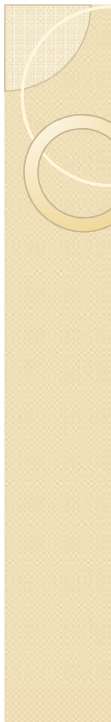


VL Limnochemie

Verteilungskoeffizienten Sorptions I



Inhalt

- Verteilungskoeffizienten
 - K_H , K_d , K_{OW} , K_{OC} , R_d
- Sorptions I
 - Begriffe und Definitionen
 - Grundlagen
 - Sorptive
 - Sorbentien



• VERTEILUNGS- KOEFFIZIENTEN



Verteilungskoeffizienten

- Maß für die Verteilung **eines** Stoffes zwischen
 - Medien (z.B. Luft und Wasser, Henry)
 - Phasen (z.B. unpolar und polar, K_{OW})
 - Matrixes (z.B. Boden: A- und B-Horizont, K_{OC})
- Ermöglichen erste Abschätzung des Transportverhaltens



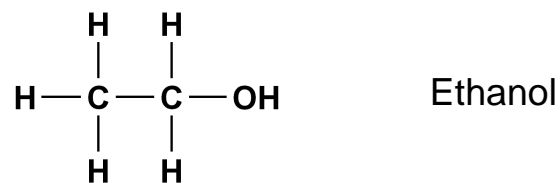
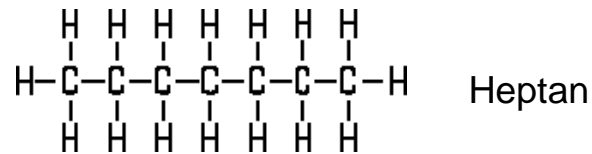
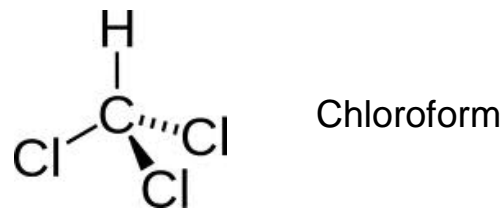
Beispiel: Havarie im Wasserschutzgebiet

- 3-Kammern-Tanklastwagen verunglückt
 - 1. Kammer: Chloroform (CHCl_3)
 - 2. Kammer: Benzin (Mix aus Alkanen C6 bis C7)
 - 3. Kammer: Ethanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)
- Beteiligte Medien
 - Luft
 - Wasser (Regen, Grundwasser, etc.)
 - Bodenmatrix
 - Organismen



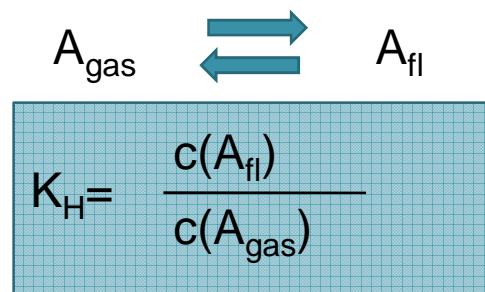
Fragen

- Stoffe:
 - Eigenschaften:
 - Dampfdruck, Wasserlöslichkeit, Dichte, ...
- Medien
 - Eigenschaften, Struktur, ...
- Was passiert mit den Stoffen in Kontakt mit den Medien?
- Wie **verteilen** sie sich?



Henry-Koeffizient

- Massenwirkungsgesetz für den Fall: gasförmiger Stoff löst sich in Wasser



Hoher K_H : gut wasserlösliche Gasphase

Verteilung in der Luft: Bodenluft bzw. Atmosphäre

<http://www.mpch-mainz.mpg.de/~sander/res/henry.html>

Stoff	KH in mol*L ⁻¹ *bar ⁻¹	Dampfdruck in hPa (20°C)
Chloroform	0,3	213
Benzin	0,0005	47
Ethanol	200	58

Anreicherung von Ethanol in Wasser
Anreicherung von Chloroform und Benzin in der Luft?

K_{OW}: n-Octanol-Wasser- Verteilungskoeffizient

- Massenwirkungsgesetz für den Fall: in Wasser gelöster Stoff löst sich zum Teil in n-Octanol (wasserunlöslicher Alkohol)



$$K_{\text{OW}} = \frac{c(A_{\text{Octanol}})}{c(A_{\text{Wasser}})}$$

Auf Grund möglicher extreme K_{OW}-Werte, Darstellung als log K_{OW} (Achtung: **nicht** minus log)

Verteilung zwischen n-Oktanol und Wasser

Stoff	log K _{ow}
Chloroform	0,537
Benzin	4,66
Ethanol	-0,31

Benzin ist stark hydrophob
 Chloroform mäßig hydrophob
 Ethanol ist hydrophil

K_d-Koeffizient

- Massenwirkungsgesetz für den Fall: in Wasser gelöster Stoff sorbiert an einem Feststoff

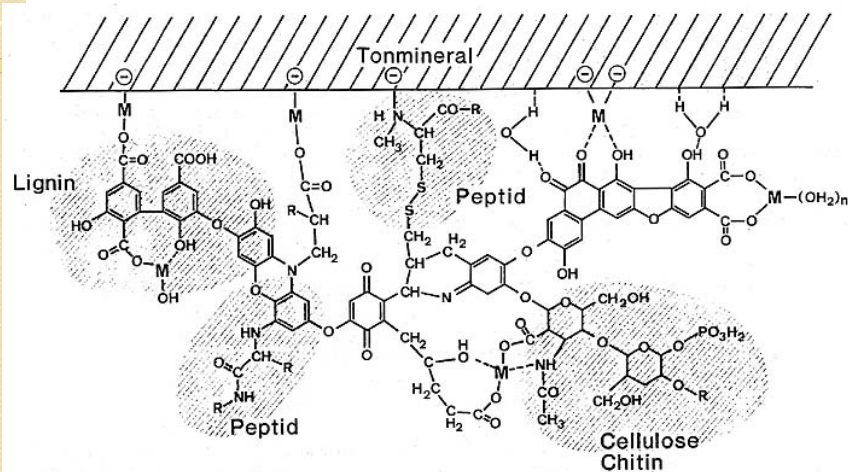


$$K_d = \frac{c(A_{sorbiert})}{c(A_{fl})}$$

Für unseren Fall

- Keine Angabe des K_d Möglich, da die Zusammensetzung des Bodens unbekannt ist
- -> Experimente
- ABER: Ah-Horizont verschiedener Böden vergleichbar
- Schlüsselparameter: Gehalt an C_{org} in %

NOM (Humus) + Tonmineral



K_{OC} : Verteilungskoeffizient zwischen Wasser und organischer Substanz des Bodens

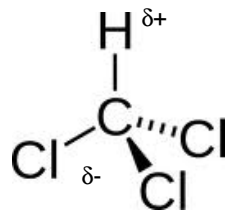
- Massenwirkungsgesetz für den Fall: in Wasser gelöster Stoff sorbiert zum Teil an organische Substanz



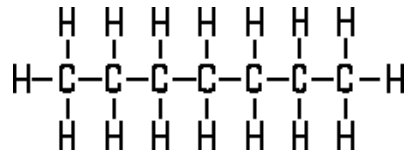
$$K_{OC} = K_d * f_{c_{org}} = \frac{c(A_{\text{sorbiert an } c_{org}})}{c(A_{fl})}$$

Übersicht

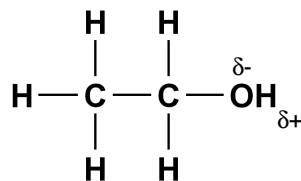
Stoff	KH in $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$	Dampfdruck in hPa (20°C)	Wasserlöslichkeit 20°C [g/L]	log K_{OC}
Chloroform	0,3	213	8,2	0,55514
Benzin	0,0005	47	0,05	3,936
Ethanol	200	58	beliebig	-0,1394



Chloroform: Dipol,
keine
Wasserstoffbrücke



Heptan, unpolar



Ethanol,
Wasserstoffbrücken-
bindung

Offenbar:

- Bedingt die Struktur eines Moleküls seine Eigenschaften
- Sind Verteilungskoeffizienten „verwandt“, z.B. K_{OC} und K_{OW} und somit ineinander umrechenbar
- Empirische Formeln



Gruppenbeitragsmethode

- Welchen Beitrag hat eine funktionelle Gruppe zu den Eigenschaften eines Moleküls?
- z.B. erhöhen OH-Gruppen die Wasserlöslichkeit
- komplexe Chemische und thermodynamische Zusammenhänge
- z.B. UNIFAC: **U**niversal **F**unctional Group **A**ctivity **C**oefficients



 **SORPTION**

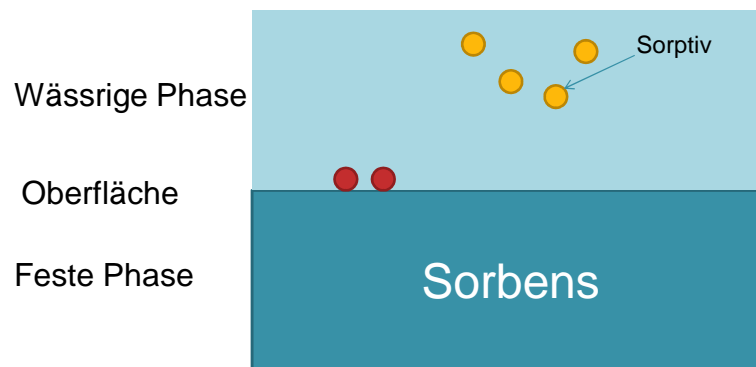


Begriffe

- **Adsorption**: Anreicherung eines Stoffes aus einer fluiden Phase **an** der Oberfläche eines Feststoffes
- **Absorption**: Übergang eines Stoffes aus einer Phase **in** das Innere einer anderen Phase
- **Ionenaustausch**: Austausch von Ionen an der Oberfläche eines Feststoffes durch Ionen aus der Lösung
- **Oberflächenkomplexbildung**: Komplexierung von Ionen aus der Lösung mit Strukturelementen der Feststoffoberfläche

In natürlichen Systemen können die Prozesse nicht genau von einander getrennt werden, daher bevorzugt man den Begriff der **Sorption**.

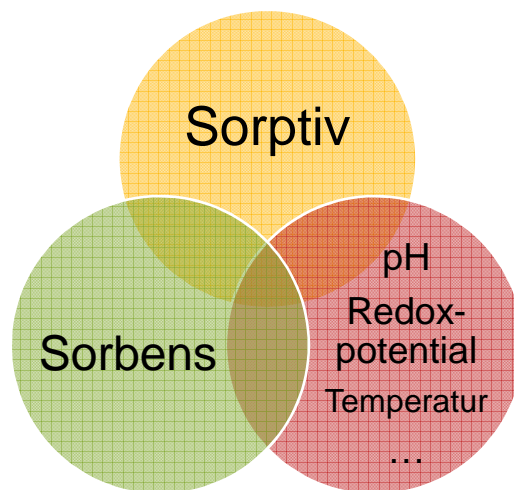
Begriffe-Sorption



In aquatischen Systemen

- Sorbentien
 - Bodenmatrix (ungesättigte Zone)
 - Aquifermaterial (gesättigte Zone)
 - Suspendiertes Material (Fluss)
 - ...
- Sorptive
 - Ionen (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , etc.)
 - NOM (Huminstoffe, etc.)
 - Spurenstoffe
 - ...

Grundsätzliche Betrachtung

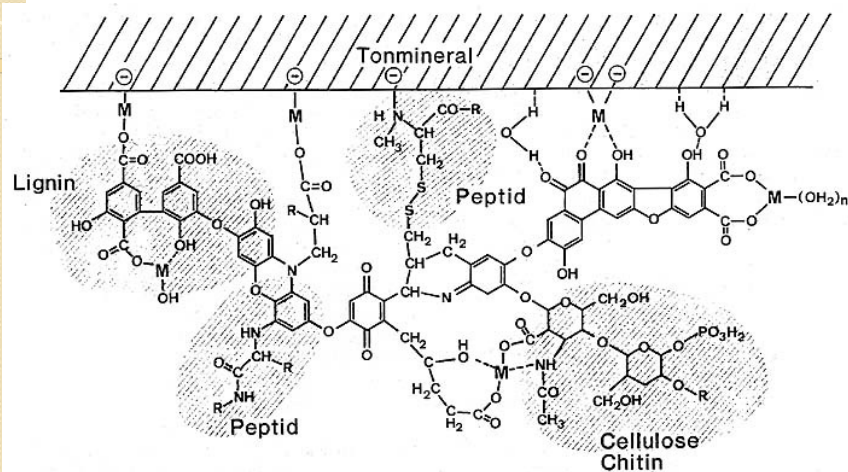


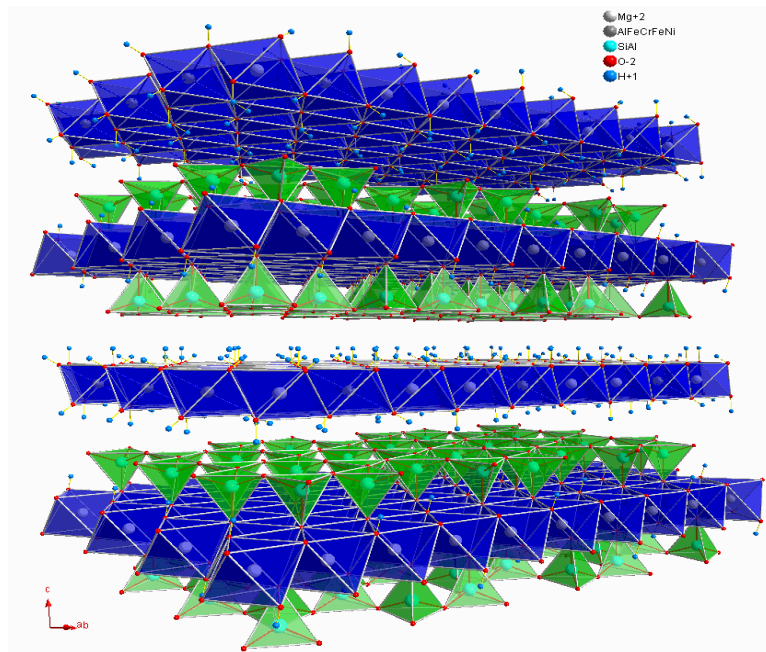
 **SORBENTIEN**

Sorbentien in aquatischen Systemen

- Meist negative Oberflächenladung
- z.B. Boden: Tonminerale bestehen aus
 - SiO – Tetraedern
 - AlO – Oktaedern
- Organische „Deckschichten“ im Boden eher negativ Oberflächenladung geladen
 - dissoziierte COOH-Gruppen

NOM + Tonmineral

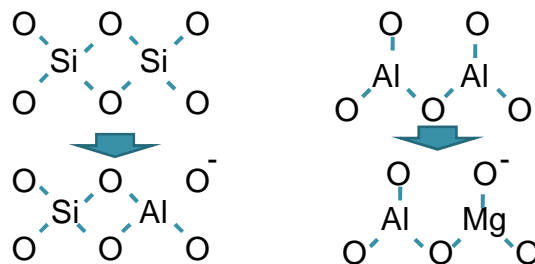




©Andreas Bauer, FZK-INE Forschungszentrum Karlsruhe

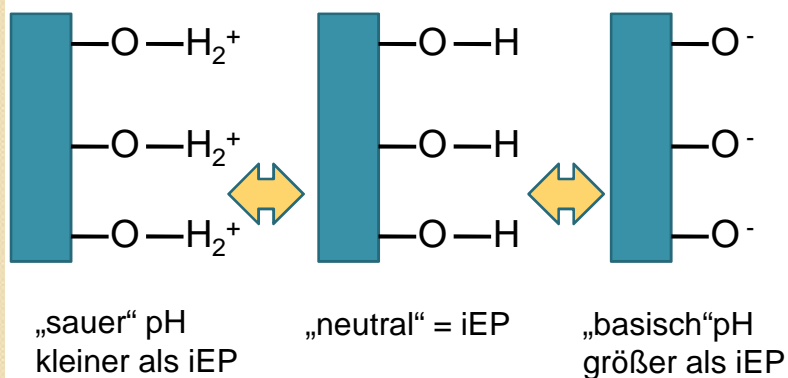
Permanente Oberflächenladung

- Isomorpher Ersatz, d.h. Struktur bleibt erhalten
- SiO – Tetraedern
 - Austausch Si^{4+} durch z.B. Al^{3+} oder Fe^{3+}
- AlO - Oktaedern
 - Austausch Al^{3+} durch z.B. Mg^{2+} oder Fe^{2+}
- Netto: negative Ladung



Variable Oberflächenladung

- Mit dem pH-Wert variabel
- Protonierung und Deprotonierung von Oberflächengruppen möglich



Wann ist die Oberfläche wie geladen?

- Abhängig von
 - Material (isoelektrischer Punkt, pH_{iEP})
 - pH-Wert des Wassers
- Isoelektrischer Punkt (engl.: point of zero charge)
 - Der pH-Wert, an dem die **Oberfläche** eines Stoffes ungeladen ist
 - Materialabhängig

Feststoff	pH_{iEP}
SiO ₂	2,0
Montmorillonit	2,5
Kaolinit	4,6
α-Al(OH) ₃	5,0
α-FeOOH (Goethit)	7,8
γ-AlOOH	8,2
α-Fe ₂ O ₃	8,5
α-Al ₂ O ₃	9,1

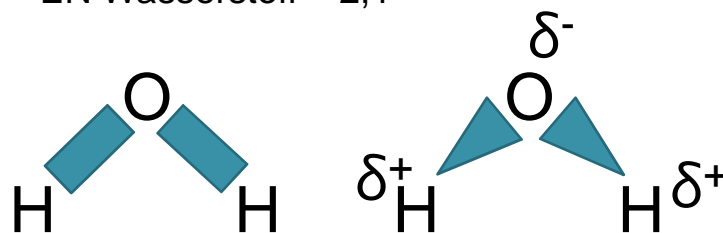
 **SORPTIVE**

Sorptive

- organische Verbindungen
 - Polar
 - Unpolar
 - Ionisch
- anorganische Verbindungen
 - Ionisch (Spezierung)

Exkurs: Elektronegativität

- Wie stark zieht ein Atom im Molekül Elektronen an
- z.B. ist Wasser ein Dipol
 - EN Sauerstoff = 3,5
 - EN Wasserstoff = 2,1





Exkurs: Polarität organischer Substanzen

- In organischen Substanzen hauptsächlich C-C und C-H Bindungen
 - EN Kohlenstoff = 2,5
 - EN Wasserstoff = 2,1
- daher weitestgehend unpolar
- ABER: funktionelle Gruppen können Polarität beeinflussen



Exkurs: Polarität organischer Substanzen

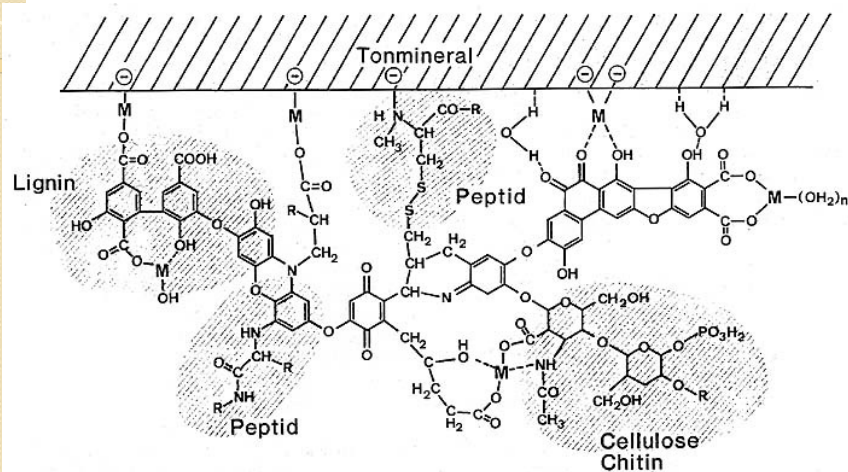
- Sind polare Gruppen in organischen Substanzen vorhanden
 - z.B R-COOH, R-O, etc., steigt die Polarität
 - EN Kohlenstoff = 2,5
 - EN Sauerstoff = 3,5
- Dadurch erhöht sich z.B. die Wasserlöslichkeit (vgl. Alkanole und Alkane)

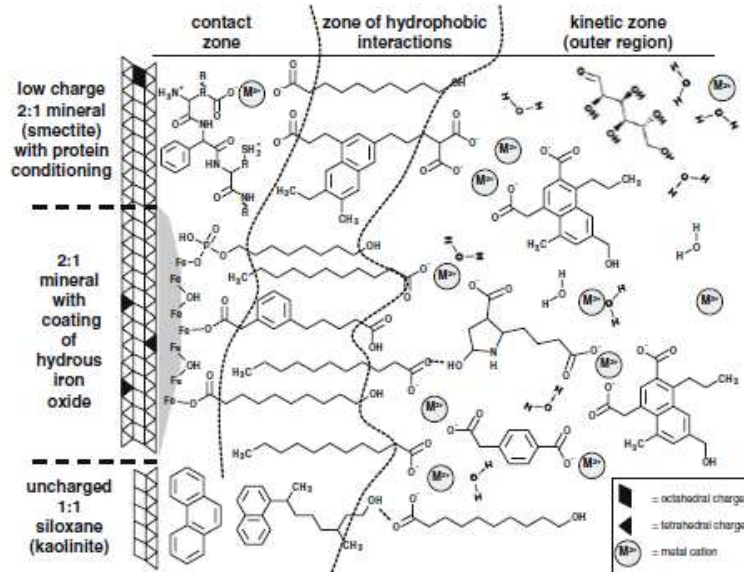
*similia similibus solvuntus,
(gleiches löst sich in gleichem), Paracelsus*

NOM

- Natürliche organische Substanz im Wasser (natural organic matter)
- Produkte aus der Zerstörung von
 - Tierischen
 - Pflanzlichen
- Materialien
- Huminsäuren, Fulvinsäuren, Cellulose, Proteine, etc.

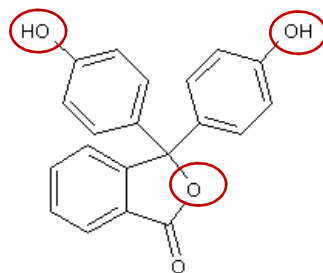
NOM + Tonmineral



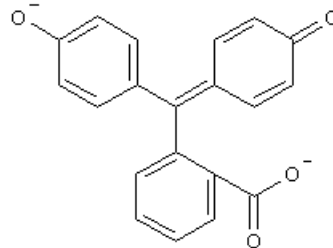


Kleber, M., Sollins, P., Sutton, R.: A conceptual model of organo-mineral interactions in soils: self-assembly of organic molecular fragments into zonal structures on mineral surface. *Biogeochemistry* (2007) 85:9–24

pH-Einfluss auf organische Sorptive



farblos



violett

z.B. Phenolphthalein, Vorlesung 1
pKS 9,2



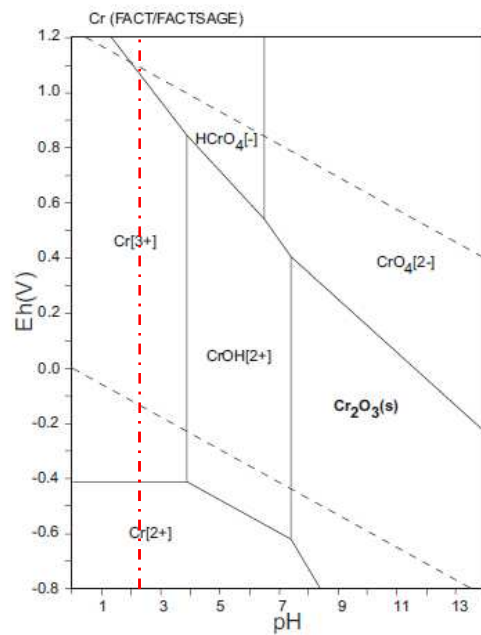
Zwischenfazit

- Sorption ist Abhängig von der Oberflächenladung der Sorbentien und der Ladung der Sorptive
 - Sorbentien
 - pH-Wert + IEP
 - Sorptive
 - pH-Wert + pKS bzw. Speziierung (Ionen)



Beispiel

- Chrom soll aus einer sauren (pH=2,3) Lösung entfernt werden. Benennen sie ein geeignetes Sorbens!
- Vorgehensweise:
 - Wie liegt Chrom bei pH 2,3 vor?
 - Welches Sorbens hat bei pH 2,3 die dem Chrom (bei pH 2,3) entgegengesetzte Ladung?



Chrom liegt als **positiv** geladenes Ion vor

Feststoff	pH _{iEP}
SiO ₂	2,0
Montmorillonit	2,5
Kaolinit	4,6
α-Al(OH) ₃	5,0
α-FeOOH (Goethit)	7,8
γ-AlOOH	8,2
α-Fe ₂ O ₃	8,5
α-Al ₂ O ₃	9,1

Aber: Warum ist eine Sorption von Cr^{X+} an den ausgewählten Sorbentien schwierig?



Klausurfragen

- Definieren Sie iEP, Sorbens, Sorptiv
- Beschreiben Sie die pH-Wert abhängige Sorption von
 - Chrom an einem Tonmineral
 - Chrom an einer NOM-Schicht
 - Chlorid an einem Tonmineral
- Bewerten sie die Eignung von NaCl als konservativen Tracer im Grundwasserbereich



Nächstes Mal

- Chemische Bindungen
- Sorptionsmechanismen
- Konkurrenz
- Isothermen
- Durchbruchskurven