 1973; Kastman 1977).

4.1. Betrachtung ausgewählter chemischer Gleichgewichte

4.1.1. Hexacyanoferratbildung ($\text{Fe}^{2+/3+}/\text{CN}^-$)

Im folgenden soll versucht werden, bezüglich der Lage des Gleichgewichts



mit der Bruttostabilitätskonstante

$$\beta = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{(6-n)}}{[\text{Fe}^{n+}] \cdot [\text{CN}^-]^6} \quad (2)$$

in Abhängigkeit von der Totalkonzentration C_{CN^-} zu quantitativen Aussagen zu gelangen.

Hierbei ist zunächst zu berücksichtigen, daß die tatsächlichen Gleichgewichtskonzentrationen nicht mit den Massenwirkungskonzentrationen identisch sind, wenn die beteiligten Species in Nebenreaktionen verwickelt sind.

Üblicherweise wird dies in der Komplexchemie durch Einführung von konditionellen Stabilitätskonstanten β' und Nebenreaktionskoeffizienten α berücksichtigt, wobei folgende Zusammenhänge bestehen (Ringbom 1963):

$$\beta' = \frac{[\text{ML}']}{[\text{M}'] \cdot [\text{L}']} \quad (3)$$

$$\beta = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}] \cdot [\text{L}]} \quad (4)$$

$$\alpha_{\text{M}} = \frac{[\text{M}']}{[\text{M}]} \quad (5)$$

$$\alpha_{\text{L}} = \frac{[\text{L}']}{[\text{L}]} \quad (6)$$

$$\alpha_{\text{ML}} = \frac{[\text{ML}']}{[\text{ML}]} \quad (7)$$

$$\beta = \frac{[\text{ML}'] \alpha_{\text{M}} \alpha_{\text{L}}}{[\text{M}'] \cdot [\text{L}'] \alpha_{\text{ML}}} \quad (8)$$

Die α -Koeffizienten lassen sich im Falle von Protolyse- bzw. Hydrolysereaktionen aus den sog. Aciditäts- bzw. Basizitätsfunktionen berechnen:

$$\alpha_{\text{L}(\text{H})} = \frac{\text{H}_n\text{L} + \text{H}_{n-1}\text{L} + \dots + \text{L}}{\text{L}} = 1 + \sum_{n=1}^{\text{N}} \frac{[\text{H}]^n}{K_n^{\text{H}}} \quad (9)$$

$$\alpha_{\text{M}(\text{OH})} = \frac{\text{M}(\text{OH})_n + \text{M}(\text{OH})_{n-1} + \dots + \text{M}}{\text{M}} = 1 + \sum_{n=1}^{\text{N}} \frac{K_w^n}{K_n^{\text{OH}} [\text{H}]^n} \quad (10)$$

wobei

$$K_n^{\text{H}} = \frac{[\text{H}]^n \cdot [\text{L}]}{[\text{H}_n\text{L}]}, \quad K_n^{\text{OH}} = \frac{[\text{M}] \cdot [\text{OH}]^n}{[\text{M}(\text{OH})_n]} \quad (11)$$

$$(12)$$

die Aciditäts- bzw. Basizitätskonstanten sämtlicher in Lösung befindlicher Nebenreaktionsprodukte von L bzw. M bedeuten. K_w ist das Ionenprodukt des Wassers.

$$K_w = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad (13)$$

In vorliegendem Fall sind folgende Nebenreaktionen zu berücksichtigen:

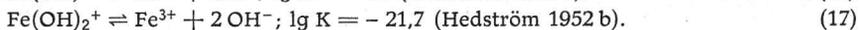
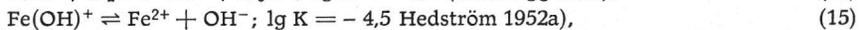
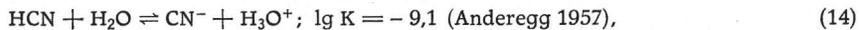


Abb. 12 und Tab. 11, in denen die Funktionen

$$\alpha_{\text{CN}^-(\text{H})} = 1 + 10^{(9,1 - \text{pH})}, \quad (18)$$

$$\alpha_{\text{Fe}^{2+}(\text{OH})} = 1 + 10^{(\text{pH} + 4,5 - 14)}, \quad (19)$$

$$\alpha_{\text{Fe}^{3+}(\text{OH})} = 1 + 10^{(\text{pH} + 11 - 14)} + 10^{(\text{pH} + 21,7 - 28)}, \quad (20)$$

$$\beta' \text{Fe(CN)}_6^{4-} = \frac{\beta \text{Fe(CN)}_6^{4-}}{\alpha_{\text{Fe}^{2+}(\text{OH})} \cdot \alpha^6 \text{CN}(\text{H})} \quad (21)$$

$$\beta' \text{Fe(CN)}_6^{3-} = \frac{\beta \text{Fe(CN)}_6^{3-}}{\alpha_{\text{Fe}^{3+}(\text{OH})} \cdot \alpha^6 \text{CN}(\text{H})} \quad (22)$$

dargestellt sind, vermitteln einen Eindruck von der relativen Stabilität der Hexacyanoferratekomplexe in Abhängigkeit vom pH-Wert, wenn man mit den ebenfalls eingezeichneten Werten für

$$\lg \beta \text{Fe(CN)}_6^{4-} = 24 \quad (\text{Stephenson und Morrison 1956}) \quad (23)$$

und

$$\lg \beta \text{Fe(CN)}_6^{3-} = 31 \quad (\text{Stephenson und Morrison 1956}) \quad (24)$$

vergleicht.

Fe^{3+} ist wie alle Metallionen der Oxydationsstufe ≥ 3 grundsätzlich zur Bildung von mehrkernigen OH-Komplexen befähigt, von denen zumindest die Species $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ mit $\lg K^{\text{OH}} = -25,0$ als experimentell gesichert gelten darf (Hedström 1952 b). Dies wurde jedoch bei der Berechnung der Basizitätsfunktion wegen des vernachlässigbaren Einflusses nicht berücksichtigt.

Um zahlenmäßige Angaben für die Bildungsrate

$$\gamma = \frac{6 [\text{Fe(CN)}_6^{(6-n)-}]}{C_{\text{CN}}} \quad (25)$$

zu erhalten, wird

$$\beta' = \frac{[\text{Fe(CN)}_6^{(6-n)-}]}{[\text{Fe}^{n+}] [\text{CN}^-]^6} \quad (26)$$

in gleicher Weise transformiert. Durch Substitution mit Gl. (25) sowie

$$C_{\text{CN}} = [\text{CN}^-] + 6 [\text{Fe(CN)}_6^{(6-n)-}] \quad (27)$$

erhält man

$$[\text{Fe}^{n+}] C_{\text{CN}}^5 \gamma^5 \beta' = \frac{[6 \text{Fe(CN)}_6^{(6-n)-}]^6}{[\text{CN}^-]^6} = \left(\frac{\gamma}{1-\gamma} \right)^6 \quad (28)$$

Einsetzen von (21) und (22) sowie weitere Umformung und Radizierung führt zu:

$$\frac{6^{1/6} (1-\gamma)}{\gamma^{1/6}} = \frac{\alpha_{\text{Fe}^{n+}(\text{OH})} \alpha \text{CN}(\text{H})}{[\text{Fe}^{n+}]^{1/6} C_{\text{CN}}^{5/6} \beta^{1/6}} \quad (29)$$

Zur Lösung dieser Gleichung ist man gezwungen, für die verfügbaren Fe-Konzentrationen bestimmte Annahmen zu machen. Dabei ist davon auszugehen, daß grundsätzlich eine dem Löslichkeitsprodukt entsprechende Größe nicht überschritten werden kann,

$$K_L = [\text{Fe}^{n+}] [\text{OH}^-]^n = [\text{Fe}^{n+}] \frac{[\text{H}^+]^n}{K_w^n} \quad \text{bzw.} \quad (30)$$

$$K'_L = [\text{Fe}^{n+}] [\text{OH}^-]^n = [\text{Fe}^{n+}] \frac{[\text{H}^+]^n}{K_w^n} \quad (31)$$

wobei

$$K'_L = K_L \cdot \alpha_{\text{Fe}(\text{OH})} \quad (32)$$

ist. Damit erhält man aus (29)

$$\frac{6^{1/6} (1-\gamma)}{\gamma^{1/6}} = \frac{K_w^{n/6} \cdot \alpha_{\text{CN}(\text{H})}}{K_L^{1/6} [\text{H}^+]^{n/6} C_{\text{CN}}^{5/6} \beta^{1/6}} \quad (33)$$

Im Falle von $[\text{Fe(CN)}_6]^{4-}$ würde die durchgängige Anwendung von (33) zu un-

realistischen Ergebnissen führen, da im sauren Bereich so hohe Fe-Konzentrationen, wie sie dem Löslichkeitsprodukt von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ entsprechen, praktisch nicht auftreten können. Daher wurde $[\text{Fe}^{2+}]$ auf 0,02 m limitiert, d. h., bei $\text{pH} \geq 7,8$ wurde (33) verwendet, während die Kurvenzüge für $\text{pH} \leq 7,2$ der (29) entsprechen.

Dagegen konnte für die Bildungsraten von $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ im untersuchten pH-Bereich ausschließlich mit (33) gearbeitet werden.

Für die Löslichkeitsprodukte wurden folgende Werte verwendet:

	lg K_L
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	- 15,1 (Feitknecht, Schindler 1963)
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	- 38,7 (Biedermann, Schindler 1957)

Die Auflösung der in (29) und (33) links stehenden Ausdrücke nach γ erfolgte auf graphischem Wege. Die Ergebnisse sind in Tab. 12 und den Abb. 13 und 14 dargestellt.

Die getroffenen Voraussetzungen sind nur dann gültig, wenn in den Bodenproben ausreichende Fe-Mengen vorhanden sind, so daß sich durch Auflösung von $\text{Fe}(\text{OH})_n$ die angenommenen Gleichgewichtskonzentrationen auch tatsächlich einstellen können.

Des weiteren sind die angestellten Betrachtungen insofern als idealisiert anzusehen, als das Eisen in den Böden sicher nicht als definiertes Hydroxid vorliegt, sondern in Form unterschiedlich dehydratisierter Species. Darüber hinaus sind noch unterschiedliche Modifikationen möglich. Unter den realen Bedingungen ist noch mit wesentlich kleineren Löslichkeitsprodukten zu rechnen.

Aus den gezeigten Ergebnissen ist folgendes zu ersehen:

1. Die Maxima der Hexacyanoferratbildung liegen bei $\text{pH} = 9,6$ für Fe^{2+} und bei $\text{pH} = 9,2$ für Fe^{3+} .
2. Der $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Komplex ist auch in stark alkalischer Lösung noch ziemlich stabil, während bei $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ein relativ schmaler pH-Bereich hoher Bildungsraten existiert.
3. Auch im pH-Optimum ist die $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Bildung deutlich niedriger.
4. Die Anfangskonzentration an Cyanid hat sehr starken Einfluß auf die Bildungsraten, was sich besonders im Falle von $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ wegen der ohnehin niedrigeren relativen Stabilität besonders ungünstig auswirkt. Bei gleichen Cyanidmengen ist der Umsatz um so vollständiger, je konzentrierter das Cyanid ausgebracht wird. Voraussetzung dafür ist, daß genügend Fe vorhanden ist. Mit zunehmender Verdünnung unterliegt einmal gebildetes Hexacyanoferrat einer starken Rückreaktion.

Grundsätzlich sind Gleichgewichte mit einem potentiellen Konzentrationseinfluß hinsichtlich der Abhängigkeit des Dissoziationsgrades von der Verdünnung besonders ungünstig.

Die Tatsache, daß in $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Lösungen beträchtliche Mengen an freiem Cyanid vorliegen, dürfte wahrscheinlich dafür verantwortlich sein, daß bei einigen Batchversuchen eine Abnahme der Hexacyanoferrat-Konzentration zu verzeichnen ist. Durch thermodynamisch begünstigte, aber kinetisch gehemmte Reaktionen werden dem System CN^- -Ionen entzogen, und damit wird das Gleichgewicht verschoben (z. B.: Oxydation zu Cyanat).

Über die Verhältnisse hinsichtlich der Beteiligung von Species verschiedener Oxidationsstufen kann man eine Vorstellung gewinnen, wenn von den Potentialen der folgenden Elektronenübergänge ausgegangen wird.

	E ₀ [V]	E [V]				
		pH 7	pH 9	pH 11	pH 13	
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e\ominus$	+ 0,36					(34)
$\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + e\ominus$	+ 0,77	- 0,21*	- 0,33*	- 0,45*	- 0,56*	(35)
$6 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2 + 4 \text{H}_3\text{O}^+ + 4 e\ominus$	+ 1,23	+ 0,82	+ 0,70	+ 0,58	+ 0,46	(36)

Die mit * bezeichneten Werte berücksichtigen die durch die Löslichkeitsprodukte der Hydroxide bedingten Fe-Konzentrationen gemäß:

$$E = 0,77 + 0,059 \lg \frac{K_L \text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot [\text{H}^+]}{K_L \text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot K_W} \quad (37)$$

Damit gelangt man für die Potentialdifferenzen einiger interessierender Redox-Gleichgewichte zu folgenden Ergebnissen:

	E ₀ [V]	ΔE [V]				
		pH 7	pH 9	pH 11	pH 13	
$\text{O}_2 + 4 \text{Fe}^{2+} + 4 \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons 4 \text{Fe}^{3+} + 6 \text{H}_2\text{O}$	- 0,46	- 1,03*	- 1,03*	- 1,03*	- 1,03	(38)
$\text{O}_2 + 4 \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + 4 \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons 4 \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + 6 \text{H}_2\text{O}$	- 0,87	- 0,46	- 0,34	- 0,22	- 0,20	(39)
$\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	- 0,41	+ 0,57*	+ 0,69*	+ 0,81*	+ 0,92*	(40)

Aus der bekannten Beziehung:

$$\lg K = - \frac{n \Delta E_0}{0,059} \quad (41)$$

werden für die Gleichgewichtskonstanten dieser Reaktionen folgende Werte erhalten:

$$\begin{aligned} \lg K_{38} &= 31,2 & \lg K_{38}^* &= 69,8 \\ \lg K_{39} &= 59,0 \\ \lg K_{40} &= 6,95 \end{aligned}$$

K_{38}^* entspricht formal der Reaktion



weshalb keine pH-Abhängigkeit der Potentialdifferenzen auftritt.

Es ist also festzustellen, daß die $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ -Bildung sehr stark bevorzugt ist, so daß mit einer Bildung von $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ mit der höheren konditionellen Stabilität allenfalls unter anaeroben Bedingungen zu rechnen ist. Bei Aufhebung des reduzierenden Milieus wird $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ sofort oxydiert mit nachfolgender teilweiser Dissoziation.

Insgesamt ist somit für unsere Untersuchungen zur Deponie von CN^- -haltigen Materialien die Bilanz für eine CN^- -Entgiftung mittels Eisen allein als nicht sehr vorteilhaft einzuschätzen.

4.1.2. Hexacyanoferratbildung ($\text{Fe}^{2+/3+} / \text{CN}^- / \text{S}^{2-} / \text{S}$)

Günstiger sind die Verhältnisse bei Anwesenheit von H_2S bzw. Sulfid. Der Wert des Löslichkeitsproduktes

$$\lg K_L \text{FeS} = - 17,3 \text{ (Czamanske 1959)}$$

sowie die Lage der Aciditätsfunktion

$$\alpha \text{S} (\text{H})$$

die mit Hilfe der Aciditätskonstanten $\lg K_1 = - 6,9$; $\lg K_2 = - 12,6$ (Konopik, Leberl 1949) berechnet wurde, bewirken zwar, daß Sulfid gegenüber Hydroxid einen etwas ungünstigeren Einfluß auf die relative Stabilität des $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ besitzt. Die in Tab. 13 und Abb. 15 dargestellten Bildungsraten, welche mit Hilfe der Funktion

$$\frac{6^{1/6} (1 - \gamma)}{\gamma^{1/6}} = \frac{\alpha_{\text{CN(H)}} \cdot [\text{S}^{2-}]^{1/6}}{K_L^{1/6} \cdot C_{\text{CN}}^{5/6} \cdot \beta^{1/6} \cdot \alpha_{\text{S(II)}}^{1/6}} \quad (44)$$

für $[\text{S}^{2-}] = 0,1 \text{ m}$ berechnet wurden, zeigen das. Aber die Bildung des instabileren $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ist hier stark zurückgedrängt, wie ein Vergleich der folgenden Potentiale mit den oben angegebenen zeigt.

	E [V]				
	E_0 [V]	pH 7	pH 9	pH 11	pH 13
$\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + e\theta$	+ 0,77	+ 0,34*	+ 0,12*	- 0,12*	- 0,39*
$\text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{S} + 2 e\theta$	- 0,51	- 0,31*	- 0,37*	- 0,43*	- 0,47*
$\text{S} + 2 \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{S}^{2-} + 2 \text{Fe}^{3+}$	+ 1,28	+ 0,65*	+ 0,50*	+ 0,32*	+ 0,09*
$\text{S} + 2 \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \rightleftharpoons \text{S}^{2-} + 2 \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	+ 0,87	+ 0,67*	+ 0,73*	+ 0,79*	+ 0,83*
$\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	- 0,41	+ 0,04*	+ 0,26*	+ 0,49*	+ 0,76*

* für $[\text{S}^{2-}] = 0,1 \text{ m}$ sowie unter Berücksichtigung von $\alpha_{\text{S(II)}}$; $K_L \text{FeS}$; $K_L \text{Fe}(\text{OH})_3$.

4.1.3. Thiocyanat und Cyanatbildung

Vor allem aber ist aufgrund des Redoxvorganges (46) gleichzeitig immer elementarer Schwefel anwesend, so daß hier die Reaktion zu Thiocyanat



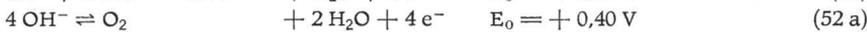
große Bedeutung gewinnt. Sie verläuft offenbar weitgehend vollständig und irreversibel und erfahrungsgemäß trotz des heterogenen Charakters auch relativ schnell. Noch besser verläuft natürlich die Umsetzung in homogener Phase, d. h., wenn der Schwefel als Polysulfid vorliegt.

Quantitative Betrachtungen müssen vorläufig unterbleiben, da das Potential des Elektrodenvorganges



über welches in Verbindung mit (46) die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (50) berechnet werden könnte, nicht zugänglich ist.

Für die analogen Reaktionen



läßt sich nach (41) $\lg K_{53} = 93$ errechnen.

Des öfteren wird der extrem irreversible Charakter der letzteren Reaktion erwähnt (z. B. von Kuhn und Briddle 1977), was schon darauf hinweist, daß die Oxidation mit Sauerstoff (und sicher auch mit Schwefel) thermodynamisch außerordentlich begünstigt ist.

4.2. Betrachtung ausgewählter Konkurrenzreaktionen

In unserer Diskussion blieb unberücksichtigt, daß bei Betrachtung der Bilanz



ein Fehlbetrag auftritt. Dieser möge als

$$\Delta = [\text{CN}^-]_0 - ([\text{CN}^-]_t + [\text{SCN}^-] + 6 [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}])$$

bezeichnet werden.

$[\text{CN}^-]_0$: eingesetzte CN^- -Menge zur Zeit $t = 0$.

$[\text{CN}^-]_t$: nachgewiesene CN^- -Menge zur Zeit t .

Δ wurde für jede Bodenprobe in Abhängigkeit von der Zeit für $[\text{CN}^-]_0 = 30,45 \text{ m}$

val/15 g Boden graphisch dargestellt (Abb. 16, 17, 18). Als Ursachen für diese Differenz Δ kommen die folgenden in Frage:

- Tabelle 1 zeigt für verschiedene Bodensubstrate $pH < 7$ an. Eine HCN-Gasentwicklung und somit ein „Verlust“ kann durch den sauren Charakter der Böden verursacht werden.
- In vorliegender Arbeit werden als Reaktionsprodukte nur SCN^- - und $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ -Ionen untersucht. Andere Reaktionsprodukte (Formiate, Cyanate, Oxalate, Sorbate) sowohl der Cyanid- als auch der SCN^- - bzw. $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ -Ionen sind möglich und wurden nicht berücksichtigt.
- Mikrobiologische Umsetzungen können die CN^- - und SCN^- -Ionenkonzentrationen vermindern.

4.2.1. Zusammenhang zwischen HCN-Entwicklung und pH-Werten

In Abb. 19 sind die entwickelten HCN-Mengen (aus Tab. 14) gegen die gemessenen pH-Werte (Tab. 14) der Reaktionsmischung aufgetragen.

Zum Vergleich mit der theoretisch zu erwartenden pH-Abhängigkeit der HCN-Bildung ist die Funktion

$$100 (1 - \alpha_D) = \frac{100}{1 + 10(pH - pK_s)} \quad (54)$$

eingezeichnet, welche aus der Gleichgewichtsbedingung

$$K_s = \frac{[H_3O^+] \cdot [CN^-]}{[HCN]} \quad (55)$$

der Reaktion



abgeleitet wurde. Mit Hilfe Substitution durch die Gesamtkonzentration

$$C_0 = [CN^-] + [HCN] \quad (57)$$

folgt aus (55)

$$K_s = \frac{[H_3O^+] \cdot (C_0 - [HCN])}{[HCN]} \quad (58)$$

Aus dem Dissoziationsgrad

$$\alpha_D = \frac{[CN^-]}{C_0} \quad (59)$$

ergibt sich mit Hilfe von (57) die Bildungsrate für HCN

$$1 - \alpha_D = \frac{[HCN]}{C_0} \quad (60)$$

Einführung von (60) in (58) führt zu

$$K_s = \frac{[H_3O^+] \left(\frac{[HCN]}{1 - \alpha_D} - [HCN] \right)}{[HCN]} \quad (61)$$

woraus durch Umformung sowie Umrechnung in val-% die Beziehung (54) erhalten wird.

Für die Berechnung der Gleichgewichtskurve wurde der von Anderegg (1957) ermittelte Wert von $pK_s = 9,14$ (in 0,1 N $NaNO_3$ und bei $20^\circ C$) angenommen.

Bei einem Vergleich der praktischen Ergebnisse mit der theoretischen Kurve ist zu bedenken, daß die berechneten HCN-Werte Gleichgewichtskonzentrationen in wäßrigen Lösungen darstellen (Tab. 15).

Dem Gleichgewicht ist aber ein Verteilungsgleichgewicht



nachgeschaltet.

Da es sich bei der Versuchsanordnung nicht um ein abgeschlossenes System handelt, wird das Gleichgewicht (62) ständig gestört (besonders bei intensiver Belüftung) und somit auch das Gleichgewicht (56) verschoben. So wird verständlich, daß die gemessenen HCN-Werte im allgemeinen höher sind als die berechneten. Andererseits besteht die Möglichkeit, daß durch Konkurrenzreaktionen die CN^- -Konzentration verringert oder entstandenes HCN rasch gebunden wird und somit die HCN-Entwicklung besonders bei sehr reaktiven Böden wesentlich niedriger als erwartet sein kann. Des weiteren kann die Aciditätskonstante infolge Ionenstärke-Effekten beträchtlich von dem angegebenen Wert abweichen, wodurch die Gleichgewichtskurve nach links verschoben wird.

Tabelle 15. Wertetabelle für die Gleichgewichtskurve

pH	100 (1- α_D) (val-% HCN)	pH	100 (1- α_D) (val-% HCN)
13	0,014	9,0	58,0
12	0,14	8,5	81,4
11,5	0,44	8	93,2
11	1,36	7,5	97,8
10,5	4,18	7,0	99,28
10	12,1	6,5	99,77
9,5	30,4	6,0	99,93
		5,0	99,993

Bei der Versuchsdurchführung nimmt bei $\text{pH} \geq 11,5$ die HCN-Gasentwicklung stark ab (auf 2,1 val-%) und ist vergleichbar mit der Größenordnung einer wäßrigen KCN-Lösung unter gleichen Bedingungen (Abb. 19).

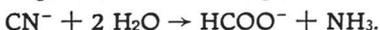
Die o. g. Störung des Gleichgewichts ist durch die Technologie einer „gemischten Schadstoffdeponie“ (Tauchnitz u. a., in Vorbereitung) nicht vorhanden. Die HCN-Emission ist vernachlässigbar gering bzw. nicht nachweisbar.

Ludzack (1962) stellte bei seinen Versuchen mit aktivierten Schlämmen eine HCN-Entwicklung ab 60 mg/l CN^- fest. Newton (1977) wies nach, daß die HCN-Gaskonzentration auf den Oberflächen seiner Versuchsdeponien $< 1 \text{ mg/m}^3$ ist.

Beide Autoren (Ludzack 1962, Newton 1977) geben leider nicht die für diese Angaben notwendigen pH-Werte der Bodenmaterialien an; diesen Werten kommt somit keine praktische Bedeutung zu.

4.2.2. Andere Umsetzungen

Werden die Ergebnisse der „HCN-Entgasung“ (Abb. 15, Tab. 14) mit den Δ -Werten (Abb. 12–14, Tab. 2 bis 8) verglichen, so ergibt sich: $\Delta > c\text{HCN}$. Dieses Ergebnis weist, wie bereits oben erwähnt, auf weitere Reaktionen hin. Zum Beispiel können Cyanide nach folgender Reaktion umgewandelt werden:



Ludzack (1962) und Newton (1977) haben bei der Reaktion der CN^- -Ionen mit aktiviertem Schlamm bzw. bei Mischungen von CN^- -Ionen mit Kommunalmüll im Schlamm bzw. in der Müllauslaugung höhere Mengen von N-Verbindungen, insbesondere NH_3 , im Vergleich zum mit Cyanidionen unbelasteten Schlamm bzw. Kommunalmüll, nachgewiesen. Weiterhin werden diese auch durch Luftsauerstoff oxydiert.

Eine gaschromatographische Analyse zum Nachweis von HCOOH blieb erfolglos, was nicht die Reaktion zur Ameisensäure ausschließt, da diese ebenfalls durch verschiedenste Reaktionen dem Nachweis entzogen werden kann.

Unter den alkalischen Bedingungen der Versuche können die CN^- -Ionen Reaktionen mit Aldehyden bzw. Aldosen, die in den Proben, insbesondere den Deponiematerialien, enthalten sind, eingehen (Raef u. a. 1975).

4.3. Biochemischer Umsatz

Neben Enzymreaktionen mit den CN^- -Ionen (Rhodanase-Aktivität, Tabatabai 1976, 1978) können in Böden auch mikrobielle Umwandlungsprozesse stattfinden (Raef u. a. 1975).

Im aktivierten Schlamm werden CN^- - und SCN^- -Ionen mikrobiell abgebaut (Ludzack 1962, Katayama 1978). Nach 2 bis 3 Wochen Akklimatisationszeit beträgt der Cyanid- > 99 % und der SCN^- -Abbau 96–98 %. Nach Ludzack (1962) ist der CN^- -Abbau weniger effektiv bei einer CN^- -Zugabe von > 60 mg/l. Ebenso werden auch andere Folgeprodukte wie OCN^- und HCOO^- mikrobiell umgesetzt. Auf diese Art und Weise werden alle o. g. Ionen einem Nachweis teilweise oder auch vollständig entzogen.

5. Schlußfolgerung

Wenn die Ablagerung von cyanidhaltigem Material unumgänglich ist, sollte eine Ablagerung grundsätzlich auf gemischten Schadstoffdeponien erfolgen. Eine Ablagerung auf einem solchen Standort gibt die Gewähr, daß die CN^- -Ionen im Deponiekörper zu weniger toxischen Substanzen umgesetzt werden (SCN^- -Ionen etc.).

Selbst auf Deponiestandorten, die vom Untergrund her für die Ablagerung von Schadstoffen geeignet sind, aber nicht den Anforderungen einer gemischten Schadstoffdeponie entsprechen (geringmächtiger Kommunalmülldeponiekörper, „ausschließliche“ Ablagerungen von Bauschutt, Bodenaushub usw.), dürfen keine CN^- -haltigen Materialien abgelagert werden. Wie vorliegende Ergebnisse zeigen, sind in Lockergesteinen die CN^- -Ionen lange Zeit beständig und wandern in das Grundwasser. Aus der Diskussion der Hexacyanoferratbildungsgleichgewichte (Abschnitt 4.1.) folgt, daß eine Ablagerung von cyanidhaltigem und $\text{Fe}^{3+/2+}$ -ionenhaltigem Material nicht dem Prinzip einer gemischten Schadstoffdeponie entspricht. Die CN^- -Ionen können durch Konkurrenzreaktionen wieder freigesetzt werden.

Als positiv ist der Umstand der Hexacyanoferratdissoziation insofern einzuschätzen, da CN^- -Ionen „dosiert“ in einer gemischten Schadstoffdeponie an den Deponiekörper abgegeben werden. Dadurch kann die Konzentration an „freien“ CN^- -Ionen verringert werden, die mikrobiologischen Prozesse in einem solchen Deponiekörper werden nicht gestört, und evtl. auftretende kapazitive Komplikationen der Umsetzungsreaktionen der CN^- -Ionen zu SCN^- , OCN^- usw. werden verhindert. Eisenionenhaltige Substrate können somit als Regulatoren im Deponiekörper, aber nicht als Entgifter wirksam werden.

Welche Bedingungen sind einzuhalten, damit eine umweltfreundliche Ablagerung erfolgen kann?

1. Es hat eine vermischte Ablagerung des cyanidionenhaltigen Materials mit reaktiven Substraten zu erfolgen. Als reaktive Substrate sind solche zu betrachten, die mit den CN^- -Ionen irreversibel reagieren zu: SCN^- , OCN^- , NH_3 , HCOO^- usw. Solche Substrate können sein: Kommunalmüll, Braunkohlenaschen, Klärschlamm, andere schwefelhaltige Materialien; oxidierend wirkende Stoffe usw.

Vor der Ablagerung ist die Reaktions- bzw. Umsetzungskapazität solcher Substrate zu bestimmen, damit diese bei der vermischten Ablagerung nicht überschritten wird.

2. Während der vermischten Ablagerung und danach darf HCN-Gas nur in solchen Mengen freigesetzt werden, die kleiner als die MAK- und die MIK-Werte sind (TGL 22310/01; GBl I/73 Nr. 18 [1973]; $MAK_K = 5 \text{ mg/m}^3$, $MAK_D = 5 \text{ mg/m}^3$; $MIK_K = 0,015 \text{ mg/m}^3$, $MIK_D = 0,005 \text{ mg/m}^3$). Erreicht werden kann das, wenn der pH-Wert des Materials, mit dem die CN^- -ionenhaltigen Stoffe vermischt abgelagert werden, nicht kleiner ist als der des CN^- -ionenhaltigen Materials. Ist $pH_{CN^- \text{-Material}} > pH_{\text{Substrat}}$, dann muß letzteres vor CN^- -Ionenaufnahme alkalisiert (mit $Ca(OH)_2$, NaOH, KOH, basischen Aschen usw.) werden.

Das abgelagerte cyanidhaltige und vermischte Material ist abzudecken. Die Deckschicht hat aus basischem Material zu bestehen ($pH \geq 12$) (siehe Abb. 19 und Tab. 14). Aschen sind dafür geeignet.

3. Das vermischte cyanidhaltige Material ist ausgebreitet, entsprechend der nach Punkt 1 ermittelten Menge (Umsatzkapazität), auf der Deponie auszubringen (ähnlich dem „Land farming“-Verfahren (Huddleston 1976, 1978 a, b)). Das flächenmäßig ausgebrachte Material ist, wie unter Punkt 2. beschrieben, abzudecken.

4. Ablagerungen von cyanidionenhaltigen Materialien haben an Deponiestandorten stattzufinden, die einen Untergrund der Kategorie IV (Gläser u. a. 1976) und eine ausreichende Höhe sowie ein hohes Alter aufweisen. Schwefelbildung muß beispielsweise nachweisbar sein. Die Technologie einer gemischten Schadstoffdeponie (Tauchnitz u. a., in Vorbereitung) auf der Deponie muß gewährleistet sein.

6. Experimenteller Teil

6.1. Probenahme und Vorbereitung

6.1.1. Probenahme

Die Probenahme erfolgte in Form von Schürfen nach TGL 11456. Die Proben wurden sofort in Plastbeutel abgepackt und kühl gelagert. In dem Abschnitt 3. werden die Probenahmestandorte beschrieben

6.1.2. Probevorbereitung

Mit Ausnahme der Proben Pr 1 und Pr 3 wurden die Proben durch zermörsern weitestgehend homogenisiert (außer Steine und Glas) und gesiebt (4-mm-Sieb).

6.1.3. Batch-Versuche

Je 15,0 g Bodenprobe wurden in Wulstrandgläser ($65 \times 24/26$) eingewogen, mit 10 ml KCN-Lösung verschiedener Konzentrationen (400 g/l, 200 g/l, 100 g/l, 50 g/l) versetzt und mit Polyäthylenkappen verschlossen. Die genauen Gehalte der KCN-Lösungen wurden argentometrisch ermittelt. Nach festgelegten Zeiten wurde der Inhalt in 250-ml-Maßkolben überführt und nach Zugabe der folgend genannten Mengen NaOH aufgefüllt:

KCN-Konzentration [g/l]	5N NaOH [ml]
400	20
200	10
100	5
50	5

Bei Probe Pr 2 trat nach kurzer Zeit stets eine Zementation des Ansatzes ein. Deshalb mußten diese Proben zwecks Vorbereitung zur Analyse einschließlich des Glases zerkleinert werden.

6.1.4. Prüfung auf HCN-Gasentwicklung

Die Versuchsanordnung bestand aus zwei hintereinandergeschalteten Gaswaschflaschen und einem Saugdruck-Aggregat FK 68 (PGH Mechanik Altenburg).

Die erste Waschflasche vom Typ A 250 (TGL 40-325) diente zur Aufnahme der Proben. Deshalb wurde das Einleitungsrohr gekürzt. Die zweite Waschflasche des Typs D 500 G 1 (TGL 40-325) wurde mit 250 ml 0,1 N NaOH beschickt.

Vor dem Eingang der Apparatur wurde zur Einstellung der Gasmenge (N_2 -reinst) noch ein Strömungsmesser angebracht. Nach Einfüllen von 15,0 g Boden, 27,5 ml dest. Wasser und 10 ml KCN-Lösung (200 g/l) wurde 1 h lang N_2 -reinst mit einer Geschwindigkeit von 120 l/h durch die Apparatur gesaugt. Danach wurde die Menge des entwickelten HCN-Gases in 100 ml Absorptionslösung nach Punkt 6.2.2. ermittelt. Die pH-Werte der Suspensionen der ersten Waschflasche wurden ermittelt (Verhältnisse Boden : Wasser = 1 : 2,5).

6.2. Analysenverfahren

6.2.1. pH-Messungen

6.2.1.1. pH (KCl) und pH (H_2O) – Tab. 1

Die Bestimmungen der pH (0,1 n KCl) und pH (H_2O) erfolgte nach TGL 25418/06 einmal mit 0,1 n KCl-Lösung und zum anderen nur mit H_2O (Verhältnisse 1 : 2,5). (Meßgerät: MV 85 des VEB Präcitronic, Dresden; Elektroden: GA 50 H, KE 10 H 6 des Forschungsinstitutes Meinsberg.)

6.2.1.2. pH (H_2O), pH (KCN)

Die in Tab. 14 genannten pH (H_2O)-, pH (KCN)-Werte wurden in den Filtraten der nach Punkt 6.1.3. erhaltenen Lösungen (ohne NaOH-Zugabe) mit einem Potentiographen E 536 und Einstabmeßkette EA 121 der Fa. Metrohm gemessen. Die Justierung erfolgte mit Testal-Eichpuffern pH = 6,86 und pH = 9,18.

6.2.2 Cyanidbestimmung

Für die Bestimmung des nicht umgesetzten freien Cyanids wurden drei Verfahren erprobt:

- a) chelatometrisch mit $NiSO_4/EDTA$,
- b) argentometrisch nach Liebig,
- c) argentometrisch mit Dimethylaminobenzylidenrhodanin (DMABR) als Indikator.

Verfahren a) erwies sich für die Zwecke der vorliegenden Arbeit als ungeeignet, da bei Bodenproben mit Kationen zu rechnen ist, die in alkalischer Lösung eine beträchtliche Löslichkeit besitzen.

Verfahren b) versagte in vielen Fällen wegen der starken Eigenfärbung der Filtrate.

Der Farbumschlag von DMABR (Verfahren c) wird durch gefärbte Filtrate weniger gestört. Die hohe Empfindlichkeit dieses Verfahrens gestattet darüber hinaus noch die Titration mit 0,02 N $AgNO_3$ -Lösung.

Das gestattet einerseits die relativ genaue Erfassung sehr geringer Restgehalte an CN^- und andererseits die Verwendung wesentlich kleinerer Aliquotierungen als der unten genannten, so daß auch bei starker Braunfärbung der Probelösungen eine Bestimmung möglich war.

	KCN-Konzentration [g/l]	Probevolumen [ml]
Batchversuche	400	25
	200	50
	100	100
	50	200
Freilandversuche	—	100

Probevolumina unter 100 ml wurden mit dest. Wasser auf 100 ml ergänzt. Nach erforderlicher Korrektur der Alkalität auf 0,1 N mit NaOH und Zugabe von 4–5 Tropfen Indikator (2 g DMABR auf 1000 ml Pyridin) wurde mit 0,1 N AgNO₃ bis zum Farbumschlag von Gelb nach Rot titriert.

6.2.3. Hexacyanoferratbestimmung

Von den Probelösungen wurden folgende Mengen weiterverarbeitet:

	KCN-Konzentration [g/l]	Probevolumen [ml]
Batchversuche	400	5
	200	10
	100	10
	50	10
Freilandversuche	—	10

Die angegebenen Mengen wurden in einem 50-ml-Becherglas mit 4 ml H₂SO₄ (d₂₀ = 1,84) sowie einigen Tropfen Salpetersäure (d₂₀ = 1,40) bis zum Rauchen eingengt. Nach Abkühlen wurde in einen 100-ml-Meßkolben überführt und aufgefüllt und wie folgt aliquotiert.

	KCN-Konzentration [g/l]	Probevolumen [ml]
Batchversuche	400	5
	200	5
	100	10
	50	20
Freilandversuche	—	10

Diese Mengen wurden mit 5 ml Sulfosalicylsäure (200 g/l) sowie 10 ml Ammoniaklösung (d₂₀ = 0,91) versetzt und auf 50 ml aufgefüllt. Dann wurde die Extinktion in einem Pulfrich-Photometer mit Wechsellichtzusatz Elpho 2 bei 430 nm (Filter S 43) gegen Wasser gemessen. Die Eichung erfolgte mit abgestuften Mengen einer Eichlösung, welche durch mehrfache Verdünnung einer 0,1 N Eisen-II-ammoniumsulfat-Lösung hergestellt wurde.

6.2.4. Thiocyanatbestimmung

Definierte Mengen Probelösung wurden zwecks Entfernung störender Anionen in 100-ml-Meßkolben mit essigsaurer Zinkacetatlösung (Zn⁺⁺ 1m) versetzt, aufgefüllt und nach Filtration weiter aliquotiert wie folgt:

	KCN [mg/l]	Probevolumen [ml]	Zinkacetat [ml]	Aliquotierung [ml]
Batchversuche	400	5	10	10
	200	10	10	10
	100	10	5	20
	50	20	5	20
Freilandversuche	—	10	5	20

Diese Aliquotierungen wurden in 100-ml-Meßkolben mit 20 ml Reagenzlösung versetzt, welche in 1000 ml 135 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 240 ml HNO_3 ($d_{20} = 1,40$) enthielt.

Nach Auffüllen mit Wasser wurde mit Filter S 47 gegen eine Vergleichslösung photometriert, welche 20 ml Reagenzlösung in 100 ml enthielt. Es wurden Küvetten von 2 bis 20 mm verwendet. Die Eichung erfolgte mit abgestuften Mengen von 5 bis 30 ml einer ca. 10^{-3} m KSCN-Lösung, welche aus einer 100 g/l enthaltenden Lösung (~ 1 m) hergestellt wurde. Die genaue Gehaltsbestimmung geschah wie folgt:

25 ml AgNO_3 (0,1 N) wurden mit 20 ml HNO_3 (2 N) angesäuert, auf ca. 100 ml verdünnt und mit 2 ml Indikatorlösung versetzt, enthaltend 520 g/l $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$. Dann wurde mit einer 1 : 10-Verdünnung der konzentrierten KSCN-Lösung bis zum Farbumschlag nach Rot titriert.

6.3. Freilandversuche

Es wurden beiderseitig offene Stahlrohrzylinder (160 mm ϕ , 300 mm Länge, 5 mm Wandstärke) in die Erde geschlagen, je 48,0 g KCN (99,14 Ma-%) aufgegeben, mit 2–3 cm Boden bedeckt und mit Polyäthylenfolie verschlossen. Nach 77 Tagen wurden die Rohre ausgegraben, der gesamte Inhalt mit 12 l Wasser ausgelaugt, das 480 ml NaOH (5 N) enthielt. Wegen der schwach sauren Reaktion war die resultierende Alkalität dann etwa 0,1 N. In aliquoten Teilen von 100 bzw. 1 bzw. 2 ml wurden die Gehalte an Cyanid, Hexacyanoferrat und Thiocyanat bestimmt, wie unter 6.2. beschrieben.

6.4. Gesamtschwefelbestimmung (Tab. 1)

Der Gesamtschwefelgehalt der bei 105 °C getrockneten Bodenproben wurde nach TGL 14481/02 bestimmt.

6.5. Bestimmung des elementaren Schwefels

Die wasserfreien Bodenproben (ca. 10 g) wurden 16 h mit 50 ml n-Heptan unter Siedehitze extrahiert. Die Extrakte wurden abgekühlt und das n-Heptan verdunstet. Von den Rückständen wurde der Gesamtschwefel nach TGL 14481/02 ermittelt. Dieser Analysengang ist notwendig, da die Böden neben dem elementaren Schwefel auch andere n-heptanextrahierbare Substanzen enthalten. Die Angaben der Tab. 16 bestätigen das.

Tabelle 16. $\text{S}^{\pm 0}$ -Gehalte der Bodenproben

Probe	Heptanextrakt [%]	Gesamtschwefel ($\text{S}^{\pm 0}$) (bezogen auf den Boden) [%]
Pr 21	39,1	37,2
Pr 22	9,6	9,2
Pr 23	13,3	10,1
Pr 26	3,0	2,4
Pr 27	38,1	30,5
Pr 26	11,7	9,6
Pr 31	17,2	15,6
Pr 32	6,2	5,8

Von den Bodenproben Pr 24 und Pr 25 wurde der elementare Schwefel durch Extraktion mit CS_2 ermittelt.

6.6. Bestimmung des sulfidischen Schwefels (Tab. 1)

Die Bestimmung der Sulfidgehalte der Bodenproben wird an anderer Stelle beschrieben.

6.7. Eisenionengehalte (Tab. 1)

Die Eisenionen wurden in Anlehnung an den IfE-Bericht Nr. 2/1568/66 F unter salzsauren Bedingungen von der Bodenmatrix heruntergelöst. Die in dem salzsauren Auszug enthaltenen Fe^{3+} -Ionen wurden photometrisch mit KSCN bestimmt (TGL 190-84/14).

Zusammenfassung

In vorliegender Arbeit wird die Möglichkeit des Umsatzes von Cyanidionen in verschiedenen Substraten zu weniger giftigen Ionen gezeigt. In Ton, Lehm, Löß und Geschiebemergel ist der Umsatz von Cyanidionen sehr gering. Es wird aufgeführt, daß bei Ablagerung (im Falle einer reinen Schadstoffdeponie) cyanidionenhaltiger Abfälle auf Standorten mit solchem Untergrund Lockergesteine und Grundwasser lange Zeit verunreinigt werden können. Für den Umsatz zu weniger giftigen Species erwies sich die Ablagerung cyanidionenhaltiger Abfälle auf bzw. in Kommunalmüll und in bestimmten Industrieabfällen als positiv. Durch Eisenionen können die Cyanidionen zu $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ reagieren und der bei den anaeroben und aeroben Prozessen freiwerdende elementare Schwefel setzt sich mit den Cyanidionen zu Thiocyanat um.

Schrifttum

- Anderegg, G.: Die Cyanokomplexe des Quecksilbers. *Helv. chim. acta* **40** (1957) 1022–1026.
- Autorenkollektiv: Ausgewählte Methoden der Wasseruntersuchungen. VEB Gustav Fischer Verlag, Jena 1970–1976.
- Beyer, W.: Zur Analyse der Grundwasserfließbewegung. *Wiss. Zeitschr. TU Dresden* **16** (1967) 1043–1048.
- Biedermann, G., und P. Schindler: Solubility product of precipitated iron (III) hydroxide. *Acta Chem. Scand.* **11** (1957) 731–740.
- Birk, F., u. a.: Die Auswirkung der Verkippung und Lagerung von cyanidhaltigen Härtesalzen in Bochum-Gerthe auf das Grund- und Oberflächenwasser. *Z. Deutsch. Geol. Ges.* **124** (1973) 461–473.
- Czamanske, G. K.: Sulfide solubility in aqueous solutions. *Econ. Geol.* **54** (1959) 57–63.
- Feitknecht, W. K., und P. Schindler: Solubility constants of metal oxides, metalhydroxides and metal hydroxide salts in aqueous solution. *Pure Appl. Chem.* **6** (1963) 130–199.
- GBI. I/73, Nr. 18: 1. Durchführungsbestimmung zur 5. DVO zum Landeskulturgesetz. Begrenzung und Überwachung der Immissionen und Emissionen/Luftverunreinigungen (1973) 162.
- Gläser, W., K. Riedel und J. Tauchnitz: Voraussetzungen und Gestaltungsmöglichkeiten von Karten zur schadlosen Ablagerung von Abprodukten und zur Darstellung von havariegefährdeten Gebieten – ein methodischer Beitrag zum praktischen Gewässerschutz. *Hercynia N. F., Leipzig* **13** (1976) 369–379.
- Hedström, B. O.: Studies on the hydrolysis of metalions. VII. *Arkiv Kemi* **5** (1952 a) 457–468.
- Hedström, B. O.: Studies on the hydrolysis of metalions. VI. *Arkiv Kemi* **6** (1952 b) 1–16.
- Huddleston, R. L., und L. W. Cresswell: The Disposal of Oily Wastes by Land Farming. Management of Petroleum Refinery Wastewaters Forum. Tulsa, Oklahoma, Jan. 26.–29. 1976, p. 1–9.
- Huddleston, R. L.: Treatment of Oily Wastes by Land Farming. RSMA Meeting "Disposal of Industrial and Oily Sludges by Land Cultivation". Houston, Texas, Jan. 18.–19. 1978 a, p. 1–7.

- Huddleston, R. L., und J. D. Meyers: Treatment of Refinery Oily Wastes by Land Farming. National AIChE Meeting, June 4.-8. 1978 b, Philadelphia.
- Institut für Energetik: Arbeitsvorschrift „Schnellbestimmung aktiver Bestandteile in Verbrennungsrückständen“. IfE-Bericht Nr. 2/1568/66-F.
- Jola, M.: Die Vernichtung von cyanidhaltigen Abfällen. Chemische Rundschau **27** (1974) 22, S. 21, 23, 33.
- Kastman, K. H., und R. E. Zimmermann: Cyanide Waste Disposal Site Neutralization. Proc. Conf. Geotechn. Practice for Disposal of Solid Waste Materials, ASCE/Ann Arbor, Michigan / June 13.-15. 1977, p. 831-849.
- Katayama, Y., und H. Kuraishi: Characteristics of *Thiobacillus thioparus* and its thiocyanate assimilation. Can. J. Microbiol. **24** (1978) 804-810.
- Konopik, N., und O. Leberl: Die zweite Dissoziationskonstante von Schwefelwasserstoff. Monatsh. **80** (1949) 781-787.
- Kuhn, A. T., und K. Biddle: Anodische Zerstörung von Cyaniden in wäßrigen Lösungen. Oberfläche - Surface **18** (1977) 182-189.
- Kuhn, A. T., und C. L. Rice: Alkalische Hydrolyse von Zyaniden, Zyanaten und Dicyan. Oberfläche - Surface **18** (1977) 119-123.
- Ludzack, F. J., und R. B. Schaffer: Activated Sludge Treatment of Cyanide, Cyanate and Thiocyanate. J. Water Pollut. Control Fed. **34** (1962) 320-341.
- Mercer, R. B., u. a.: Field Evaluation of Chemically Stabilized Sludges. Land Disposal of Hazardous Wastes. Proc. Fourth Annual Res. Symp., San Antonio, Texas, March 6.-8. 1978, U. S. Environmental Protection Agency, EPA-600/9-78-16/1978, 357-365.
- Newton, J. R.: Pilot Scale Studies of the Leaching of Industrial Wastes in Simulated Landfills. Water Pollut. Control (Maidstone, Eng.) **1977** (76) 468-480.
- Raef, S. F. u. a.: Fate of Cyanide in Aerated Microbial Systems. Dev. Ind. Microbiol. **16** (1975) 318-325.
- Ringbom, A.: Complexation in Analytical Chemistry. Interscience Publishers, New York - London 1963.
- Schewe, L. D.: Cyanhaltiger Gichtgasschlamm als Ursache einer Grundwasserverunreinigung. Gas-Wasser-Fach (Wasser - Abwasser) **110** (1969), 702-706.
- Schomaker, N. B.: Current Research on Land Disposal of Hazardous Wastes. Residual Management by Land Disposal. Proc. Hazardous Waste Research Symp., Tucson, Arizona 1976. U. S. Environmental Protection Agency. EPA-600/9-76-015/1976, 1-13.
- Schomaker, N. B.: Current Research on Land Disposal of Hazardous Wastes. Land Disposal of Hazardous Wastes. Proc. Fourth Annual Research Symp., San Antonio, Texas, March 6.-8. 1978, U. S. Environmental Protection Agency. EPA-600/9-78-016/1978, 1-13.
- Stephenson, C. S., und J. C. Morrison: The heat Capacities of Potassium Ferricyanide and Potassium Cobaltcyanide from 15 to 300 °K. A magnetic Transition on Potassium Ferricyanide. J. Amer. Chem. Soc. **78** (1956) 275-277.
- Streng, D. R.: The effects of disposal of industrial waste within a sanitary landfill environment. Residual Management by Land Disposal. Proc. Hazardous Waste Research Symp., Tucson, Arizona, 1976, U. S. Environmental Protection Agency, EPA-600/9-76-015/1976 51-70.
- Tabatabai, M. A., und B. B. Singh: Rhodanese Activity of Soils. Soil Sci. Soc. Amer. J. **40** (1976) 381-385.
- Tabatabai, M. A., und B. B. Singh: Factors Affecting Rhodanese Activity in Soils. Soil Sci. **125** (1978), 337-342.
- Tauchnitz, J., u. a.: Zur Ablagerung der industriellen Abprodukte. 2. Mitt.: Abgrenzung reiner Schadstoffdeponien zu gemischten Schadstoffdeponien. Hercynia N. F., Leipzig **16** (1979 a) 81-93.
- Tauchnitz, J., u. a.: Zur Ablagerung der industriellen Abprodukte. 3. Mitt.: Zum Deponieverhalten schwermetallionenhaltiger Abprodukte. Hercynia N. F., Leipzig **16** (1979 b) 94-105.

- TGL 40-325: Fachbereichsstandard der DDR, Ausg. Juli 1963, Laborgeräte aus Glas, Gaswaschflaschen.
- TGL 25418/06: Fachbereichsstandard der DDR, Ausg. August 1975, Chemische Bodenuntersuchung, Bestimmung des pH-Wertes.
- TGL 14481/02: Fachbereichsstandard der DDR, Ausg. Juni 1972, Prüfung fester Brennstoffe, Bestimmung des Schwefelgehaltes – Gesamtschwefel.
- TGL 22310/01: DDR-Standard, Arbeitshygiene, Zulässige Konzentrationen gesundheitsschädlicher Stoffe in der Luft am Arbeitsplatz. Begriffe, Grenzwerte. Verbindlich ab: 1. 1. 1979.
- TGL 11456: DDR-Standard, Ausg. Februar 1963, Baugrunduntersuchungen, Bohr- und Schürfarbeiten – Probenahme. Verbindlich ab: 1. 10. 1963.
- TGL 190-84/14: Fachbereichsstandard der DDR, Ausg. Jan. 1969, Elektroenergie – Erzeugungsanlagen, Untersuchungsmethoden für Wasser und Dampf, Eisen mit Kaliumthiocyanat.
- Wiederhold, W.: Theorie und Praxis des hydrologischen Pumpversuchs. Gas-Wasser-Fach 106 (1965) 933–938 und 1120–1176.

Dr. rer. nat. J. Tauchnitz
Dipl.-Chem. E. Goldberg
Dipl.-Geol. W. Mahrla
Dr. rer. nat. J. Rittig
Dr. rer. nat. I. Kolowos
Dipl.-Ing. K.-H. Siegmund
Dipl.-Chem. R. Schnabel
Prof. Dr. sc. H. Hennig

Karl-Marx-Universität Leipzig
Sektion Chemie
7010 Leipzig
Liebigstraße 18

Tabelle 1. Ausgewählte Inhaltsstoffe der verwendeten Bodenproben

		Pr 21	Pr 22	Pr 23	Pr 24	Pr 25	Pr 26	Pr 27	Pr 31	Pr 32
S - 1	1	37,2	9,2	10,1	0,11*	0,29*	2,4	30,5	15,6	5,8
S - 2	1	6,5	18,3	25,3	28,0	n. n.	—	28,8	25,5	51,5
S ²⁻	1	—	0,74	5,63 · 10 ⁻⁴	0,05	1,15 · 10 ⁻⁴	6,09 · 10 ⁻⁴	0,11	1,43 · 10 ⁻³	0,1
pH (KCl)		5,69	3,74	1,52	3,14	4,36	5,81	8,89	2,96	3,97
pH (H ₂ O)		4,32	3,04	1,56	3,60	4,16	6,40	7,25	2,54	3,15
Fe	2	2,8632	6,2282	3,8705	16,6016	18,8172	10,8776	2,6351	—	—
H ₂ O	1	6,0	14,0	26,0	23,0	24,4	20,0	23,0	16,9	18,6

1: (‰); 2: (g/kg); S - 1: Gehalt des elementaren Schwefels des Bodens, der in den Batchversuchen verwendet wurde;

S - 2: Gehalt des elementaren Schwefels am Entnahmestandort der Bodenproben.

Sg: Gesamtschwefel; Fe: Gesamteisengehalt;

n. n.: nicht nachweisbar; — nicht bestimmt; x: mit CS₂-extrahierbarer elementarer Schwefel;

H₂O: Wassergehalt der eingesetzten Proben

Tabelle 1 (Fortsetzung)

		Pr 2	Pr 8	Pr 9	Pr 10	Pr 11	Pr 12	Pr 13	Pr 14	Pr 1	Pr 3	Pr 4	Pr 5	Pr 6
Sg	1	1,3	3,0	16,3	6,9	3,8	21,3	11,8	4,5	—	—	—	—	—
S - 1	1	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	—	—	—	—	—	—	—	—	—
S ²⁻	1	0,9	0,0012	0,353	0,0425	0,0307	0,0012	0,028	0,104	—	—	—	—	—
pH (KCl)		—	6,83	6,79	5,97	6,25	1,94	3,48	6,38	—	—	6,43	—	—
pH (H ₂ O)		12,52	7,35	6,78	7,20	6,80	2,12	3,51	6,53	7,78	8,35	7,78	7,50	7,16
Fe	2	—	—	—	—	—	—	—	—	228	86	2,215	4,8037	5,0076
H ₂ O	1	n. n.	13,0	24,7	9,8	16,1	18,2	24,6	17,7	37,6	48,9	—	—	—

Legende: siehe 1. Teil der Tabelle 1

Tabelle 2. Reaktionsverhalten der CN⁻-Ionen mit Eisenhydroxidschlamm eines Wasserwerkes (Pr. 3) mit Elektrofilterasche (Pr. 2) und Eisenoxidschlamm einer Pigmentfabrik (Pr. 1)

t [d]		Pr. 1				Pr. 2				Pr. 3			
0	CN ⁻	60,90	30,45	15,225	7,6125	60,90	30,45	15,225	7,6125	60,90	30,45	15,225	7,6125
2	CN ⁻	—	11,2	—	—	—	—	—	—	—	7,5	—	—
	ΔCN ⁻	—	19,25	—	—	—	—	—	—	—	22,95	—	—
	[Fe(CN) ₆] ^{3-/4-}	—	16,5	—	—	—	—	—	—	—	19,6	—	—
	SCN ⁻	—	0,2	—	—	—	—	—	—	—	n. n.	—	—
4	CN ⁻	—	9,7	—	—	—	15,3	—	—	—	5,65	—	—
	ΔCN ⁻	—	20,75	—	—	—	15,15	—	—	—	24,80	—	—
	[Fe(CN) ₆] ^{3-/4-}	—	18,3	—	—	—	7,9	—	—	—	21,1	—	—
	SCN ⁻	—	n. n.	—	—	—	0,8	—	—	—	n. n.	—	—
8	CN ⁻	—	8,1	—	—	—	11,8	—	—	—	4,75	—	—
	ΔCN ⁻	—	22,35	—	—	—	18,65	—	—	—	25,70	—	—
	[Fe(CN) ₆] ^{3-/4-}	—	20,30	—	—	—	10,2	—	—	—	22,7	—	—
	SCN ⁻	—	0,1	—	—	—	1,2	—	—	—	n. n.	—	—
16	CN ⁻	—	5,9	—	—	—	8,15	—	—	—	3,45	—	—
	ΔCN ⁻	—	24,55	—	—	—	22,30	—	—	—	27,0	—	—
	[Fe(CN) ₆] ^{3-/4-}	—	22,0	—	—	—	10,0	—	—	—	24,3	—	—
	SCN ⁻	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
32	CN ⁻	—	4,25	—	—	—	5,2	—	—	—	2,6	—	—
	ΔCN ⁻	—	26,2	—	—	—	25,25	—	—	—	27,85	—	—
	[Fe(CN) ₆] ^{3-/4-}	—	24,0	—	—	—	10,7	—	—	—	25,5	—	—
	SCN ⁻	—	0,1	—	—	—	1,6	—	—	—	0,03	—	—
64	CN ⁻	5,9	3,05	1,5	0,4	30,5	3,9	0,08	0,02	5,5	2,05	0,74	0,22
	ΔCN ⁻	55,0	27,4	13,7	7,2	30,4	26,55	15,15	7,59	55,4	28,4	14,49	7,39
	[Fe(CN) ₆] ^{3-/4-}	49,7	24,5	12,3	5,6	15,9	10,8	1,7	0,2	46,5	25,0	12,6	6,1
	SCN ⁻	0,2	n. n.	n. n.	n. n.	1,5	1,6	0,9	0,8	0,03	n. n.	n. n.	n. n.
128	CN ⁻	4,2	2,35	0,13	0,07	33,6	2,55	0,04	0,015	4,9	1,85	0,55	0,02
	ΔCN ⁻	56,7	28,1	15,10	7,54	37,3	27,9	15,19	7,60	56,0	28,6	15,68	7,59
	[Fe(CN) ₆] ^{3-/4-}	50,8	25,5	12,5	5,4	20,3	12,1	2,4	0,2	49,8	25,3	12,7	6,1
	SCN ⁻	0,03	0,04	0,004	0,01	1,5	2,0	1,1	0,6	n. n.	n. n.	0,01	n. n.

Konzentrationsangaben [mval/15 g Boden]

— nicht bestimmt

n. n. nicht nachweisbar

Tabelle 3. Reaktionsverhalten von CN⁻-Ionen gegenüber Bodenmaterialien einer Schachtung (Deponie) eines nicht „aktiven“ Standorts

t [d]		Pr. 8				Pr. 9				Pr. 10			
0	CN ⁻	60,90	30,45	15,225	7,6125	60,90	30,45	15,225	7,6125	60,90	30,45	15,225	7,6125
4	CN ⁻	—	—	—	—	—	12,3	—	—	—	—	—	—
	ΔCN ⁻	—	—	—	—	—	18,15	—	—	—	—	—	—
	[Fe(CN) ₆] ^{3-/4-}	—	—	—	—	—	5,9	—	—	—	—	—	—
	SCN ⁻	—	—	—	—	—	1,4	—	—	—	—	—	—
8	CN ⁻	—	23,4	—	—	—	11,0	—	—	—	26,55	—	—
	ΔCN ⁻	—	7,05	—	—	—	19,45	—	—	—	3,90	—	—
	[Fe(CN) ₆] ^{3-/4-}	—	2,2	—	—	—	6,3	—	—	—	2,3	—	—
	SCN ⁻	—	0,2	—	—	—	1,4	—	—	—	0,2	—	—
16	SCN ⁻	—	22,2	—	—	—	8,55	—	—	—	26,45	—	—
	ΔCN ⁻	—	8,25	—	—	—	21,90	—	—	—	4,00	—	—
	[Fe(CN) ₆] ^{3-/4-}	—	2,4	—	—	—	6,4	—	—	—	2,5	—	—
	SCN ⁻	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
32	CN ⁻	—	20,75	—	—	—	5,45	—	—	—	24,5	—	—
	ΔCN ⁻	—	9,7	—	—	—	25,0	—	—	—	5,95	—	—
	[Fe(CN) ₆] ^{3-/4-}	—	2,6	—	—	—	6,7	—	—	—	3,0	—	—
	SCN ⁻	—	0,4	—	—	—	1,5	—	—	—	0,3	—	—
64	CN ⁻	46,6	18,85	6,6	0,68	24,8	4,6	0,05	0,02	—	23,65	—	—
	ΔCN ⁻	14,3	11,60	8,63	6,94	36,1	25,85	15,18	7,59	—	6,80	—	—
	[Fe(CN) ₆] ^{3-/4-}	4,3	2,9	2,5	2,6	10,9	6,8	2,4	1,1	—	3,0	—	—
	SCN ⁻	0,1	0,3	0,3	0,3	1,4	1,8	2,5	1,6	—	0,5	—	—
128	CN ⁻	41,6	16,5	4,35	0,03	19,9	2,35	0,03	0,01	—	21,8	—	—
	ΔCN ⁻	19,3	13,95	10,88	7,59	41,0	28,10	15,20	7,60	—	8,65	—	—
	[Fe(CN) ₆] ^{3-/4-}	6,5	3,4	1,8	1,6	13,0	7,7	3,3	1,2	—	4,0	—	—
	SCN ⁻	0,03	0,3	0,3	0,01	1,2	2,0	2,4	1,6	—	0,4	—	—

Konzentrationsangaben [mval/15 g Boden]

— nicht bestimmt

Tabelle 4. Reaktionsverhalten von CN^- -Ionen gegenüber Materialien einer Deponie

t [d]		Pr. 11				Pr. 12				Pr. 13			
		60,90	30,45	15,225	7,6125	60,90	30,45	15,225	7,6125	60,90	30,45	15,225	7,6125
2	CN^-	—	—	—	—	—	2,4	—	—	—	—	—	—
	ΔCN^-	—	—	—	—	—	28,05	—	—	—	—	—	—
	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$	—	—	—	—	—	4,1	—	—	—	—	—	—
	SCN^-	—	—	—	—	—	8,0	—	—	—	—	—	—
4	CN^-	—	15,0	—	—	—	0,9	—	—	—	3,95	—	—
	ΔCN^-	—	15,45	—	—	—	29,55	—	—	—	26,5	—	—
	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$	—	4,0	—	—	—	4,4	—	—	—	4,0	—	—
	SCN^-	—	2,4	—	—	—	8,6	—	—	—	4,1	—	—
8	CN^-	—	12,4	—	—	—	0,8	—	—	—	2,95	—	—
	ΔCN^-	—	18,05	—	—	—	29,65	—	—	—	27,5	—	—
	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$	—	4,6	—	—	—	4,7	—	—	—	3,9	—	—
	SCN^-	—	2,7	—	—	—	9,6	—	—	—	4,2	—	—
16	CN^-	—	10,2	—	—	—	0,7	—	—	—	0,6	—	—
	ΔCN^-	—	20,25	—	—	—	29,75	—	—	—	29,85	—	—
	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$	—	5,3	—	—	—	5,7	—	—	—	5,7	—	—
	SCN^-	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
32	CN^-	—	9,75	—	—	—	0,55	—	—	—	0,4	—	—
	ΔCN^-	—	20,7	—	—	—	29,9	—	—	—	30,05	—	—
	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$	—	5,5	—	—	—	6,0	—	—	—	4,6	—	—
	SCN^-	—	2,8	—	—	—	9,7	—	—	—	5,4	—	—
64	CN^-	31,7	7,5	0,05	0,02	1,40	0,36	0,10	0,04	9,9	0,07	—	0,015
	ΔCN^-	29,2	22,95	15,18	7,95	59,5	30,09	15,13	7,57	51,0	30,38	—	7,60
	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$	14,2	6,0	2,8	1,1	10,8	7,3	2,2	1,2	7,3	4,0	—	1,0
	SCN^-	3,1	3,6	3,0	2,1	27,3	7,9	0,8	0,4	5,8	3,7	—	1,3
128	CN^-	27,6	5,15	0,03	0,01	0,60	0,21	0,07	0,02	—	0,07	—	—
	ΔCN^-	33,1	25,3	15,2	7,6	60,3	30,24	15,16	7,59	—	30,38	—	—
	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$	15,6	6,7	3,2	1,1	11,2	9,7	3,0	1,4	—	5,3	—	—
	SCN^-	3,6	4,0	3,0	2,0	26,5	7,4	1,5	0,4	—	4,8	—	—

Konzentrationsangaben [mval/15 g Boden]

— nicht bestimmt

Tabelle 5. Reaktionsverhalten von Cyanidionen gegenüber Materialien einer Deponie („aktive“ Standorte)

t [d]		Pr. 14				Pr. 21				Pr. 22			
0	CN ⁻	60,90	30,45	15,225	7,6125	60,90	30,45	15,225	7,6125	60,90	30,45	15,225	7,6125
2	CN ⁻	—	—	—	—	0,32	0,12	0,04	0,03	11,1	2,4	0,98	0,26
	ΔCN ⁻	—	—	—	—	60,58	30,33	15,19	7,58	49,8	28,05	14,25	7,35
	[Fe(CN) ₆] ^{3-/4-}	—	—	—	—	2,3	1,6	0,8	0,6	6,3	4,0	3,5	2,3
	SCN ⁻	—	—	—	—	55,9	28,0	13,2	6,3	41,8	22,8	9,6	4,0
4	CN ⁻	—	18,3	—	—	0,08	0,16	0,06	0,06	9,1	1,10	0,15	0,06
	ΔCN ⁻	—	12,15	—	—	60,82	30,29	15,17	7,55	51,8	29,35	15,08	7,55
	[Fe(CN) ₆] ^{3-/4-}	—	5,2	—	—	2,3	1,5	0,5	0,3	3,8	4,1	1,8	1,2
	SCN ⁻	—	1,7	—	—	55,7	27,4	12,4	6,1	42,7	23,6	8,6	3,1
8	CN ⁻	—	16,3	—	—	—	0,08	—	—	—	0,17	—	—
	ΔCN ⁻	—	14,15	—	—	—	30,37	—	—	—	30,28	—	—
	[Fe(CN) ₆] ^{3-/4-}	—	6,9	—	—	—	1,2	—	—	—	4,1	—	—
	SCN ⁻	—	1,6	—	—	—	27,2	—	—	—	23,7	—	—
16	CN ⁻	—	14,75	—	—	—	0,06	—	—	—	0,05	—	—
	ΔCN ⁻	—	15,7	—	—	—	30,39	—	—	—	30,4	—	—
	[Fe(CN) ₆] ^{3-/4-}	—	7,6	—	—	—	1,0	—	—	—	3,5	—	—
	SCN ⁻	—	—	—	—	—	27,9	—	—	—	25,1	—	—
32	CN ⁻	—	13,85	—	—	—	0,05	—	—	—	0,03	—	—
	ΔCN ⁻	—	16,6	—	—	—	30,40	—	—	—	30,42	—	—
	[Fe(CN) ₆] ^{3-/4-}	—	6,6	—	—	—	1,0	—	—	—	3,6	—	—
	SCN ⁻	—	1,8	—	—	—	26,6	—	—	—	23,4	—	—
64	CN ⁻	40,8	12,4	0,83	0,03	—	0,05	—	—	—	0,03	—	—
	ΔCN ⁻	20,1	18,05	14,4	7,58	—	30,40	—	—	—	30,42	—	—
	[Fe(CN) ₆] ^{3-/4-}	8,4	8,6	5,7	1,2	—	1,2	—	—	—	3,6	—	—
	SCN ⁻	1,7	1,7	1,6	1,1	—	26,8	—	—	—	23,5	—	—
128	CN ⁻	—	11,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	ΔCN ⁻	—	19,15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	[Fe(CN) ₆] ^{3-/4-}	—	6,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	SCN ⁻	—	1,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Konzentrationsangaben [mval/15 g Boden]

— nicht bestimmt

Tabelle 6. Reaktionsverhalten von CN⁻-Ionen gegenüber Materialien einer Deponie („aktive“ Standorte)

t [d]		Pr. 23				Pr. 24				Pr. 25			
0	CN ⁻	60,90	30,45	15,225	7,6125	60,90	30,45	15,225	7,6125	60,90	30,45	15,225	7,6125
2	CN ⁻	10,8	4,4	0,9	0,6	30,2	12,3	5,65	2,78	30,8	11,7	5,63	2,80
	ΔCN ⁻	50,1	26,05	14,33	14,63	30,7	18,15	9,58	4,84	30,1	18,75	9,60	4,81
	[Fe(CN) ₆] ^{3-/4-}	2,4	2,0	0,7	0,4	10,7	4,7	2,5	0,5	15,2	7,4	3,6	1,5
	SCN ⁻	47,5	19,1	6,9	3,2	1,1	1,1	0,8	0,4	0,5	0,6	0,60	0,3
4	CN ⁻	6,8	1,3	0,55	0,48	29,2	8,6	3,28	1,54	26,3	8,55	3,18	1,41
	ΔCN ⁻	54,1	29,15	14,68	14,75	31,7	21,85	11,95	6,08	34,6	21,9	12,05	5,12
	[Fe(CN) ₆] ^{3-/4-}	2,4	2,1	0,5	0,4	8,1	5,9	1,5	0,3	17,7	9,4	2,4	0,9
	SCN ⁻	48,2	21,4	7,1	2,7	0,6	0,8	0,6	0,4	0,6	0,6	0,6	0,3
8	CN ⁻	—	0,34	—	—	—	6,2	—	—	—	4,9	—	—
	ΔCN ⁻	—	30,11	—	—	—	24,25	—	—	—	25,55	—	—
	[Fe(CN) ₆] ^{3-/4-}	—	1,4	—	—	—	6,0	—	—	—	10,0	—	—
	SCN ⁻	—	20,0	—	—	—	1,0	—	—	—	0,9	—	—
16	CN ⁻	—	0,20	—	—	—	3,6	—	—	—	3,05	—	—
	ΔCN ⁻	—	30,25	—	—	—	26,85	—	—	—	27,4	—	—
	[Fe(CN) ₆] ^{3-/4-}	—	1,2	—	—	—	5,4	—	—	—	9,4	—	—
	SCN ⁻	—	21,1	—	—	—	1,1	—	—	—	0,9	—	—
32	CN ⁻	—	0,12	—	—	—	1,9	—	—	—	0,4	—	—
	ΔCN ⁻	—	30,33	—	—	—	28,55	—	—	—	30,05	—	—
	[Fe(CN) ₆] ^{3-/4-}	—	1,2	—	—	—	6,8	—	—	—	9,3	—	—
	SCN ⁻	—	20,1	—	—	—	1,1	—	—	—	1,0	—	—
64	CN ⁻	—	0,10	—	—	—	0,12	—	—	—	0,06	—	—
	ΔCN ⁻	—	30,35	—	—	—	30,33	—	—	—	30,39	—	—
	[Fe(CN) ₆] ^{3-/4-}	—	1,2	—	—	—	7,0	—	—	—	9,7	—	—
	SCN ⁻	—	21,7	—	—	—	1,3	—	—	—	0,9	—	—

Konzentrationsangaben [mval/15 g Boden]

— nicht bestimmt

Tabelle 7. Reaktionsverhalten von CN^- -Ionen gegenüber Materialien einer Deponie („aktive“ Standorte)

t [d]		Pr. 26				Pr. 27			
0	CN^-	60,90	30,45	15,225	7,6125	60,90	30,45	15,225	7,6125
2	CN^-	19,17	7,85	3,4	1,15	0,36	0,14	0,07	0,03
	ΔCN^-	41,2	22,6	11,83	6,48	60,54	30,31	15,16	7,59
	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$	7,8	3,5	2,0	0,9	4,3	2,8	1,8	1,1
	SCN^-	20,1	10,9	6,0	2,9	53,8	26,0	12,1	5,6
4	CN^-	19,5	5,35	1,5	0,3	0,32	0,15	0,06	0,03
	ΔCN^-	41,4	25,1	13,23	7,36	60,58	30,30	15,17	7,59
	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$	5,5	4,8	1,2	0,5	2,8	2,8	0,8	0,5
	SCN^-	19,1	11,1	6,7	2,7	53,6	26,0	11,9	5,7
8	CN^-	—	1,9	—	—	—	0,08	—	—
	ΔCN^-	—	28,55	—	—	—	30,37	—	—
	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$	—	4,4	—	—	—	2,3	—	—
	SCN^-	—	14,0	—	—	—	25,8	—	—
16	CN^-	—	0,65	—	—	—	0,04	—	—
	ΔCN^-	—	29,8	—	—	—	30,41	—	—
	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$	—	3,7	—	—	—	1,8	—	—
	SCN^-	—	15,0	—	—	—	27,4	—	—
32	CN^-	—	0,13	—	—	—	0,04	—	—
	ΔCN^-	—	30,32	—	—	—	30,41	—	—
	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$	—	4,6	—	—	—	1,0	—	—
	SCN^-	—	14,7	—	—	—	25,8	—	—
64	CN^-	—	0,06	—	—	—	0,04	—	—
	ΔCN^-	—	30,39	—	—	—	30,41	—	—
	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$	—	4,9	—	—	—	0,8	—	—
	SCN^-	—	12,5	—	—	—	25,0	—	—

Konzentrationsangaben [mval/15 g Boden]

— nicht bestimmt

Tabelle 8. Reaktionsverhalten von CN⁻-Ionen gegenüber bindigen Lockergesteinen Pr. 4 — Löß; Pr. 5 — Gehängelehm; Pr. 6 — Auelehm)

t [d]		Pr. 4				Pr. 5				Pr. 6			
0	CN ⁻	60,90	30,45	15,225	7,6125	60,90	30,45	15,225	7,6125	60,90	30,45	15,225	7,6125
8	CN ⁻	—	28,9	—	—	—	29,25	—	—	—	27,5	—	—
	ΔCN ⁻	—	1,55	—	—	—	1,20	—	—	—	2,95	—	—
	[Fe(CN) ₆] ^{3-/4-}	—	0,7	—	—	—	1,0	—	—	—	1,7	—	—
	SCN ⁻	—	0,01	—	—	—	0,01	—	—	—	0,01	—	—
16	CN ⁻	—	28,15	—	—	—	28,35	—	—	—	25,55	—	—
	ΔCN ⁻	—	2,30	—	—	—	2,1	—	—	—	4,9	—	—
	[Fe(CN) ₆] ^{3-/4-}	—	1,0	—	—	—	1,4	—	—	—	2,3	—	—
	SCN ⁻	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
32	CN ⁻	—	27,05	—	—	—	27,85	—	—	—	24,85	—	—
	ΔCN ⁻	—	3,40	—	—	—	2,60	—	—	—	5,60	—	—
	[Fe(CN) ₆] ^{3-/4-}	—	1,2	—	—	—	1,7	—	—	—	2,7	—	—
	SCN ⁻	—	0,05	—	—	—	0,04	—	—	—	n. n.	—	—
64	CN ⁻	56,5	26,35	11,55	4,9	55,8	26,9	12,38	5,55	52,5	23,75	9,4	4,0
	ΔCN ⁻	4,4	4,10	3,68	2,71	5,1	3,55	2,85	2,06	8,4	6,70	5,83	3,61
	[Fe(CN) ₆] ^{3-/4-}	1,8	1,6	0,9	0,7	2,9	2,0	1,2	0,9	3,6	3,1	1,9	1,0
	SCN ⁻	0,03	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
128	CN ⁻	53,8	24,95	10,5	4,38	55,4	25,75	11,75	4,03	51,4	22,1	8,05	2,95
	ΔCN ⁻	7,1	5,5	4,68	3,24	5,5	4,70	3,48	3,59	9,5	8,35	7,18	4,66
	[Fe(CN) ₆] ^{3-/4-}	3,3	2,0	1,5	0,9	3,6	2,5	1,6	1,3	4,7	3,8	3,1	1,60
	SCN ⁻	0,04	0,06	0,02	n. n.	0,03	n. n.	0,01	0,01	0,03	0,06	n. n.	n. n.

Konzentrationsangaben [mval/15 g Boden]

n. n. nicht nachweisbar

— nicht bestimmt

Tabelle 9. Cyanidumsatz im Freilandversuch (Deponie)

Probe	t [d]		[mval]	[val-%]
	0	CN ⁻	730	100
Pr 31	77	CN ⁻	1,4	0,2
		[Fe(CN) ₆] ^{3-/4-}	4,4	0,6
		SCN ⁻	55,9	7,7
	0	CN ⁻	730	100
Pr 32	77	CN ⁻	1,4	0,2
		[Fe(CN) ₆] ^{3-/4-}	6,9	0,9
		SCN ⁻	213,3	29,2

Tabelle 11. Relative Stabilität der Hexacyanoferratkomplexe in Abhängigkeit vom pH-Wert

pH	lg α _{CN(H)}	lg α _{Fe²⁺(OH)}	lg α _{Fe³⁺(OH)}	lg β' Fe(CN) ₆ ⁴⁻	lg β' Fe(CN) ₆ ³⁻
13,8	0	4,3	21,3	19,7	9,7
13,2	0	3,7	20,1	20,3	10,9
12,6	0	3,1	18,9	20,9	12,1
12,0	0	2,5	17,7	21,5	13,3
11,4	0	1,91	16,5	22,08	14,49
10,8	0,01	1,32	15,3	22,63	15,65
10,2	0,03	0,78	14,1	23,02	16,70
9,6	0,12	0,35	12,9	22,93	17,38
9,0	0,35	0,12	11,7	21,76	17,08
8,4	0,78	0,03	10,5	19,30	15,83
7,8	1,32	0,01	9,3	16,06	13,77
7,2	1,90	0	8,1	12,57	11,47
6,6	2,50	0	6,9	8,99	9,09
6,0	3,10	0	5,7	5,40	6,7
5,4	3,70	0	4,5	1,8	4,3
4,8	4,30	0	3,31	-1,8	1,7
4,2	4,90	0	2,15	-5,4	-0,45
3,6	5,50	0	1,11		-3,11
3,0	6,10	0	9,96		-6,56
2,4	6,70	0	0,11		
1,8	7,30	0	0,03		

Tabelle 12. Bildungsrate des $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$

pH	$100 \gamma \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$				$100 \gamma \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$			
	C _{CN} :6	3	1,5	0,75	C _{CN} :6	3	1,5	0,75
13,8	99,5	99,1	98,3	97,0	0,3	< 10 ⁻²	< 10 ⁻³	< 10 ⁻⁵
13,2	99,6	99,45	98,8	97,8	11,6	0,8	0,02	< 10 ⁻³
12,6	99,8	99,6	99,3	98,8	44,5	17	1,5	0,04
12,0	99,9	99,75	99,6	99,3	69,0	50	22,5	2,7
11,4	99,99	99,85	99,7	99,5	84,5	72	55	28
10,8	99,995	99,9	99,85	99,7	91,6	86	74,5	58,5
10,2	> 99,999	99,94	99,9	99,8	95,5	92,5	87	76
9,6	> 99,999	99,95	99,92	99,85	97,3	95,1	91,4	84
9,0	99,997	99,95	99,91	99,85	97,7	95,8	92,7	87
8,4	99,995	99,9	99,85	99,7	96,8	94,4	90	82
7,8	99,8	99,8	99,65	99,4	94,5	90,3	84	71
7,2	99,75	99,55	99,2	98,55	90	82	69	50
6,6	99,0	98,2	96,8	93	80	66	44	17
6,0	95,95	93	87	77	62	39	11,6	0,8
5,4	84	71	54	27	34	7,7	0,3	< 10 ⁻²
4,8	44	15	1,6	< 0,1	5,0	1,0	< 10 ⁻²	
4,2	0,35	< 0,1	< 0,1		0,07	< 10 ⁻²		
3,6	< 0,1							

Tabelle 13. Bildungsrate des $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ in Gegenwart von S^{2-}

pH	$\alpha_{\text{S}(\text{H})}$	$100 \gamma \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$			
		C _{CN} = 6	3	1,5	0,75
13,8	0,03				
13,2	0,10	99,15	98,5	97,4	95,3
12,6	0,30	99,2	98,6	97,6	95,7
12,0	0,70	99,35	98,8	97,8	96,3
11,4	1,2	99,45	99,05	98,3	96,8
10,8	1,8	99,55	99,2	98,6	97,5
10,2	2,4	99,65	99,35	98,8	97,9
9,6	3,0	99,65	99,35	98,85	97,95
9,0	3,6	99,5	99,15	98,75	97,3
8,4	4,2	99,05	98,2	96,7	94,5
7,8	4,9	97,2	95	91,5	84,5
7,2	5,5	92	85	73	56,5
6,6	6,5	77	62	37,5	10,6
6,0	7,6	46,5	19	10	0,1
5,4	8,7	7,6	1,5	< 0,01	< 0,01
4,8	9,9	< 0,01	< 0,01		
4,2	11,1				
3,6	12,3				
3,0	13,5				

Tabelle 14. Zusammenhang zwischen HCN-Gasentwicklung und pH-Wert

Probe	pH ohne KCN	pH mit KCN	HCN-Entwicklung	
			mval/15 g Boden	val %
1	7,78	11,20	1,225	4,0
2	12,52	12,58	0,625	2,1
3	8,35	11,14	1,65	5,4
4	7,78	11,14	1,25	4,1
5	7,50	11,10	0,675	2,2
6	7,16	10,84	1,025	3,4
7	1,32	10,00	5,275	17,3
8	7,35	11,05	2,325	7,6
9	7,84	—	—	—
11	6,80	10,40	1,675	5,5
14	6,53	10,60	3,225	10,5
21	4,32	10,58	1,05	3,4
22	3,04	10,40	2,625	8,6
24	3,60	9,80	6,6	21,7
25	4,16	10,19	5,225	17,2
26	6,40	7,25	4,425	14,5
27	7,25	9,88	1,95	6,4
24 ⁺	—	—	6,65	21,8
24 ⁺⁺	—	—	0,075	0,25
ohne Boden	—	11,46	0,6	2,0
23	1,56	9,28	5,8	19,0

⁺ mit 60 g Probe 24 überschichtet

⁺⁺ mit 60 g Probe 2 überschichtet

— nicht bestimmt



Abb. 1. Teilansicht einer Deponie. Im Vordergrund Rißbildung mit Gasaustritten und Erhebungen. Schwarze und weiße Zonen deuten auf Schwefelsäure-, Salz(Sulfat)- und Schwefelbildung hin

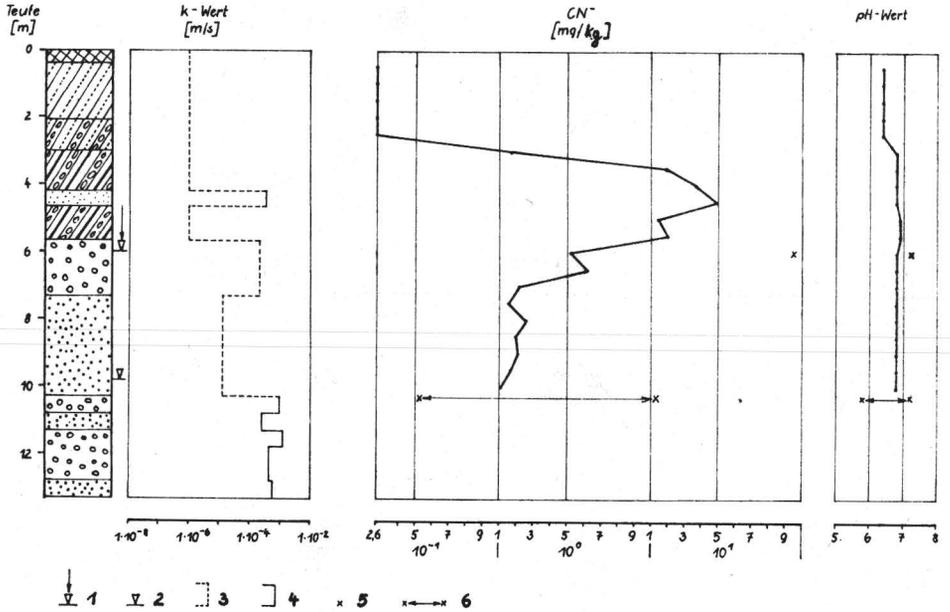


Abb. 2. Untersuchungsbohrung 3 mit Kontaminationsprofil des Anstehenden. 1 gefaßtes oberes Grundwasser; 2 Grundwasseroberfläche. *k*-Werte: 3 geschätzt; 4 berechnet nach Beyer. Werte: 5 im oberen Grundwasser; 6 Streubreite im Grundwasser

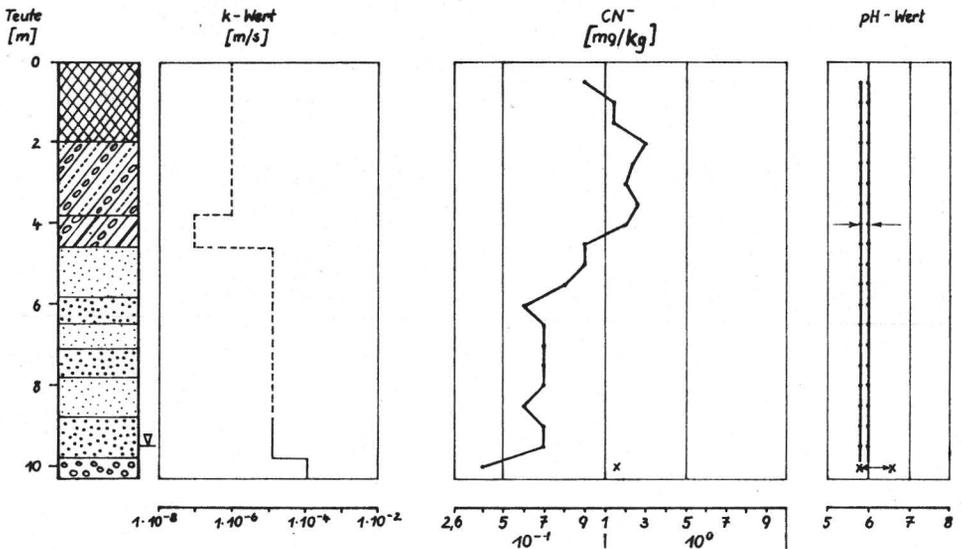


Abb. 3. Untersuchungsbohrung 4 mit Kontaminationsprofil (Legende wie Abb. 2)

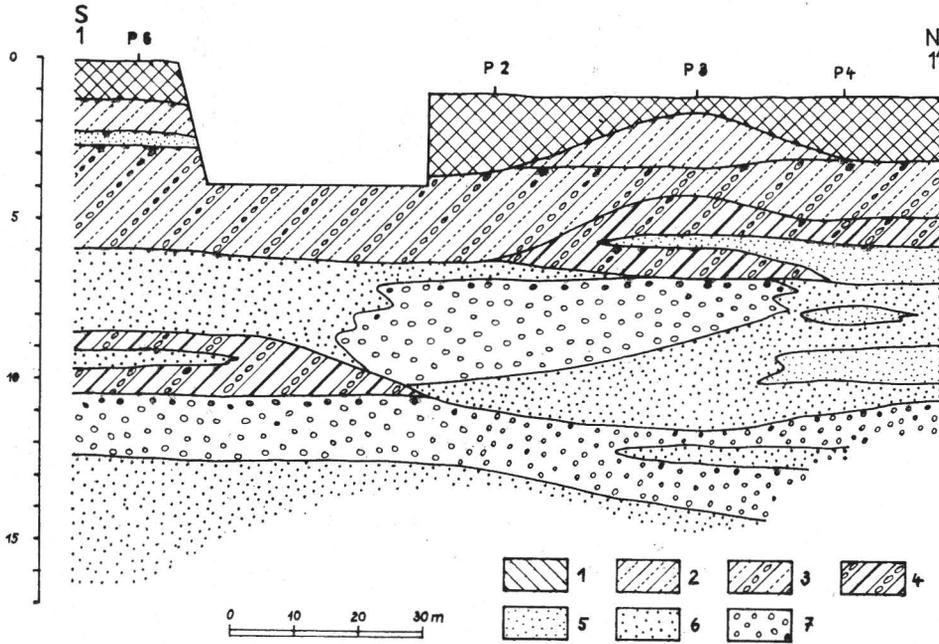


Abb. 4. Geologischer Schnitt etwa senkrecht zur Grundwasserfließrichtung.
 1 Auffülle; 2 Lößlehm; 3 Geschiebelehm; 4 Geschiebemergel; 5 vorwiegend Feinsand;
 6 Mittel- und Grobsand; 7 Fein- und Mittelkies

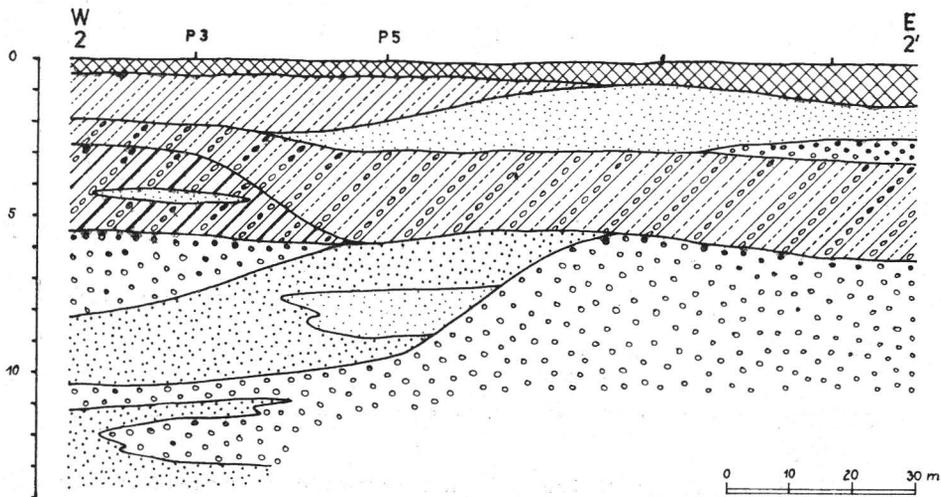


Abb. 5. Geologischer Schnitt etwa im Verlauf der Grundwasserfließrichtung
 (Legende wie Abb. 4)

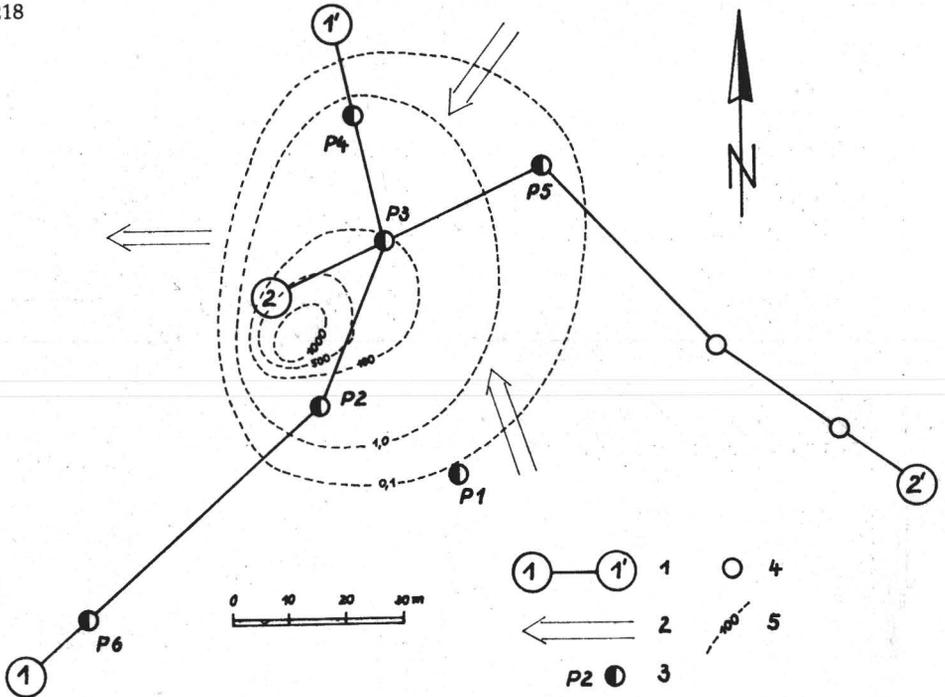


Abb. 6. Lageskizze

1 Spur geologischer Schnitte; 2 Grundwasserfließrichtung; 3 Grundwasserbeobachtungsbohrung; 4 Altbohrung; 5 Isolinien der CN⁻-Gehalte im oberen Grundwasser in mg/l

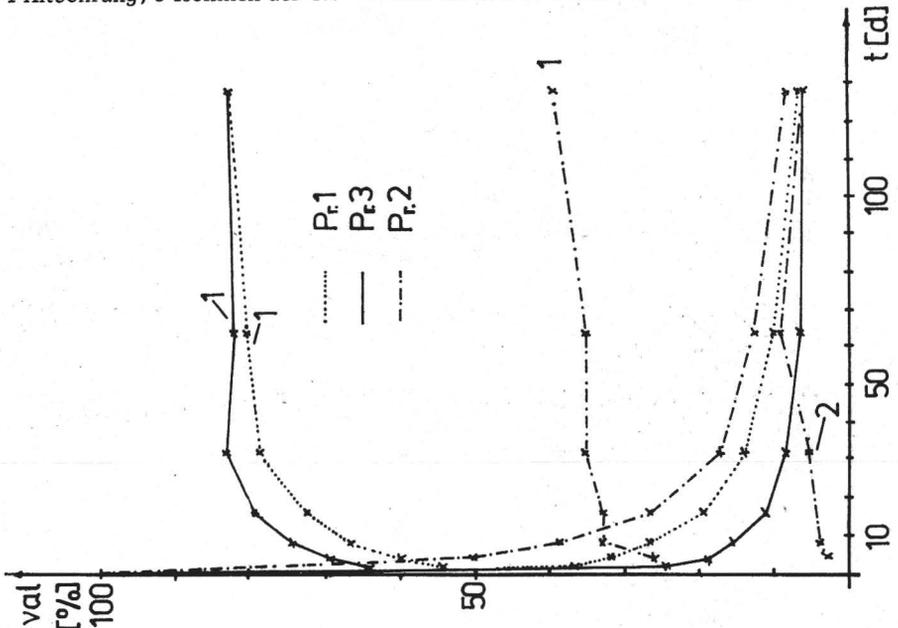


Abb. 7. Umsatz der CN⁻-Ionen mit einem Eisenoxidschlamm einer Pigmentproduktion (Pr. 1), mit einer Braunkohlenelektrofilterasche (Pr. 2) und einem Eisenhydroxidschlamm (Pr. 3) eines Wasserwerkes.

1 Hexacyanoferrat(III)-Bildung; 2 Thiocyanatbildung

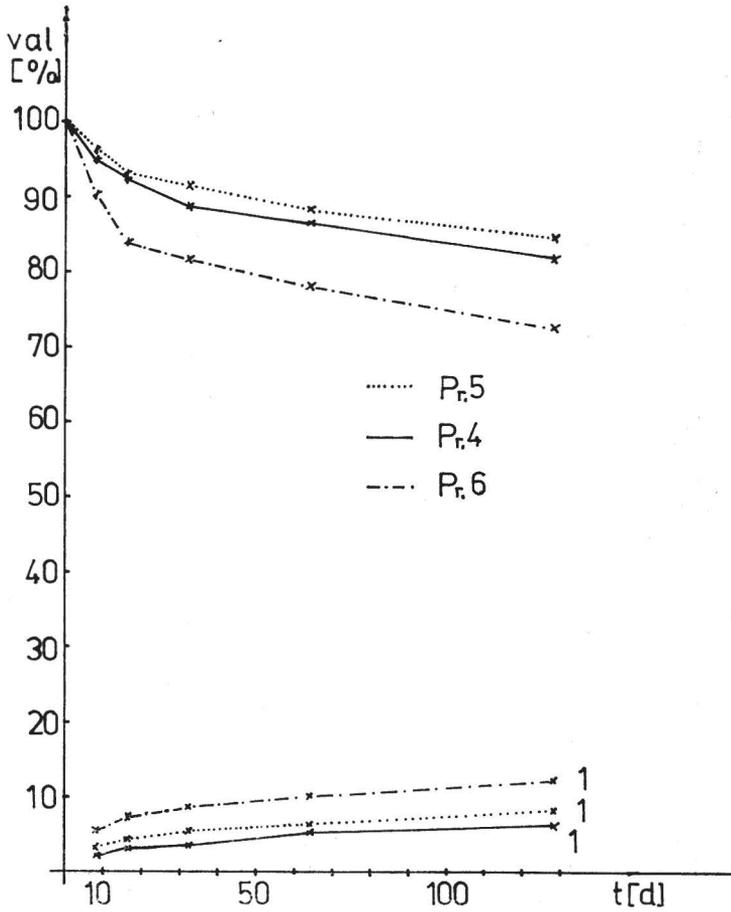


Abb. 8. Wechselwirkung der CN⁻-Ionen mit natürlichen Materialien.
Pr. 4: Löß; Pr. 5: Gehängelehm; Pr. 6: Auelehm. - 1 [Fe(CN)₆]³⁻-Bildung

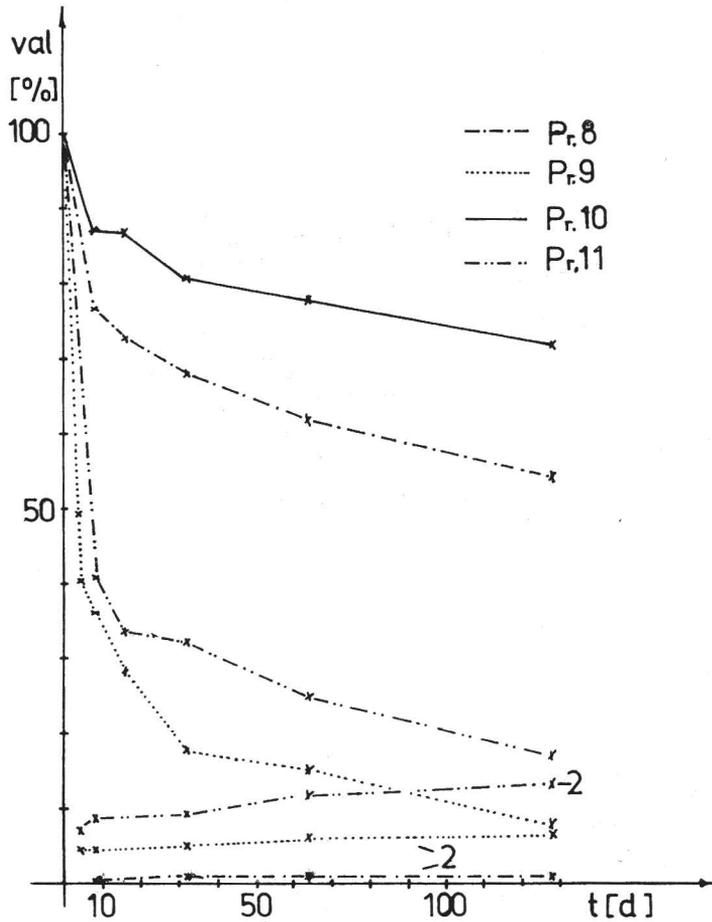


Abb. 9. CN^- -Ionenabnahme in Deponiematerialien aus verschiedenen Tiefen.
(Nicht durch Gasaustritt aktiviert.)

Pr. 8: 0-5 cm; Pr. 9: 10-20 cm; Pr. 10: 45-50 cm; Pr. 11: 50-55 cm.
2 Thiocyanatbildung

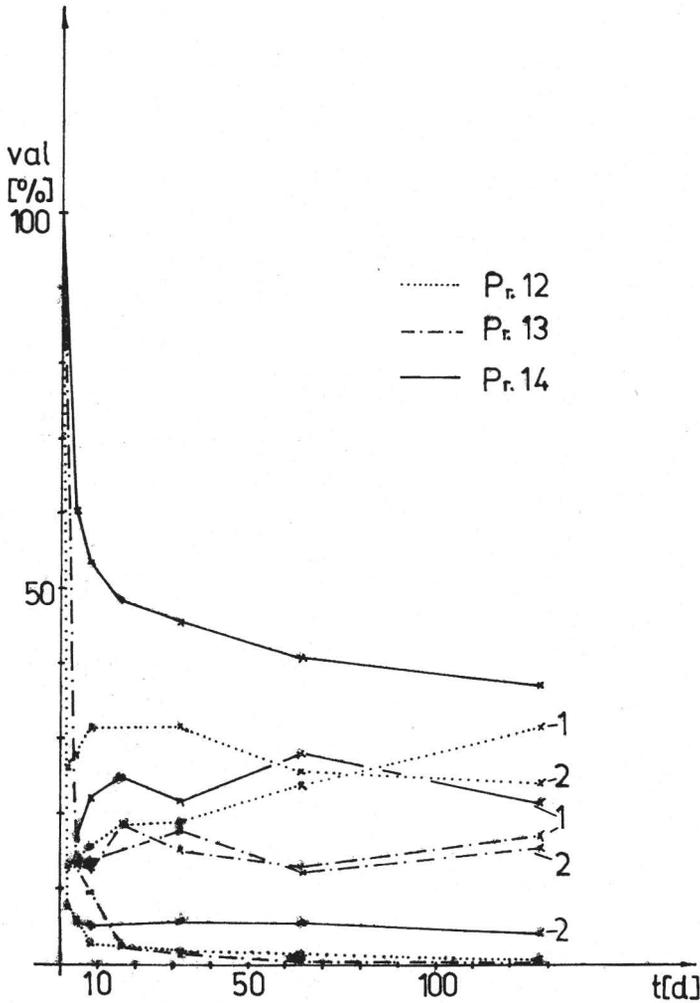


Abb. 10. CN^- -Ionenabnahme in Deponiematerialien aus verschiedenen Tiefen. (Entnahmestandort war gekennzeichnet durch Gasaustritte, SO_4^{--} -Bildung und S-Ablagerungen.)

Pr. 12: 5–10 cm; Pr. 13: 14–20 cm; Pr. 14: 20–28 cm.

1 Hexacyanoferratbildung; 2 Thiocyanatbildung

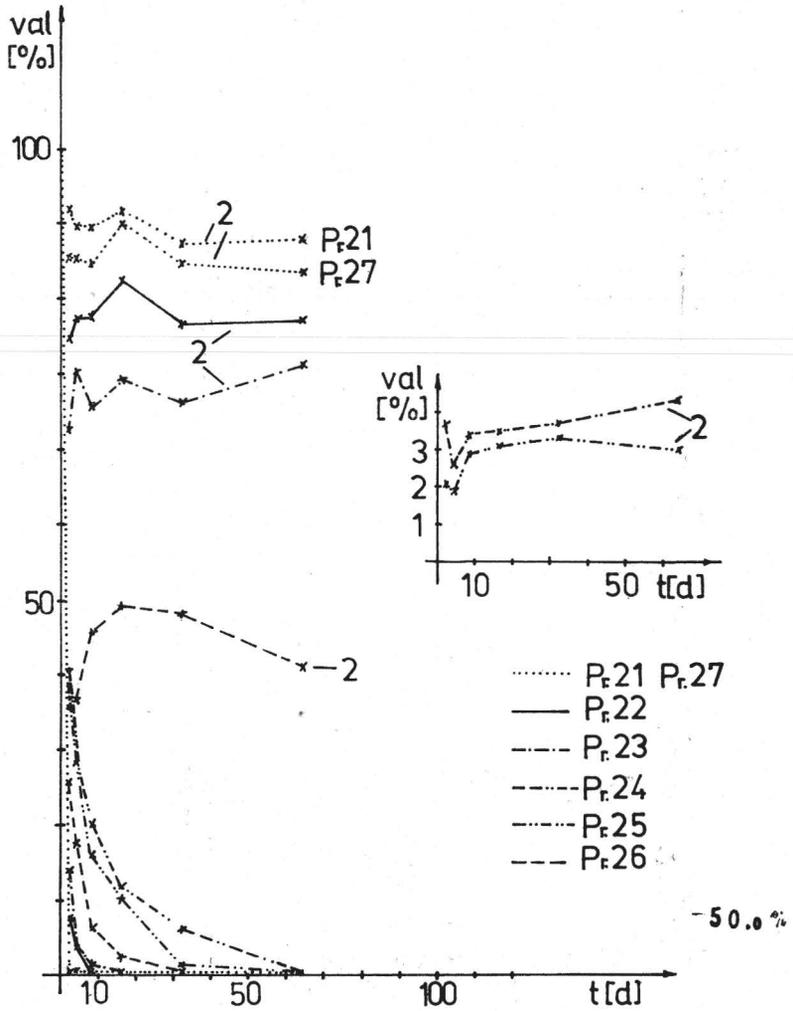


Abb. 11. CN^- -Ionenabnahme in verschiedenen Deponieböden (Oberfläche).
 (Entnahmestandorte waren durch Gasaustritte, SO_4^{2-} -Bildung und S-Ablagerungen gekennzeichnet.)
 2 Thiocyanatbildung

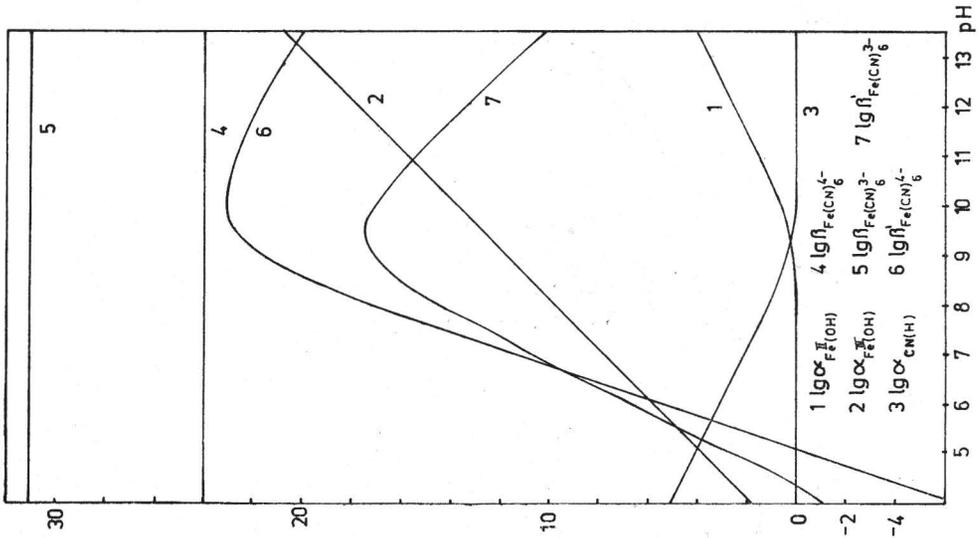


Abb. 12. Abhängigkeit verschiedener α - und β -Funktionen vom pH-Wert

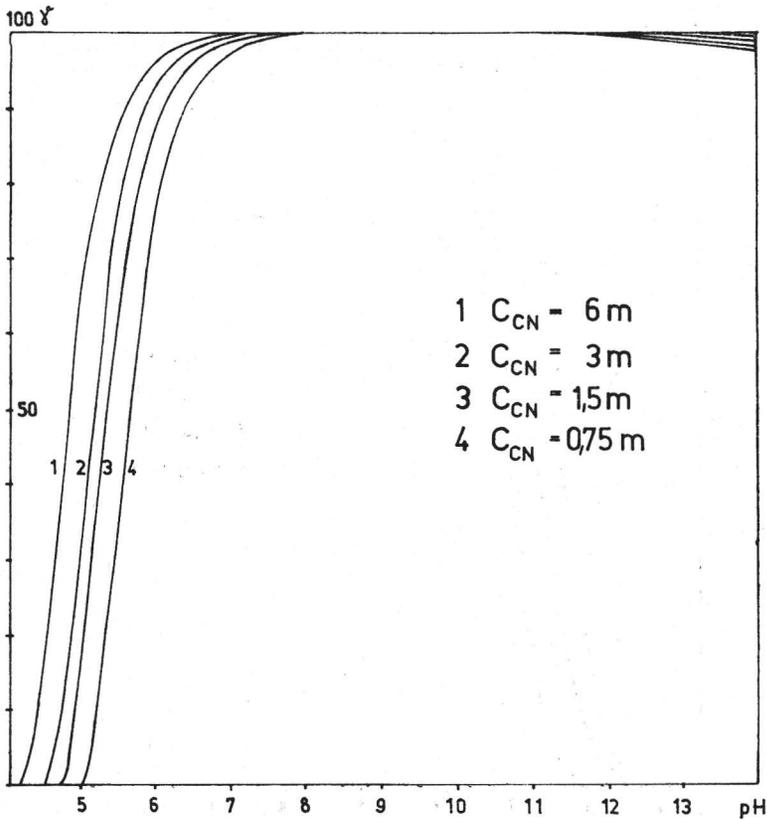
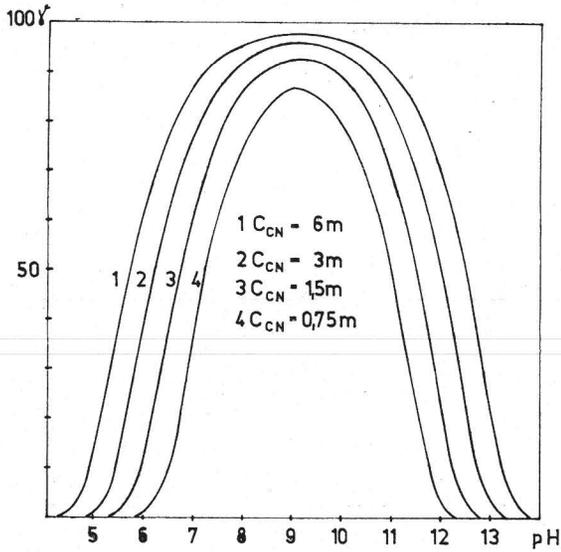
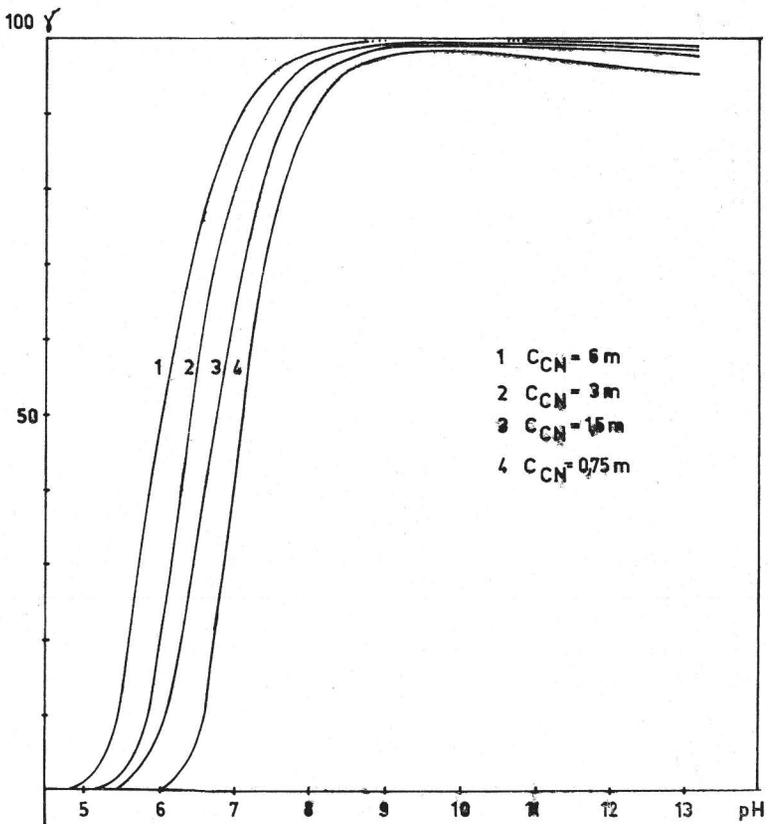


Abb. 13. Bildungsrate $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$

Abb. 14. Bildungsrate $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ Abb. 15. Bildungsrate $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ in Gegenwart von S^{2-} -Ionen

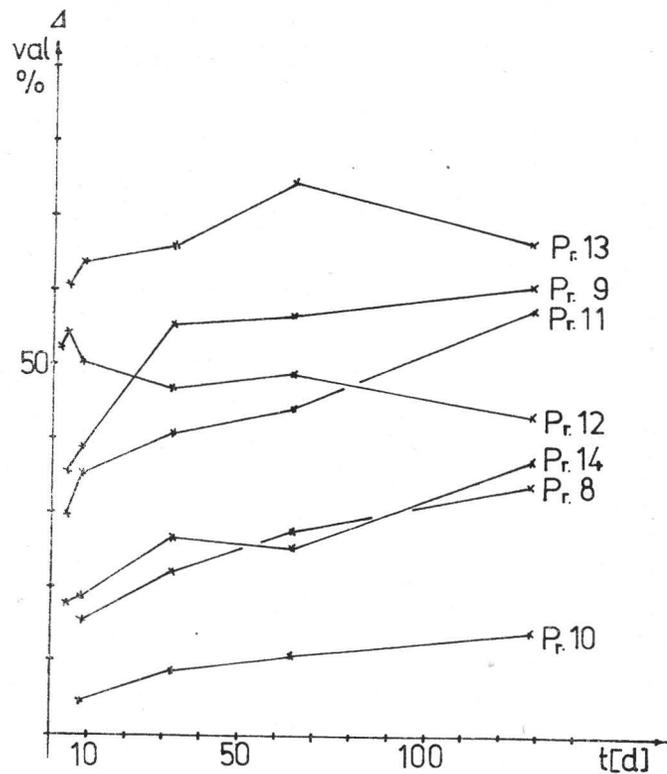


Abb. 17
 Δ -Werte verschiedener Proben in Abhängigkeit von der Zeit (Tage)

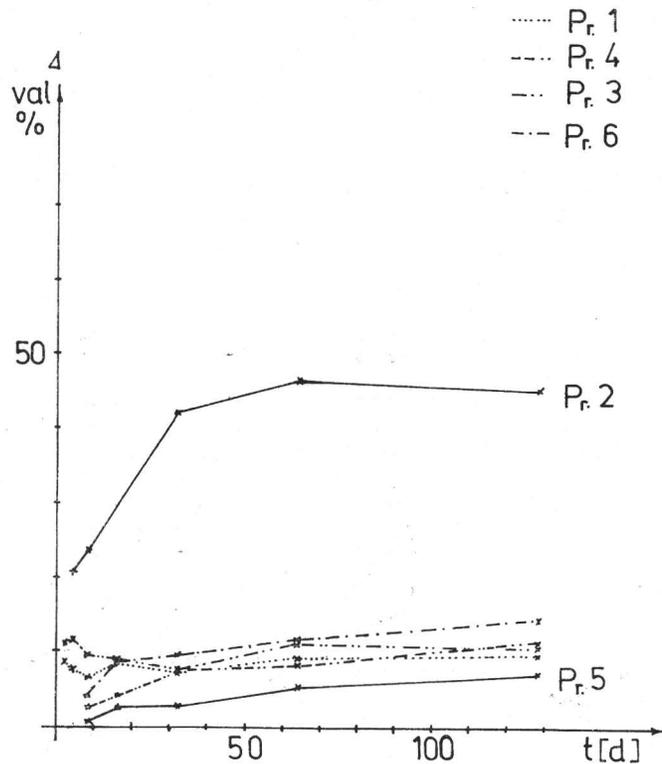


Abb. 16
 Δ -Werte verschiedener Proben in Abhängigkeit von der Zeit (Tage)

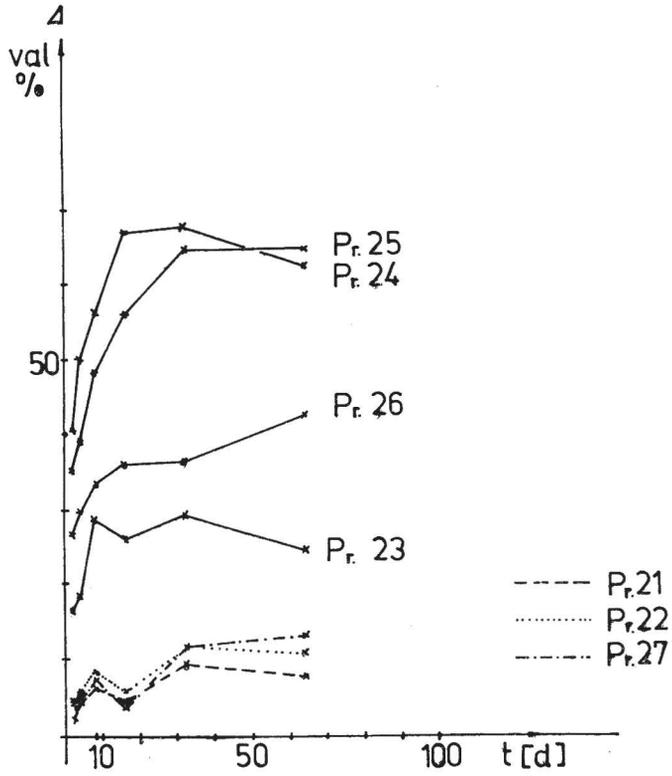


Abb. 18. Δ -Werte verschiedener Proben in Abhängigkeit von der Zeit (Tage)

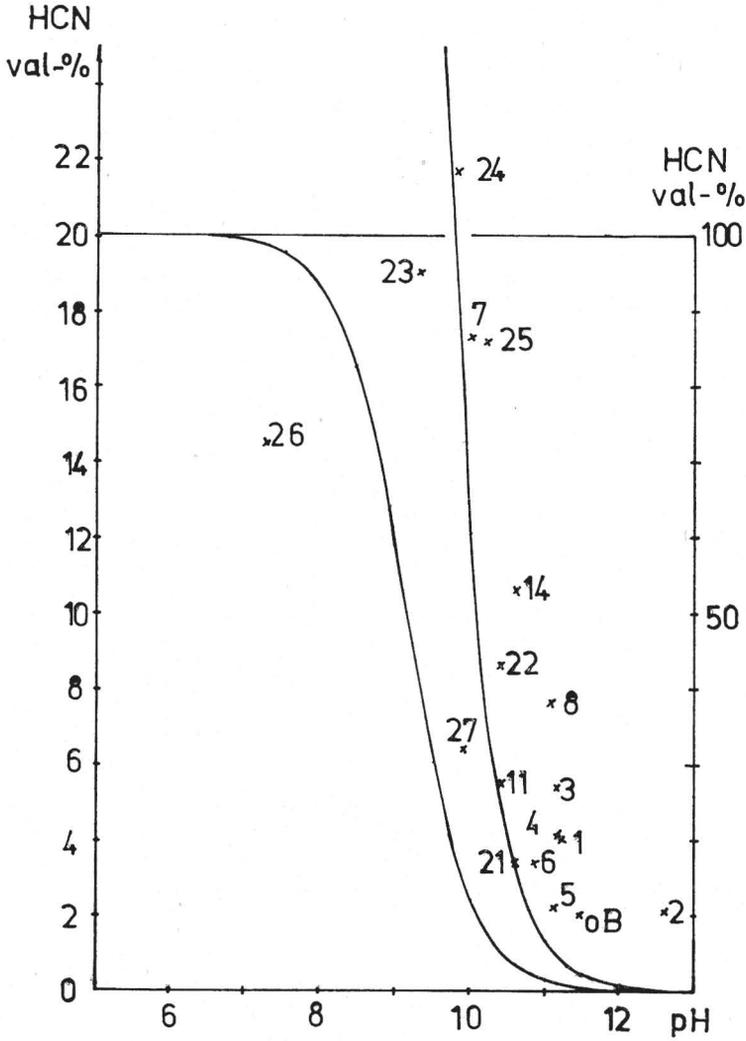


Abb. 19. HCN (Gas-)Entwicklung in Abhängigkeit vom pH-Wert (eingetragene Punkte sind experimentell ermittelt worden)

— theoretischer Kurvenverlauf der HCN-Gasentwicklung