161 Verhalten von Chromsalzen und Chromschlamm in verschiedenen Böden hinsichtlich Oxidation und Löslichkeit aus dem Jahre 1984

Von G. Schmid und W. Pauckner

In der vorliegenden Arbeit wird das Verhalten von leicht- und schwerlöslichen Chromverbindungen im Erdboden unter Berücksichtigung der Bodenbeschaffenheit (pH-Wert, Gehalt an organischen Substanzen, Schwermetallgehalt) beschrieben. Es wird gezeigt, dass sich leicht- und schwerlösliche Chromverbindungen im Boden in Bezug auf Oxidation und Elution unterschiedlich verhalten. Während nach Zusatz von löslichen CrIII-Verbindungen zum Boden in den meisten Fällen eine geringe Oxidation zu CrVI eintritt, ist nach Zusatz von $Cr(OH)_3$ kaum eine Oxidation zu beobachten. Die eluierbare Gesamtchrommenge ist pH-bedingt, bei $CrCl_3$-Zusatz höher als bei $Cr(OH)_3$-Zusatz. Setzt man den Bodenproben CrVI zu, findet in allen Fällen eine Reduktion zu CrIII statt.

This paper deals with the behaviour of chrome Compounds of high and low solubility in soil considering the nature of the ground (pH-value, proportion of organic components, and heavy metals). The author shows that chrome Compounds of high and low solubility in the soil react in a different way as to Oxidation and elution. Whereas after the addition of soluble CrIII-compounds to the soil mostly a slight Oxidation to CrVI takes place, there is after adding $Cr(OH)_3$ hardly any Oxidation noticeable. The total'elutriatable quantity of chrome depends on the pH-value, higher with the addition of $CrCl_3$ than with the addition of $Cr(OH)_3$. If you add CrVI to the soil samples, there will be a reduction to CrIII in each test.

Einleitung

Solange mit CrIII-Salzen gegerbt wird, fallen CrIII-haltige Abwässer an. Durch verschiedene Verfahrensmassnahmen, wie Ausfällen der Restflotten, Wiederverwenden der anfallenden Restflotten oder Verwenden von hochauszehrenden Chromgerbstoffen, kann der CrIII-Gehalt in den Abwässern zwar wesentlich verringert werden, jedoch gelangen trotz dieser Verfahrensmassnahmen noch CrIII-Ionen in das Mischabwasser. Dort werden die CrIII-Ionen bei pH-Werten über 7 als $Cr(OH)_3$ ausgefällt und können so in den Klärschlamm gelangen. Nach der neuen Klärschlammverordnung dürfen Schlämme nur dann landwirtschaftlich verwertet werden, wenn sie bestimmte Grenzwerte nicht überschreiten. Für Chrom liegt der Grenzwert bei 1200 mg/kg TS. Ferner darf der Schwermetallgehalt der Böden bestimmte Grenzwerte nicht übersteigen; für Chrom liegt er bei 100 mg/kg Boden, bei höheren Werten ist ein Aufbringen von chromhaltigem Klärschlamm untersagt. Zusätzlich ist die Aufbringungsmenge festgelegt, innerhalb von 3 Jahren dürfen nicht mehr als 5 Tonnen Trockenmasse Klärschlamm je Hektar aufgebracht werden, das entspricht ca. 1 mg Cr/kg Boden innerhalb eines Jahres.

Verschiedene Autoren haben sich mit der Frage beschäftigt, was passiert mit Cr-Ionen im Erdboden. Kann eine Oxidation von CrIII zu CrVI eintreten, von welchen Faktoren wird diese Reaktion beeinflusst?

Fenke und Kick konnten zeigen, dass nach Zusatz von CrVl-Ionen im Erdboden eine Reduktion stattfindet. Bartlett und James haben festgestellt, dass unter bestimmten Voraussetzungen im Erdboden nach Zusatz von $CrCl_3$ eine absolut geringe Oxidation zu 6-wertigem Chrom eintreten kann. Bevorzugt läuft diese Reaktion in manganhaltigen Böden ab, wobei höherwertige Manganoxide und spezielle Bakterien diese Reaktion begünstigen sollen. Unsere Untersuchungen über Löslichkeitsveränderungen und Oxidationsverhalten von Chromhydroxidschlämmen haben gezeigt, dass selbst unter extremen Bedingungen wie UV-Bestrahlung nur geringe CrIII-Mengen im Hydroxidschlamm oxidiert werden können. Die vorliegende Arbeit soll Aufschluss darüber geben, ob im Erdboden nach Zusatz von Chromhydroxidverbindungen, wie sie üblicherweise im Klärschlamm vorhanden sind, eine Oxidation zu CrVl eintreten kann.

Versuchsdurchführung

Der natürliche Chromgehalt der Erdböden schwankt in weiten Grenzen und kann den nach der Klärschlammverordnung zulässigen Bodengrenzwert überschreiten. Der CrIII-Gehalt der von uns untersuchten Bodenproben lag zwischen 14 und 107 mg/kg Boden. Die Bodenproben unterschieden sich hinsichtlich pH-Wert und Gehalt an organischen Substanzen. Die Zusammensetzung der Bodenproben ist in Tab. 1 dargestellt. Da die Oxidation von Grill in getrockneten Bodenproben langsamer und in geringerem Umfang abläuft als in feldfrischen Böden, wurden die Erdböden vor der Chromzugabe auf einen Wassergehalt von ca. 10% eingestellt und 50 Tage bei Raumtemperatur gelagert, um den Boden zu aktivieren. Mit der Chromzugabe wurde der Wassergehalt auf 20% angehoben, was dem durchschnittlichen Wassergehalt von feldfrischen Böden entspricht.

Dem Boden wurden einmal leichtlösliche CrIII-Verbindungen in Form von $CrCl_3$ zugesetzt, wie sie von Bartlett und James für ihre Untersuchungen eingesetzt werden. Parallel wurden die Bodenproben mit schwerlöslichem $Cr(OH)_3$ versetzt; in dieser Form liegen sie im Klärschlamm vor. Diese Untersuchungen sollen zeigen, dass leichtlösliche CrIII-Verbindungen und schwerlösliche CrIII-Verbindungen sich hinsichtlich ihres Oxidationsverhaltens in Erdböden unterscheiden. Neben dem CrVl-Gehalt wurde die gesamte eluierbare Chrommenge ermittelt, um eine Bestätigung dafür zu erhalten, dass CrIII-Ionen im Erdboden innerhalb kurzer Zeit fest gebunden werden und damit nicht mehr bzw. nur schwer pflanzenverfügbar sind.

Den Bodenproben wurden 520 bzw. 1000 mg Cr_3 + als $CrCl_3$ zugesetzt und 1000 mg Cr_3+ als frisch gefällter Chromhydroxidschlamm. Um einen Anhaltspunkt über die reduzierende Wirkung eines Bodens zu bekommen, wurden die Bodenproben auch mit 15 mg Cr6+ (als K2Cr207) versetzt und der zeitliche Verlauf der Reduktion ermittelt. Die Elution der Bodenproben erfolgte einmal mit der 5fachen Menge (bezogen auf Bodenmaterial) an KH2P04 (c = 0,01 mol/l) 15 Minuten lang in Anlehnung an die Versuche von Bartlett und James. Zum anderen wurden die Bodenproben mit der 10fachen Menge Wasser eluiert, und zwar 24 Stunden lang in Anlehnung an die DEV-Vorschrift S 48. Die Bodenproben wurden 1 Jahr lang untersucht, wobei-am Anfang die Untersuchungsabstände wenige Stunden bis einige Tage betragen haben. Mit zunehmender Versuchsdauer wurden die Abstände zwischen den Untersuchungen größer gewählt.

Analysenmethoden

Der CrVl-Gehalt wurde in Anlehnung an die DEV-Methode E 108 mit Diphenylcarbazid ermittelt. Zusätzlich wurde teilweise der CrVl-Gehalt polarographisch bestimmt. Der Gesamtchromgehalt wurde

mittels Atomabsorptionsspektroskopie ermittelt.

Untersuchungsergebnisse

Verhalten von CrIII-und CrVI-Ionen in schwach alkalischen Böden pH 7,1-8,0

Die Reduktion der zugesetzten 15 mg Cr^{6}+/kg Boden erfolgt langsam. Nach einer Woche war noch fast die gesamte zugesetzte CrVI-Menge nachweisbar. Im Boden I (Rohlöß) konnte noch nach 91 Tagen 50% der zugesetzten CrVI-Menge gefunden werden, nach 143 Tagen noch ca. 10%. In den untersuchten alkalischen Erdbodenproben war CrVI relativ beständig (Abbildung 1).

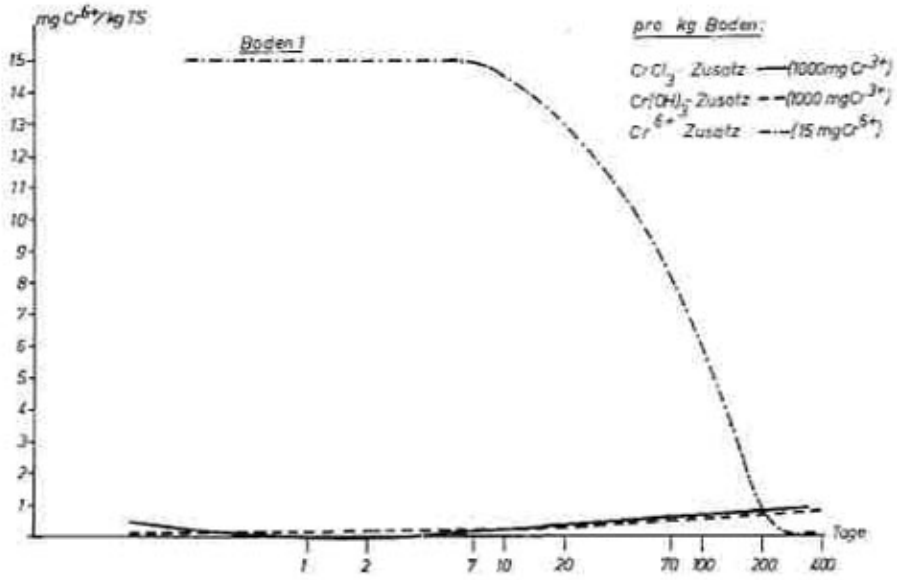
Nach Zusatz von 1000 mg Cr^{3}+ in Form von frisch gefälltem $Cr(OH)_3$ pro kg Boden fand nur in einem der 3 untersuchten Böden nach 2 Wochen eine leichte Oxidation statt, pro kg Boden entstanden hier max. 2 mg Cr^{6} + , bis zum 190. Untersuchungstag blieb der Wert annähernd konstant, nach 1 Jahr lag der CrVI-Wert unter der Nachweisgrenze. Im 1. Boden trat nach ca. 100 Tagen eine leichte Oxidation ein, max. entstanden hier 1,5 mg Cr^{6}+/kg Boden. Der 3. Boden zeigte nach 300 Tagen noch keine Oxidationswirkung (Abb. 1).

Außer Boden 1 zeigten die alkalischen Böden 3 Stunden nach Zusatz von 520 bzw. 1000 mg Cr_3 + , als $CrCl_3$-6 H20 zugeführt, Oxidationswirkung. Maximal entstanden direkt nach CrCl3 X 6 H_2O-Zusatz 7 mg Cr^{6} +/kg Boden im Wassereluat. In einem Fall (Boden 2) konnten die Werte noch nach 1 Jahr nachgewiesen werden, im anderen Boden verlief die Reduktion schneller. In den Phosphateluaten waren die CrVI-Gehalte um ca. 50% niedriger. Im Rohlöß (Boden 1) konnten erst nach ca. 30 Tagen CrVI-Ionen nachgewiesen werden, max. entstanden hier nach 1 Jahr 1,5 mg Cr^{6}+/kg Boden (Abbildung 1).

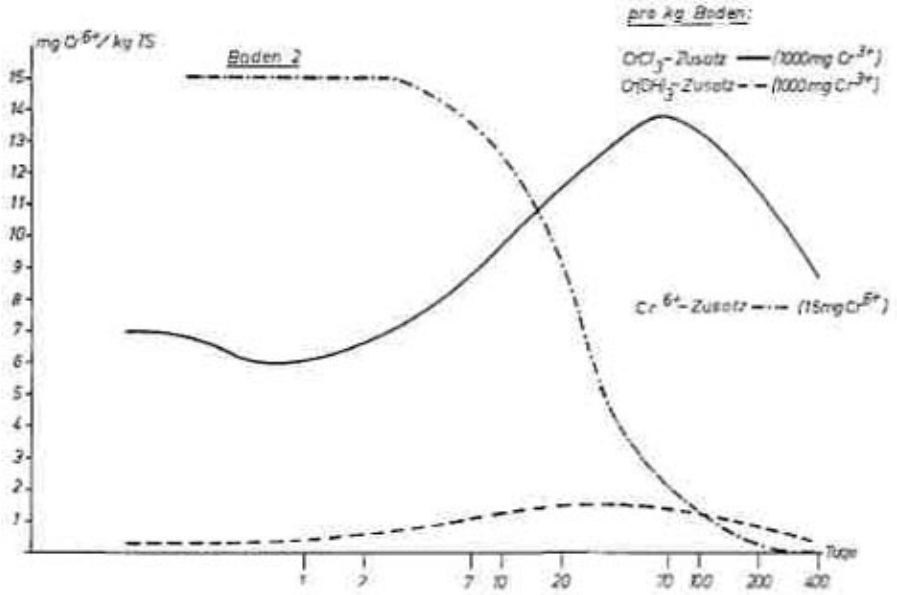
Infolge der relativ hohen pH-Werte in den Eluaten - Wassereluat ca. pH 8, Phosphateluat ca. pH 6 - lag der gesamte eluierbare Chromgehalt in der Größenordnung der ermittelten CrVI-Werte. Bemerkenswert war, dass sogar nach Zusatz von 1000 mg leichtlöslichem Cr_3+ nur wenige mg der zugesetzten Chrommengen eluiert werden konnten.

Bei der in der Tabelle 1 aufgeführten Probe 4 handelt es sich um keinen herkömmlichen Erdboden, sondern vielmehr um einen biologisch sehr aktiven Kompost, der einen hohen Gehalt an organischer Substanz aufweist. Aus diesem Grund ist auch das unterschiedliche Verhalten bei der Zugabe von löslichem Chromlllchlorid zu erklären. Allerdings zeigt sich auch hier wieder die sehr schnelle Rückreduktion der gebildeten CrVI-Ionen, so dass schon nach kurzer Zeit die Grenze der Nachweisbarkeit erreicht wird.

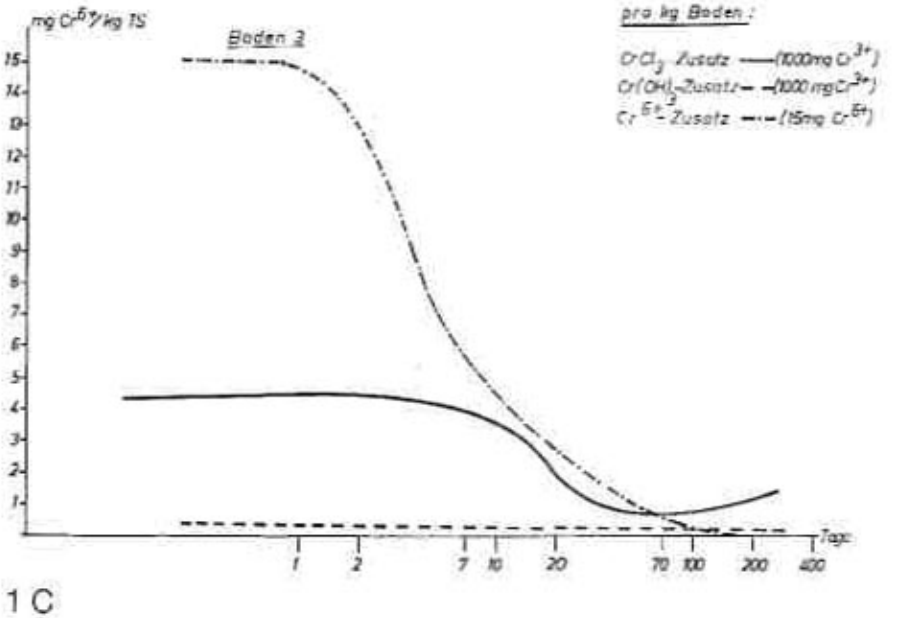
Abbildung 1:


mg Cr6+/kg TS
Boden 1
pro kg Boden:
CrCl3 Zusatz —(1000mg Cr3+)
Cr(OH)3 Zusatz - -(1000 mg Cr3+)
Cr6+ Zusatz -·-(15 mg Cr6+)
Tage
1 2 7 10 20 70 100 200 400

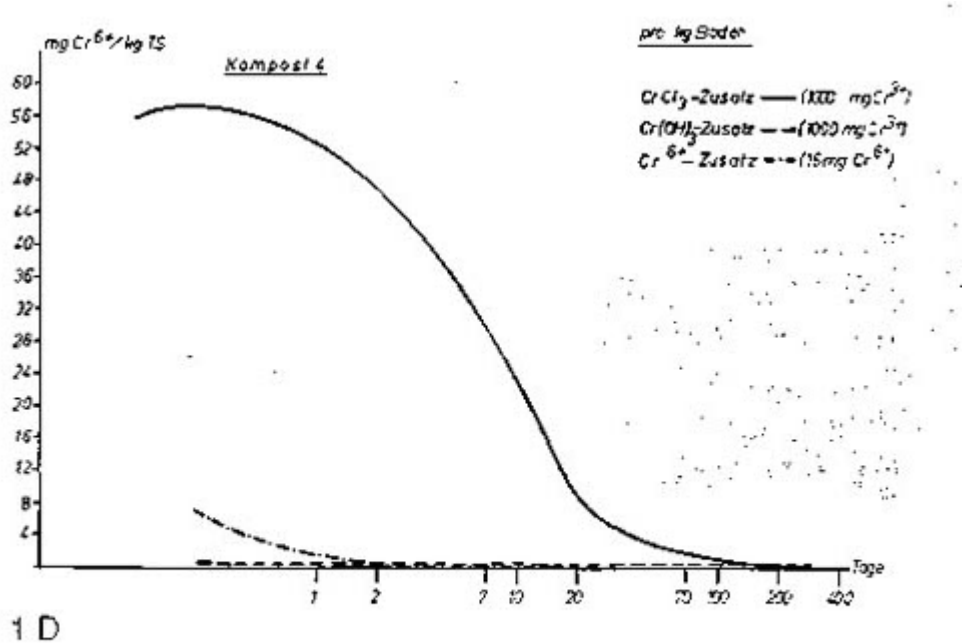
1 A


mg Cr6+/kg TS
Boden 2
pro kg Boden:
CrCl3-Zusatz —(1000mg Cr3+)
Cr(OH)3-Zusatz - -(1000mg Cr3+)
Cr6+-Zusatz -·- (15mg Cr6+)
Tage
1 2 7 10 20 70 100 200 400

1 B


mg Cr6+/kg TS
Boden 3
pro kg Boden:
CrCl3 Zusatz —(1000mg Cr3+)
Cr(OH)3-Zusatz - -(1000 mg Cr3+)
Cr6+-Zusatz -·-(15mg Cr6+)
Tage
1 2 7 10 20 70 100 200 400

1 C



1 D

Abb. 1 Verhalten von CrIII- und CrVI-Ionen in schwach alkalischen Böden in Abhängigkeit von der Zeit

Tabelle 1:

Tab. 1 Zusammensetzung der Bodenproben

Nr.	Bodenart	pH Wert	org.Subst. %	Cr mg/kgTS	Mn mg/kgTS
1	L	7,7	0,1	50	446
2	sL	7,5	2,1	42	636
3	sL	7,4	1,4	36	385
4	Kompost	7,1	6,9	28	591
5	sL	6,4	4,2	25,2	544
6	stL	6,4	7,8	47	1170
7	sL	6,4	1,8	39	583
8	lS	6,2	0,8	42	460
9	lS	6,0	1,4	15	529
10	L	5,8	3,0	14,3	1377
11	sL	5,2	1,9	22	478
12	tL	5,2	7,6	107	1672
13	sL	4,9	1,2	47	647

L = Lehm S = Sand T = Ton
l = lehmig s = sandig t = tonig

Bei Zugabe von CrVl-Ionen sind schon nach 1 ½ Tagen fast alle Ionen in den 3wertigen Zustand übergegangen. Im Falle des Chromhydroxids erfolgt überhaupt keine Änderung. Das bedeutet, dass trotz des biologisch äußerst aktiven Kompostes keine Oxidation erfolgt.

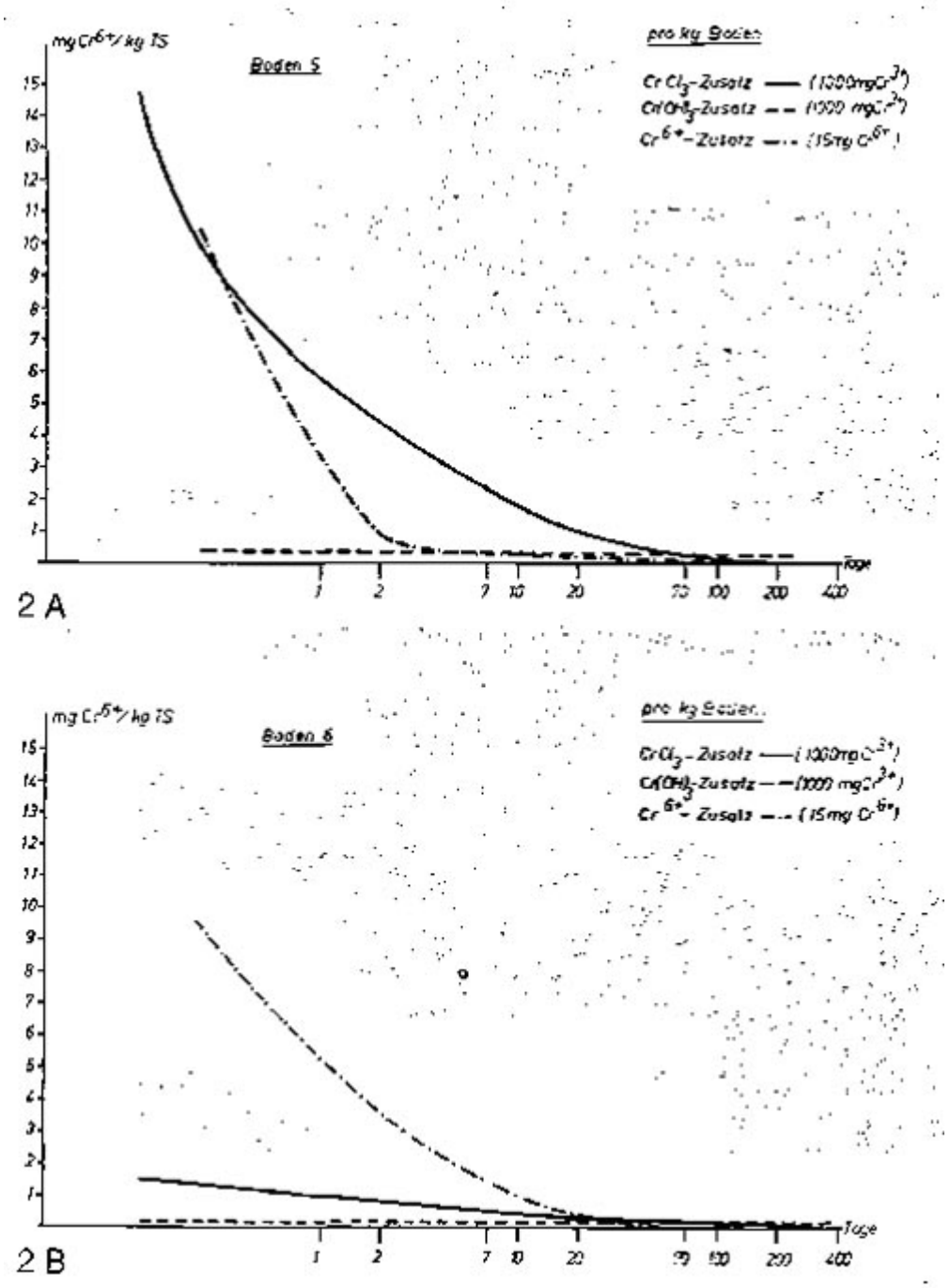
Da der Kompost ja erst dem Boden zugefügt wird, werden sich die Verhältnisse deutlich ändern. Daher dürfen diese Ergebnisse nur mit Zurückhaltung betrachtet und können nur auf die Bödenergebnisse bedingt übertragen werden.

Verhalten von CrIII- und CrVl-Ionen in schwach sauren Böden pH 6,0-6,9

Die Reduktion von zugesetztem CrVl erfolgte bei allen 6 Bodenproben schneller als in den alkalischen

Böden. Innerhalb von 3-16 Tagen erfolgte die Reduktion bis an die Nachweisgrenze (Abbildung 2).

Abbildung 2:



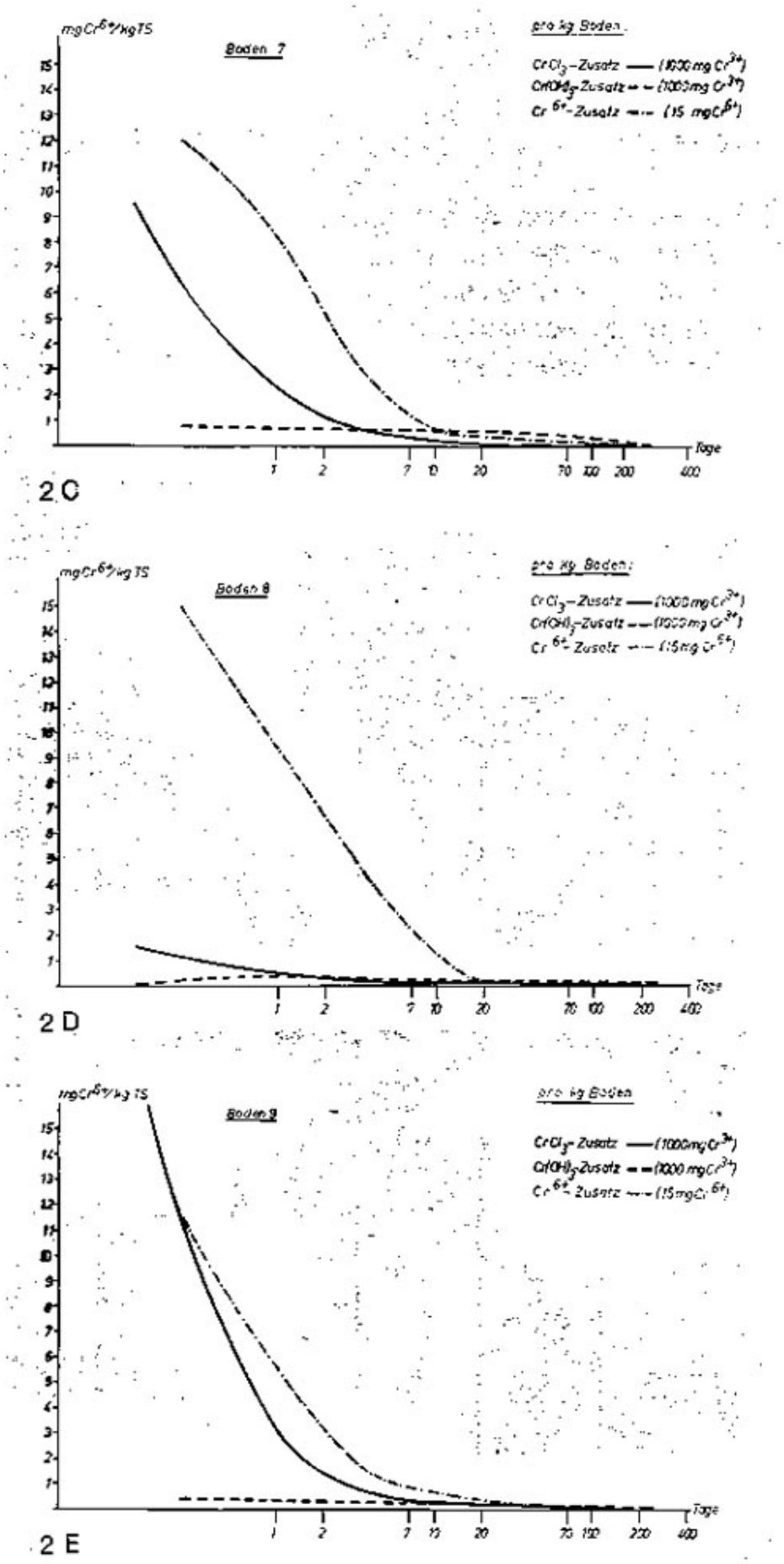


Abb. 2 Verhalten von CrIII- und CrVI-Ionen in schwach sauren Böden in Abhängigkeit von der Zeit

Bei allen untersuchten Bodenproben fand innerhalb des Untersuchungszeitraumes (365 Tage) keine Oxidation nach Zusatz von $Cr(OH)_3$ statt (Abbildung 2).

Direkt nach Zusatz von $CrCl_3$ X 6 H_20 wurden in den Wassereluaten 2-20 mg Cr6+/kg Boden erhalten. In den Phosphateluaten lagen die CrVl-Werte niedriger, hier entstanden max. 5 mg Cr6 + /kg. Die Reduktion erfolgte schnell, in 2-22 Tagen lagen die CrVl-Werte unter der Nachweisgrenze. Innerhalb des Untersuchungszeitraumes (365 Tage) findet keine Rückoxidation statt (Abbildung 2).

Abbildung 3:

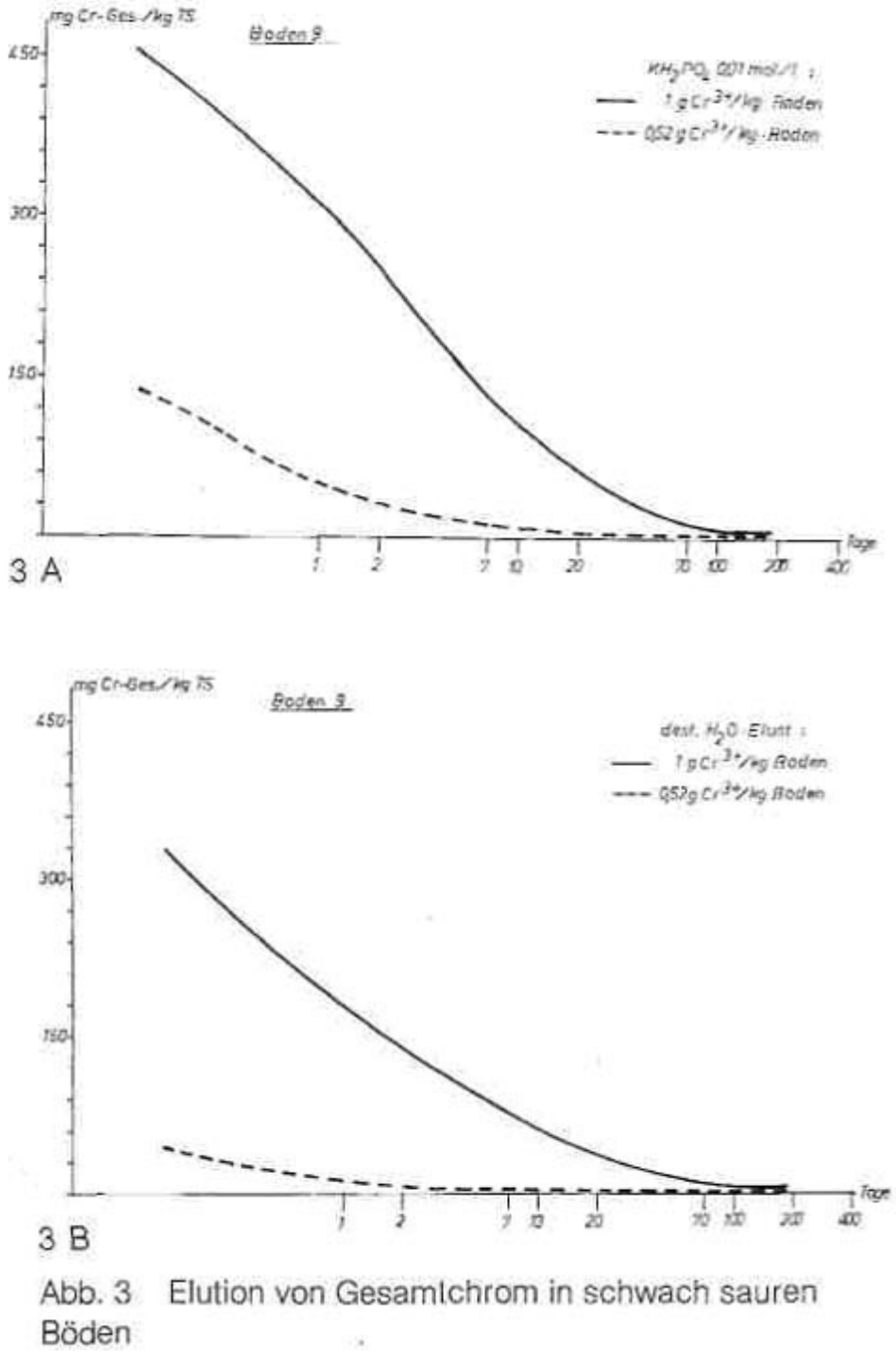
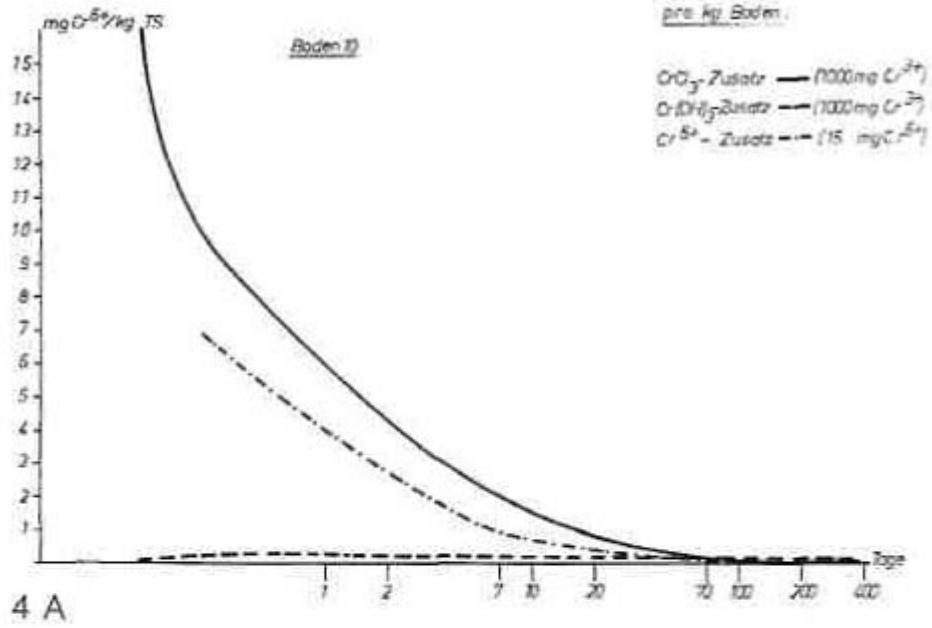
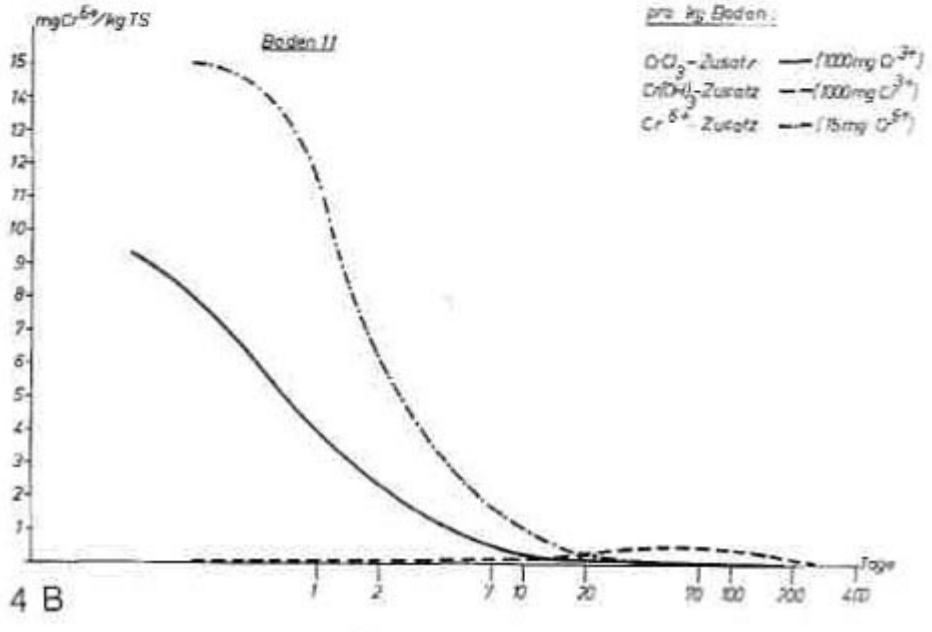


Abb. 3 Elution von Gesamtchrom in schwach sauren Böden

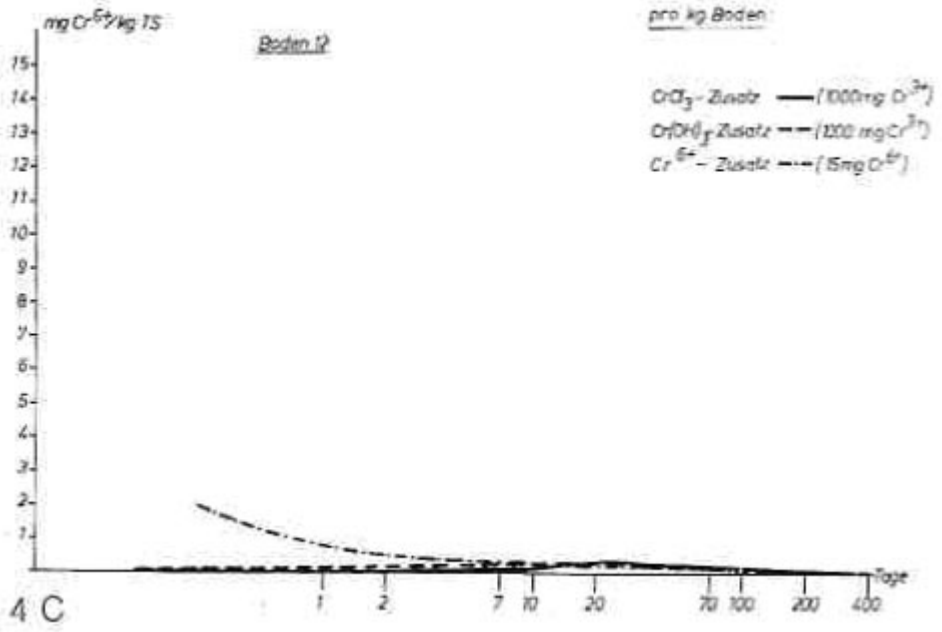
Abbildung 4:



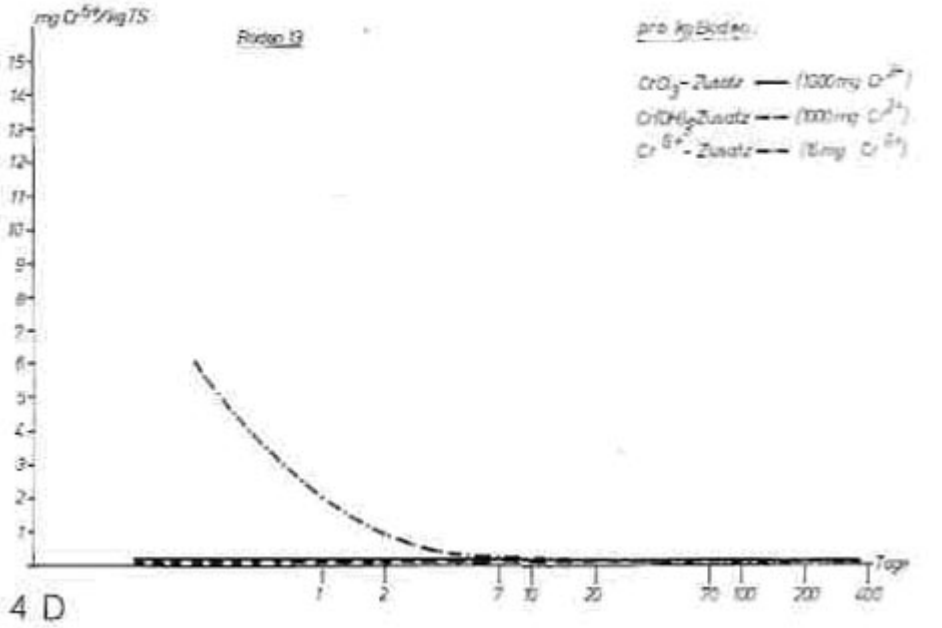
4 A



4 B



4 C



4 D

Infolge der relativ niedrigen pH-Werte in den Eluaten (Wassereluat pH 3,6-7,0; pH 3,5-5,6 KH_2PO_4-Eluat) liegen die eluierbaren Gesamtchrommengen direkt nach der $CrCl_3$ X 6 H_2O-Zugabe relativ hoch, max. können 456 mg Cr ges. mit KH2P04-Lösung eluiert werden und 329 mg Cr ges. mit Wasser. Der eluierbare Gesamtchromgehalt nimmt rasch ab, nach 60 Tagen liegt er bei 15 bzw. 10 mg Cr ges./kg Boden. Die eluierbare Gesamtchrommenge hängt hier stark von der zugesetzten $CrCl_3$-Menge ab, bei Zusatz von 520 mg CrCl3 können mit Wasser max. 43 mg eluiert werden, mit KH_2PO_4-Lösung 136 mg/kg Boden (Abbildung 3). Nach Zusatz von 1000 mg Cr_3+ als $Cr(OH)_3$ liegen die pH-Werte der Wassereluate ungefähr bei 7-7,8; die pH-Werte der Phosphateluate bei 6-6,6.

Der eluierbare Gesamtchromgehalt liegt hier wesentlich niedriger, am Anfang max. bei 8 mg/kg Boden im Wassereluat und 2,5 mg/kg Boden im Phosphateluat.

Verhalten von Crlll- und CrVl-lonen in sauren Böden pH 4,9-5,9

In den 4 untersuchten Bodenproben fand die Reduktion der zugesetzten CrVl-Menge in 2-16 Tagen bis zur Nachweisgrenze statt, besonders schnell erfolgte die Reduktion im Boden 12, hier waren bereits nach 6 Tagen die zugesetzten 15 mg Cr^{6} + /kg Boden vollständig reduziert (Abbildung 4).

In den untersuchten Bodenproben fand in 1 Jahr keine Oxidation nach Zusatz von 1000 mg Cr_3+ als $Cr(OH)_3$ statt (Abbildung 4).

In den Böden (Boden 12 und 13), in denen die Reduktion von zugesetztem CrVl in max. 6 Tagen erfolgte, findet nach Zusatz von 1000 mg Cr_3+ als $CrCl_3$ X 6 H_2O keine Oxidation innerhalb von 1 Jahr statt. Die anderen beiden Böden oxidieren direkt nach Zusatz von 1000 mg Cr_3+ als $CrCl_3$ max. 20 mg im Phosphateluat bzw. 18 mg im Wassereluat. Die Reduktion bis zur Nachweisgrenze erfolgte in einer Bodenprobe (Boden 11) in 14 Tagen, in der anderen Bodenprobe (Boden 10) in 50-100 Tagen (Abbildung 4).

Abbildung 5:

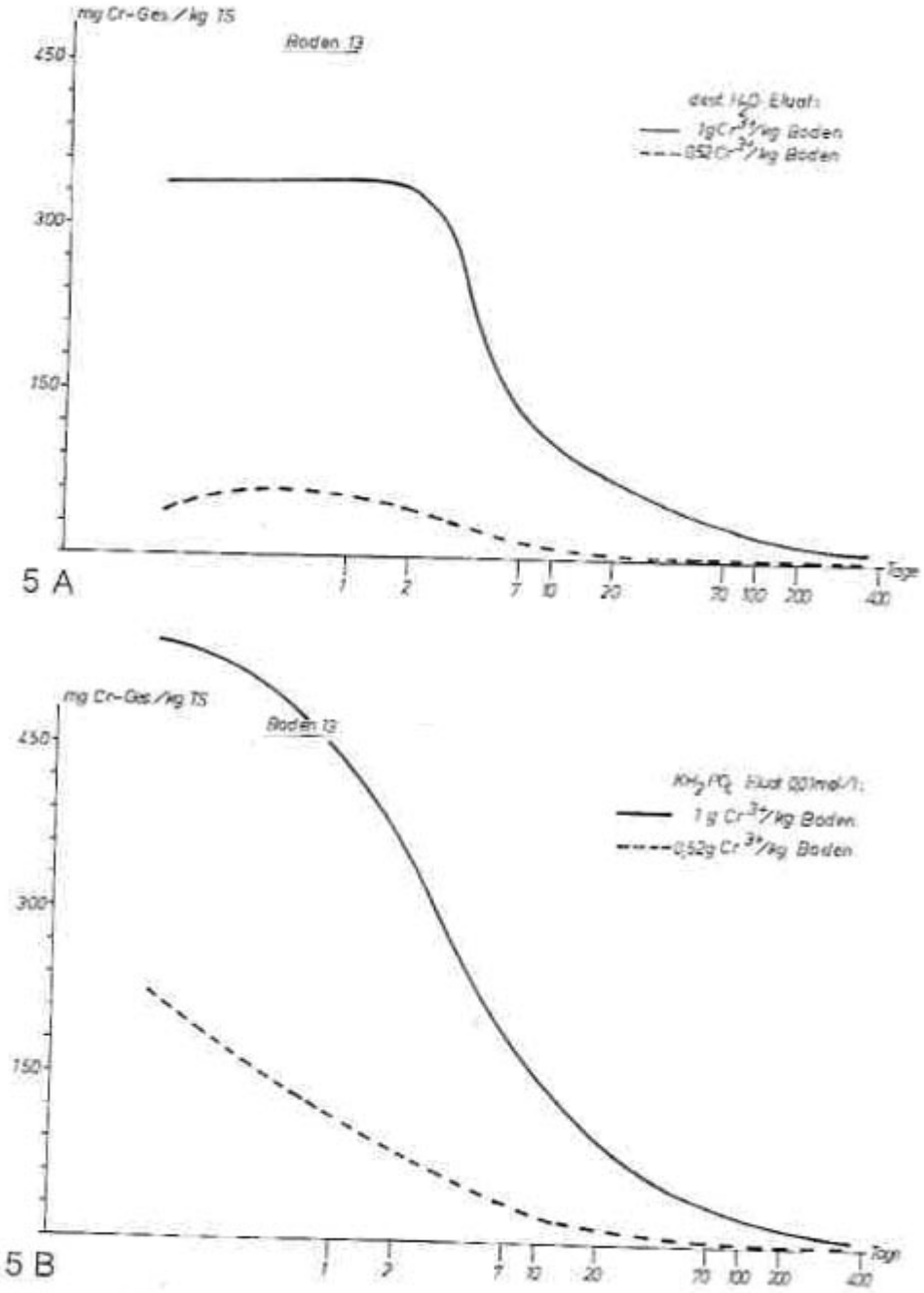


Abb. 5 Elution von Gesamtchrom in sauren Böden

Der eluierbare Gesamtchromgehalt liegt nach der $Cr(OH)_3$-Zugabe (1000 mg Cr_3+) zwischen 0,5 und 10 mg Cr ges./kg Boden und bleibt im Untersuchungszeitraum relativ konstant.

Der eluierbare Gesamtchromgehalt nach Zusatz von 520 mg $_{Cr3}$+ als $CrCl_3$ liegt am Anfang im Wassereluat bei max. 38 mg Cr ges./kg Boden, im Phosphateluat bei max. 230 mg Cr ges./kg Boden und war erwartungsgemäß bei niedrigem pH-Wert höher. Nach Zusatz von 1000 mg Cr_3+ als $CrCl_3$ liegt der Cr ges.-Gehalt im Wassereluat bei max. 330 mg und im Phosphateluat bei max. 547 mg Cr ges./kg Boden. Der eluierbare Gesamtchromgehalt nimmt mit der Zeit schnell ab (Abbildung 5). Die pH-Werte der Wassereluate lagen zwischen 3,8 und 5,8; im Phosphateluat zwischen 3,4 und 4,5.

Zusammenfassung

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass bei Zugabe von CrVl-Ionen, von löslichen Chromlll-Salzen in Form von CrCI3 und von Chromschlamm in Form von $Cr(OH)_3$ zu den unterschiedlichen Erdböden, die sich in pH-Wert, im Gehalt an Mangansalzen und in der organischen Substanz unterscheiden, folgende Ergebnisse hinsichtlich Oxidations- und Reduktionsverhalten sowie Löslichkeit erhalten wurden:

- In den verschiedenen Erdböden findet nach Zugabe von CrVl-Ionen eine Reduktion zu Crlll-Ionen statt. Diese Reduktion verläuft dabei in sauren Böden schneller als in alkalischen Böden.
- Nach Zusatz von Crlll-Verbindungen in Form von Chromchlorid ($CrCl_3$) kann in sauren Böden vorübergehend eine geringe Oxidation zu CrVl eintreten. Diese gebildeten CrVl-Ionen erfahren relativ schnell eine Rückreduktion zu Crlll-Ionen. In biologisch wenig aktiven Böden (Boden 12) kann trotz großen Mangangehaltes eine Oxidation unterbleiben.

- In stärker saurem pH-Bereich kann ebenfalls eine Oxidation unterbleiben, da das Gleichgewicht zwischen Mnll und MnlV auf seifen von Mnll-Ionen hegt; für die Oxidation zu CrVl-Ionen sind jedoch höherwertige Manganoxide erforderlich. Dies wurde auch von anderer Seite festgestellt.

- Nach Zusatz von leichtlöslichen Chromlll-Verbindungen zu alkalischen Böden tritt mit Ausnahme von einem Boden Oxidation ein. Bei letzterem handelt es sich ebenfalls um einen biologisch wenig aktiven Boden (Rohlöß). Im Gegensatz zu den sauren Böden sind die entstandenen CrVl-Ionen relativ stabil. Das bedeutet, dass die Rückreduktion sehr langsam verläuft.

- Nach Zusatz von Chromschlamm in Form von Chromhydroxid $Cr(OH)_3$, also in der Verbindung, in der Chromionen im Klärschlamm auftreten, findet in sauren Böden überhaupt keine Oxidation statt. In alkalischen Böden kann eine sehr geringe Oxidation erfolgen, die gefundenen Werte liegen im Bereich der Nachweisgrenze. Somit ist eine Schädlichkeit durch Cr-Ionen nach dem Aufbringen von chromhydroxidhaltigem Klärschlamm zum Boden nicht zu erwarten, sogar dann nicht, wenn die 1000fache Menge der z. Z. zulässigen Aufbringungsmenge dem Boden zugesetzt wird.

- Eine Eluierbarkeit mit Wasser und Kaliumdihydrogenphosphat-Lösung ist in den alkalischen Böden im Falle von Chromhydroxid kaum gegeben. Nach Zusatz von löslichem Chromlll-Chlorid werden nur wenige Milligramm Chrom eluiert; das bedeutet, dass sich sehr schnell unlösliches Chromhydroxid bildet.

- In den sauren Böden werden nach Zusatz von Chromhydroxid nur wenige Milligramm Chrom eluiert. Je gealterter das Chromhydroxid vorliegt, desto weniger wird gelöst (Verölung von basischen Crlll-Gerbsalzen). Im Falle des löslichen Chrom-lll-Chlorids ist zu Beginn eine verhältnismäßig hohe Eluierbarkeit gegeben, die rasch abnimmt und kurz nach der Zugabe zu den sauren Böden in den Bereich der Eluierbarkeit des Chromhydroxids gelangen.

Wir danken dem Verband der Deutschen Lederindustrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit und der Staatlichen Landwirtschaftlichen Untersuchungs- und Forschungsanstalt Augustenberg für die Überlassung der Böden und ihrer analytischen Kennzahlen. Herrn Dr. Schweiger danken wir für die Zusammenarbeit und die wertvollen Hinweise. Frau Bröselge und Fräulein Hummel danken wir für die analytischen Untersuchungen.

Literatur:

1. Königfeld, G.: Das Leder 24 (1973), Nr. 1.S. 1
2. Klärschlammverordnung vom 25. 6. 1982, BGBl I S. 734
3. Fenke, K.-H.: Dissertation an der Friedrich-Wilhelm-Universität in Bonn
4. Bartlett, R., und B. James: J. Environ. Qual., Vol. 8, 1979, S. 31
5. Schmid, G., und W. Pauckner: Das Leder 31 (1980), Nr. 12, S. 217
6. Koppe, P.: Korrespondenz Abwasser 27 (1980), Nr. 2, S. 101
7. Ilic, P.: Korrespondenz Abwasser 31 (1984), Nr. 5, S. 385
8. Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Verlag Chemie, Weinheim

---

Kategorien:

Alle-Seiten, Gesamt, abwasserbehandlung-gerberei, ledertechnik, Lederherstellung, Sonderdrucke, Umwelt, schadstoffe, chrom-vi

---

Quellenangabe:

Quellenangabe zum Inhalt

Zitierpflicht und Verwendung / kommerzielle Nutzung

Bei der Verwendung von Inhalten aus Lederpedia.de besteht eine Zitierpflicht gemäß Lizenz CC Attribution-Share Alike 4.0 International. Informationen dazu finden Sie hier Zitierpflicht bei Verwendung von Inhalten aus Lederpedia.de. Für die kommerzielle Nutzung von Inhalten aus Lederpedia.de muss zuvor eine schriftliche Zustimmung (Anfrage via Kontaktformular) zwingend erfolgen.

---

www.Lederpedia.de - *Lederpedia - Lederwiki - Lederlexikon*
Eine freie Enzyklopädie und Informationsseite über Leder, Ledertechnik, Lederbegriffe, Lederpflege, Lederreinigung, Lederverarbeitung, Lederherstellung und Ledertechnologie

---

From:
https://www.lederpedia.de/ - **Lederpedia - Lederwiki - Lederlexikon**

Permanent link:
https://www.lederpedia.de/veroeffentlichungen/sonderdrucke/161_verhalten_von_chromsalzen_und_chromschlamm_in_verschiedenen_boeden_hinsichtlich_oxidation_und_loeslichkeit_aus_dem_jahre_1984

Last update: **2019/05/02 14:53**