



Doctoral Thesis

## **Cu(II)-Komplexierung durch gelöstes organisches Material in Wasserextrakten aus Laubstreu sowie durch seine Molekularfiltrations- und Umkehrphasen-Chromatographie- Fraktionen**

**Author(s):**

Luster, Jörg

**Publication Date:**

1990

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000568902> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH Nr. 9059

**Cu(II)–Komplexierung durch gelöstes organisches  
Material in Wasserextrakten aus Laubstreu  
sowie durch seine Molekularfiltrations–  
und Umkehrphasen–Chromatographie–Fraktionen**

**ABHANDLUNG**

zur Erlangung des Titels

**DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN**

der

**EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH**

vorgelegt von

**JÖRG LUSTER**

dipl. Chem. ETH

geboren am 17. Dezember 1960

von Horgen (ZH)

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. B. Magyar, Referent

Prof. Dr. G. Geier, Korreferent

Dr. P. Blaser, Korreferent

Zürich 1990

Zentralstelle der Studentenschaft

## Zusammenfassung

Es wurde die Cu(II)-Komplexierung durch gelöstes organisches Material (GOM) in Wasserextrakten aus getrockneter und gemahlener Laubstreu sowie durch Fraktionen des GOM untersucht.

Die Struktur des GOM und seiner Fraktionen wurde mit Molekül - Absorptions - Spektrometrie, IR - und  $^1\text{H}$  - NMR - Spektroskopie untersucht. Es handelt sich vorwiegend um Kohlenhydrate, gesättigte aliphatische Carbonsäuren und Phenole.

Konditionale Stabilitätskonstanten  $K'$  und Cu(II) - Bindungskapazitäten  $(L)_\xi$  wurden mit einer Gleichgewichts - Ionenaustauscher - Methode (GIM) bestimmt.

Eine Besonderheit der GIM war das Arbeiten im nicht linearen Bereich der  $\text{Cu}^{2+}$  - Adsorptionsisotherme, welche als Langmuir - Isotherme beschrieben werden konnte. Die Methode wurde anhand der Cu(II) - Komplexe von Oxalat und Citrat im pH - Bereich 4 bis 8 überprüft.

Die Cu(II) - Komplexierung durch GOM im Kastanienstreu - Extrakt wird durch die folgenden Konstanten charakterisiert:

$$\log K' (\text{Quasipartikel CuL}) = 4.05 + 0.34 * \text{pH} \quad (I = 0.01 \text{ mol/l; pH 4 bis pH 8}).$$

$$(L)_\xi : 0.18 (\text{pH 4}) \text{ bis } 1.96 (\text{pH 8}) \text{ mol/kg}$$

$$\log \beta_{0,0,5} (\text{Quasipartikel CuH}_{0,5}\text{L}) = 10.7 \quad (\text{pH - unabhängige Konstante, gültig von pH 4 bis pH 7})$$

Mit Molekularfiltration wurde das GOM im Kastanienstreuextrakt in 5 Fraktionen aufgetrennt. Die Moleküle mit rel. Molekülmasse zwischen 1'000 und 100'000 weisen gegenüber den kleineren und grösseren Molekülen eine erhöhte Aromatizität und eine grössere relative Cu(II) - Bindungskapazität bei pH 6 auf. Die konditionalen Stabilitätskonstanten bei pH 6 sind für alle Fraktionen etwa gleich gross.

Mit hochauflösender Umkehrphasen - Flüssigchromatographie wurde das GOM aus drei Streuextrakten in je eine polare, nicht aromatische Fraktion und drei weniger polare Fraktionen mit einem hohen aromatischen Anteil aufgetrennt. Es wurden dabei eine schwach hydrophobe stationäre Phase für "Hydrophobic Interaction Chromatography" (HIC) und ein pH - Stufengradient verwendet. Die drei weniger polaren Fraktionen binden Cu(II) bei pH 6 etwas stärker als die polarste Fraktion, hingegen sind bei den Bindungskapazitäten keine Unterschiede feststellbar.

Mit keiner der beiden Trennmethoden wurde das Ziel, eine Auftrennung in sich komplex-chemisch deutlich unterscheidende Fraktionen, erreicht.

Zusätzliche Untersuchungen wurden zur Bindungsform von mitextrahiertem Al(III) im Kastanienstreuextrakt durchgeführt. Dieses ist bei pH 2.5 zu 55% leicht austauschbar gebunden. Der Rest, welcher zu 70% an Moleküle mit rel. Molekülmasse  $\geq 10'000$  gebunden ist, kann wie folgt extrahiert werden: zu 30% mit Fluorid bei pH 4; zu 70% mit 8-Hydroxychinolin bei pH 5; vollständig mit 8-Hydroxychinolin bei Temperaturen  $\geq 80^{\circ}\text{C}$ .

## Summary

Cu (II) - complexation by dissolved organic matter (DOM) in water extracts of dried and ground leaf litter and by fractions of the DOM was investigated.

The structure of the DOM and its fractions was investigated by means of molecular-absorption - spectrometry, IR - and <sup>1</sup>H - NMR - spectroscopy. The DOM consisted mainly of carbohydrates, saturated aliphatic carbonic acids, and phenols.

Conditional stability constants K' and Cu (II) binding capacities (L)<sub>±</sub> were determined by using an equilibrium ion exchange method (EIM).

A special feature of the EIM involved working in the non - linear part of the Cu<sup>2+</sup> - adsorption isotherm, which could be described as a Langmuir - isotherm. The method was tested with Cu (II) - complexes of oxalate and citrate in the pH - range 4 to 8.

Cu (II) - complexation by DOM in a chestnut leaf litter extract is characterized by the following constants :

$$\log K' (\text{quasiparticle CuL}) = 4.05 + 0.34 * \text{pH} \quad (I = 0.01 \text{ mol/l; pH 4 to pH 8}).$$

$$(L)_{\pm} : 0.18 (\text{pH 4}) \text{ to } 1.96 (\text{pH 8}) \text{ mol/kg}$$

$$\log \beta_{O,0.5} (\text{quasiparticle CuH}_{O,5}\text{L}) = 10.7 \quad (\text{pH - independent constant, valid from pH 4 to pH 7})$$

By means of molecular filtration, DOM in the chestnut leaf litter extract was separated into five fractions. The molecules with molecular weight between 1'000 and 100'000 have more aromatic structures and higher Cu (II) - binding capacities at pH 6 than either smaller or larger molecules. The conditional stability constants at pH 6 are of the same magnitude for all fractions.

By means of high - performance reversed phase liquid chromatography, DOM in each of three leaf litter extracts was separated into one polar, non - aromatic fraction and three less polar fractions with high aromaticity.

A weak hydrophobic resin for "hydrophobic interaction chromatography" (HIC) and a pH - step - gradient were used.

The three less polar fractions bound Cu (II) somewhat more strongly at pH 6 than the most polar fraction. Binding capacities are of the same magnitude for all fractions.

Neither of the two fractionation methods permitted the DOM to be separated into totally different fractions in respect of their Cu (II) - complexation chemistry.

In addition, investigations of the binding forms of Al(III) in the chestnut leaf litter extract were made. Fifty-five% was exchangeable at pH 2.5. Different fractions of the residual Al(III), of which 70% is bound by molecules with molecular weight  $\geq 10'000$ , can be extracted as follows: 30% with fluoride at pH 4; 70% with 8-hydroxyquinoline at pH 5; 100% with 8-hydroxyquinoline at temperatures  $\geq 80^{\circ}\text{C}$ .