

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

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



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

Erratum

VL Limnochemie

Sorption II



Inhalt

- Chemische Bindungen
 - Ionenbindung
 - Elektronenpaarbindung
 - Polar
 - Unpolar
 - Wasserstoffbrückenbindung
 - Van der Waals Kräfte
 - Dipol - Dipol
 - Dipol - induzierter Dipol
 - induzierter Dipol - induzierter Dipol (London-Kräfte)
- Praktikumsversuch
- Sorption
 - Isothermen
 - Durchbruchskurven
- Praxisbeispiele



CHEMISCHE BINDUNGEN

Chemische Bindungen

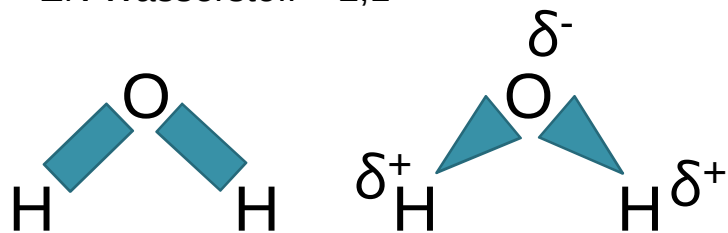
- Zusammenlagerung von Atomen führt zu einer erhöhten thermodynamischen Stabilität
- Zusammenlagerung geschieht durch das „Gemeinschaftliche Nutzen“ von Elektronen je Atom
- Ziel: jedes Atom 8 Außenelektronen (Bohr'sches Modell)

Dominante Partner?



Elektronegativität

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



Ionenbindung

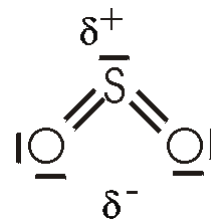
- Starke Elektronegativitätsunterschiede der Partner ($\Delta \text{EN} > 1,7$)
- In der Regel Metall und Nichtmetall
- z.B. Natriumchlorid
- Ungerichtet
- Bindungsenergie 600 bis 2000 kJ/mol

Atombindung

- Mittlere (polare AB) bis keine (unpolare AB) EN Differenz der Partner
- Nichtmetalle untereinander
- gerichtet
- Bindungsenergie 300 bis 1000 kJ/mol

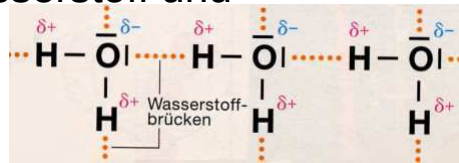
Dipol-Dipol-Kräfte

- z.B. Schwefeldioxid
 - Dipol-Charakter, aber keine Wasserstoffbrückenbindung
- gerichtet
- Bindungsenergie 5 bis 10 kJ/mol



Wasserstoffbrückenbindung

- Spezialfall:
 - Innerhalb eines Moleküls: stark polare Atombindung
 - Zwischen Molekülen Dipol-Dipol Wechselwirkung
- Zwischen Wasserstoff und
 - Sauerstoff
 - Stickstoff
 - Fluor
- Clusterbildung von Wasser



Wasserstoffbrückenbindung

- Mittel bis hohe EN Differenz der Partner
- Wasserstoff mit O, N, oder F
- gerichtet
- Bindungsenergie 10 bis 100 kJ/mol



Induzierter Dipol - Dipol

- Ausgangszustand:
 - Elektronen um Atomkern gleichmäßig verteilt
- Bei Annäherung eines Dipols:
Polarisation der Elektronenwolke
- Ausbildung eines sog. Induzierten Dipols
- Gerichtet
- Bindungsenergie 5 bis 10 kJ/mol



Induzierter Dipol – induzierter Dipol

- Polarisation der Elektronenwolke durch kurzzeitige, asymmetrische Verteilung der Elektronen
- Diese Verteilung führt zur Ausbildung eines Dipols
- Dieser Dipol induziert weitere Dipole
- Gerichtet
- Bindungsenergie 0,1 bis 6 kJ/mol
- z.B. Alkane

Zusammenfassung

Bindungsart	Bindungsenergie kJ/mol
Ionenbindung	600 – 2000
Atombindung	100 – 1000
Wasserstoffbrückenbindung	10 – 100
Dipol-Dipol / Dipol-Ind.Dipol	5 - 10
Ind.Dipol / Ind.Dipol	0,1 – 6

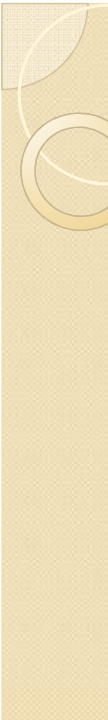
- Unterschiedlich starke Bindungen beeinflussen
 - Sorptionsstärke
 - Sorptionskinetik

° PRAKTIKUMSVERSUCH



Versuchsbeschreibung

- Sorbens: Boden
- Sorptiv: Ca^{2+} - bzw. Zn^{2+} - Ionen
- Messung der Konzentration vor und nach Sorption
- Ergebnis: Beladung des Bodens, K_d -Verteilungskoeffizient und Retardationsfaktor R_d



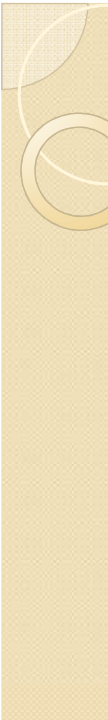
Sorbens

- Negative Oberflächenladung
 - isomorpher Ersatz (permanent)
 - deprotonierte OH-Oberflächengruppen bei dem betrachteten pH-Bereich (IEP ca. 8) (variabel)



Sorptive

- Ca^{2+}
 - Unspezifische Sorption
 - Relativ starke Ladungsdichte
- Zn^{2+}
 - Spezifische Sorption (charakteristisch für Schwermetalle)
 - Unspezifische Sorption
 - Relativ starke Ladungsdichte



Sorptionsstärke

- Abhängig von
 - 1. Ladung des Ions
 - z.B. Al^{3+} stärker als Ca^{2+}
 - 2. Größe der Hydrathülle
 - bei gleicher Ladung besitzen kleine Ionen eine große Hydrathülle, sorbieren somit schlechter
 - 3. Zusätzliche Sorptionsmechanismen
 - Nebengruppenelemente stärker als Hauptgruppenelemente (spezifische Sorption möglich)

Ergebnis des Versuches

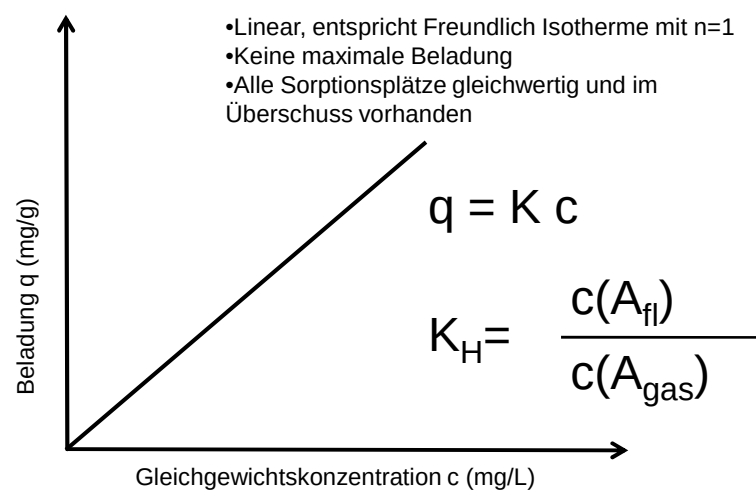
- Bei
 - gleicher Ladung (2+)
 - vergleichbarer Hydrathülle (4. Periode)
 - ähnlicher Ausgangskonzentration (20 mg/L)sorbiert Zink besser als Calcium.
Grund: als Schwermetall kann Zink spezifisch und unspezifisch sorbieren
- daher:
 - $Kd_{Zn} > Kd_{Ca}$
 - damit $Rd_{Zn} > Rd_{Ca}$

ISOTHERMEN

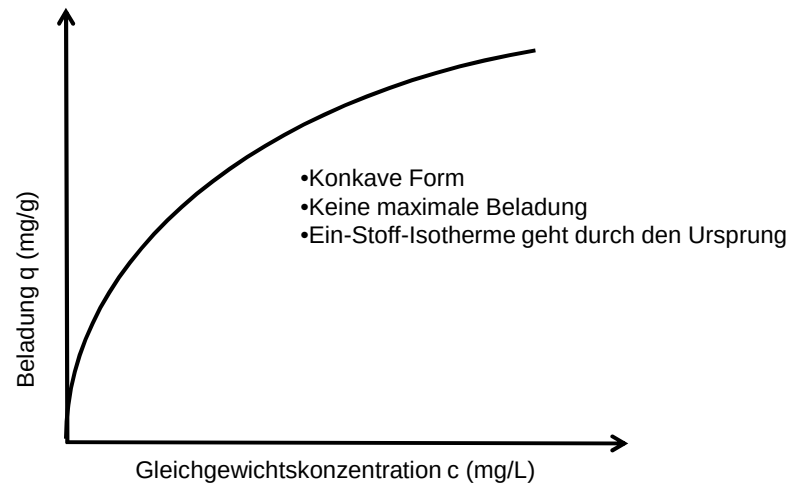
Isothermen

- Beschreiben den Zusammenhang zwischen
 - Beladung eines Sorbens mit einem Stoff und
 - der Konzentration des Stoffes in der Bulk (Wasser)-Phase
 im **Gleichgewicht**

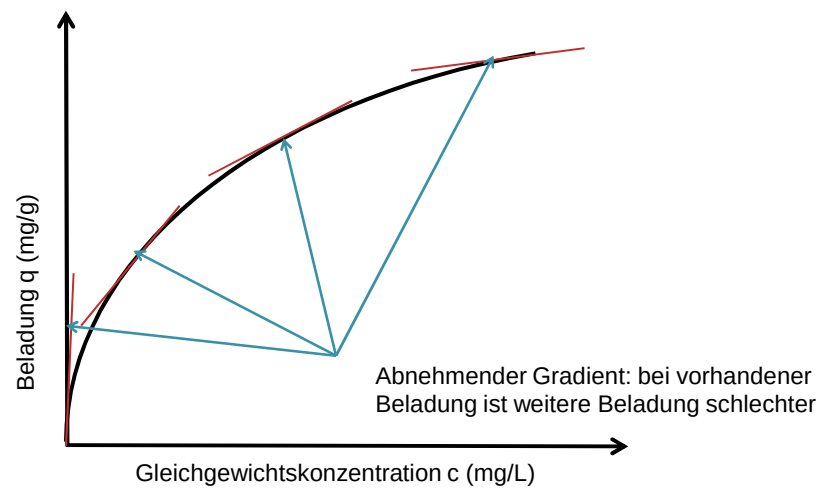
Isotherme, nach Henry



Isotherme nach Freundlich



Isotherme $q = K c^n$, mit $1 > n > 0$



Isotherme

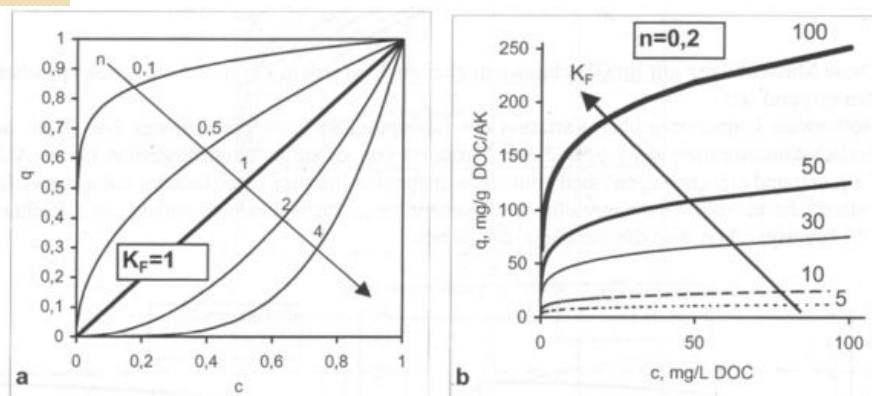
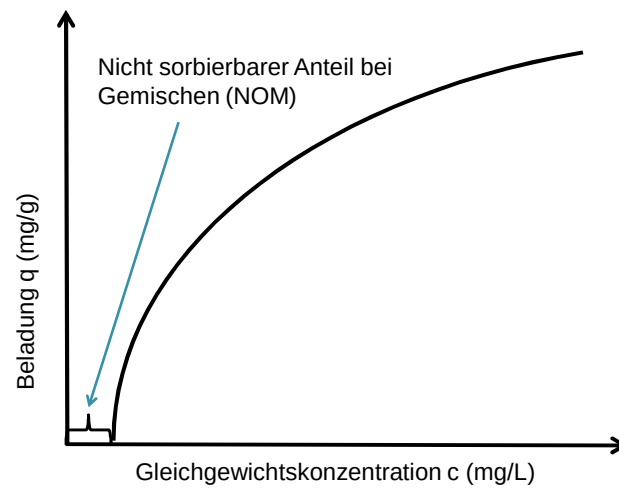
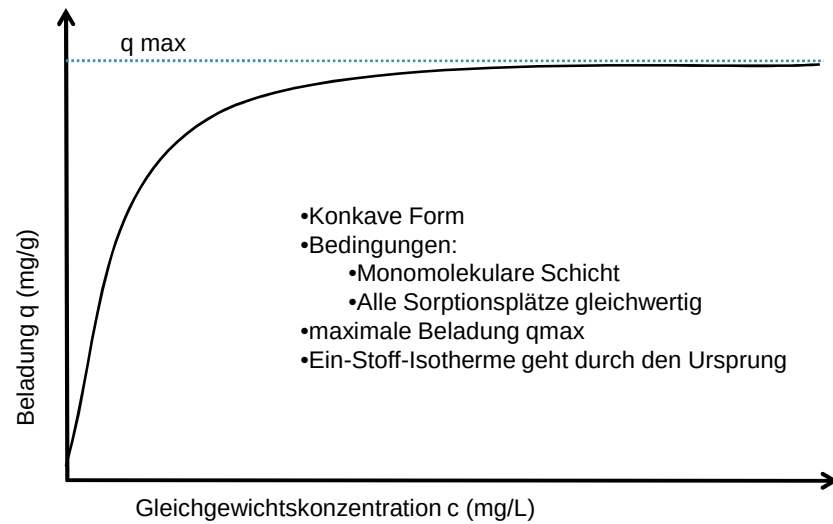


Abb. 7.8: Fiktive Isothermen. Einfluss von n (a) und K_F (b) auf die Form der Freundlich-Isothermen. Für a) wurde ein normierter Konzentrationsbereich von 0 bis 1 sowie ein K_F -Wert von 1 gewählt, da Isothermen mit unterschiedlichen n -Werten sonst unterschiedliche Beladungsbereiche für eine grafische Darstellung ergeben.

K : Maß für die Sorbierbarkeit des Stoffes (Denke: Proportionalitätsfaktor)
 n : Maß für die Affinität des Sorbens

Isotherme nach Langmuir



Isotherme nach Langmuir

- Herleitung aus MWG...am Overhead

$$q = q_{\max} \frac{K_L c}{1 + K_L c}$$

K_L : Geschwindigkeit Sorption gegenüber Desorption
 $q_{\max}$: maximale Beladung

Isothermenübersicht

	Henry	Freundlich	Langmuir
Parameter	K	K, n	K, q _{max}
Herkunft	Modell	Empirisch	Modell

- Häufig ist die Freundlich Isotherme die geeignetere, da
 - Annahmen für das Langmuir-Modell häufig nicht gegeben sind
 - 2 „curve-fitting“-Parameter vorhanden sind

Anfertigen einer Isotherme

- 1. Feststellen der Kinetik, d.h. wie lange dauert es bis zur Gleichgewichtseinstellung
- 2. Einstellungen unterschiedlicher Punkte auf der Isotherme, d.h. Beladungen zur Gleichgewichtskonzentration

Zeit zur Einstellung des Gleichgewichtes

- ...am Overhead

Isothermen, Anfertigung

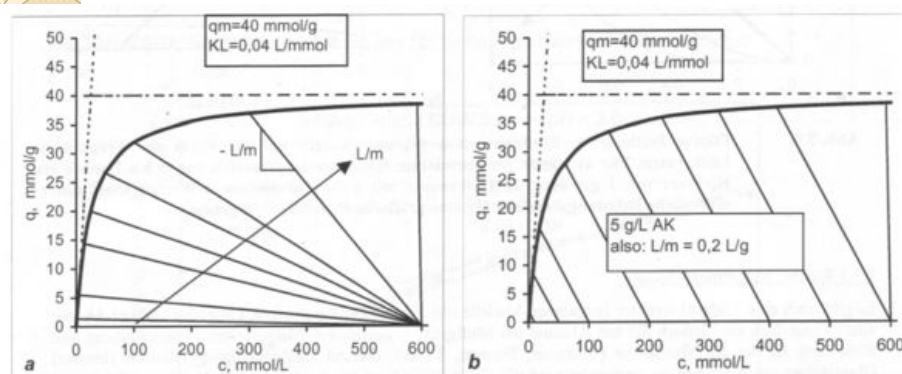


Abb.7.9: Experimentelle Bestimmung der Arbeitsgeraden und Isothermen

- Konstante Ausgangskonzentration
- Variables Verhältnis Sorbensmasse zu Lösungsvolumen, meist Variation Sorbensmasse

- Konstante Verhältnis Sorbensmasse zu Lösungsvolumen
- Variable Ausgangskonzentration



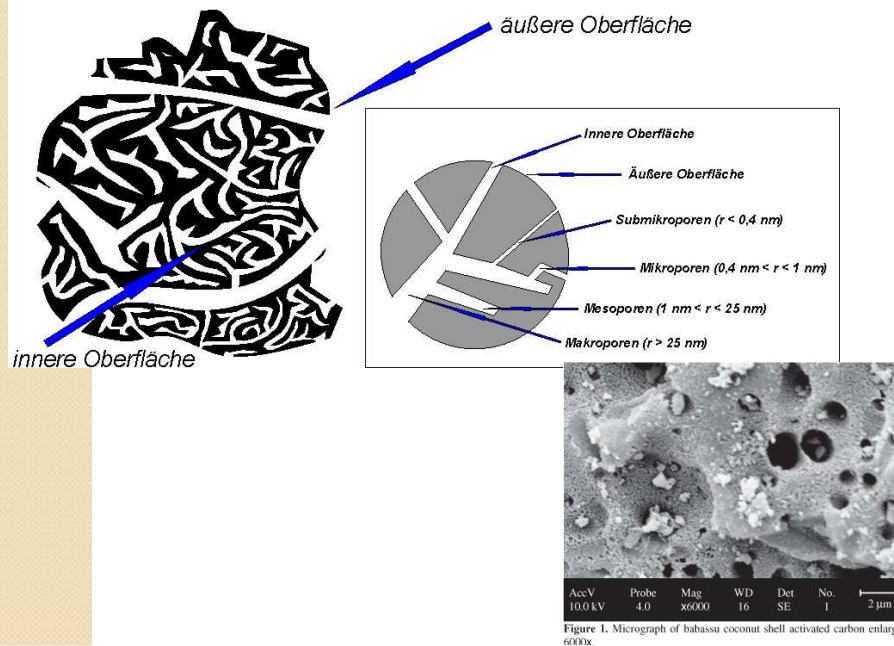
SORPTION IN DER PRAXIS



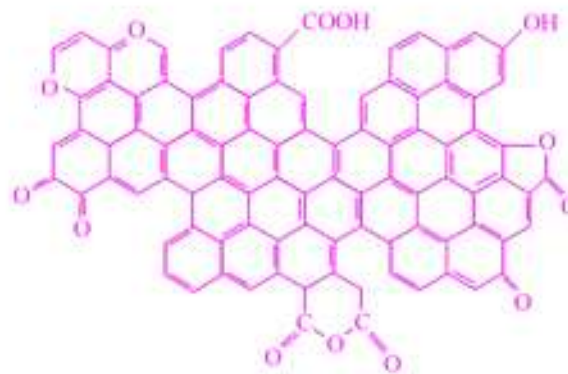
Sorbens: Aktivkohle

- Kohle biologischen Ursprungs
 - Knochen, Blut, Pflanzen (Kokosnuss), etc.
 - Steinkohle, Holzkohle
- Partielle Oxidation und Vorbehandlung
- Resultat: Schwammartige Struktur
- Am besten untersuchtes Sorbens

Vereinfachtes Aktivkohle-Modell



Struktur Aktivkohle



Was sorbiert hauptsächlich?
 Aufgrund welcher Wechselwirkungen?
 Wie lange braucht es bis zur GGW Einstellung?

Verwendung Aktivkohle

- Kohlekompressen (Tabletten)
- Filter in Dunstabzügen
- Filter in Staubsaugern
- In der Wasserversorgung:
 - Entfernung von organischen Spurenstoffen
 - Entfernung von NOM
 - Zu Beachten: Konkurrenzeffekte

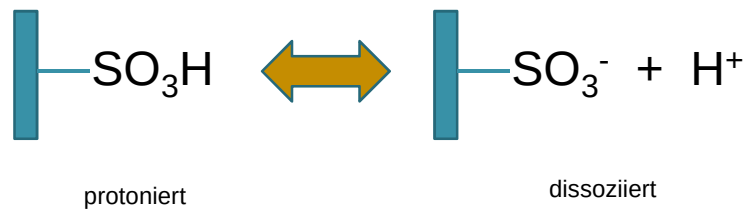
Sorbens: Ionenaustauscherharz

- Polymer mit definierter Oberflächenladung
- Anionen oder Kationenaustauscher
- Schwach oder stark



Beispiel: Stark saurer Kationenaustauscher

- Besitzt als Oberflächengruppe verankert den anionischen Rest einer starken Säure, idR SO_3^{2-}



- starke Säuregruppe: auch bei niedrigen pH-Werten negativ geladen

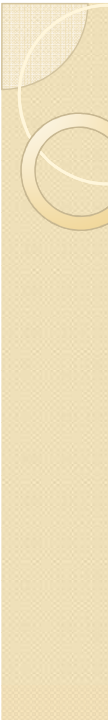
Andere Sorbentien

- GEH (granuliertes Eisenhydroxid)
- Aluminiumoxid
- Tonerden
- Manganoxide
- „Nano“-xyz
- Und sehr viele mehr...



Beispiel Klausurfragen

- Skizzieren sie eine Einstoff- und eine Mehrstoffisotherme!
- Skizzieren die Veränderung einer Isotherme eines Stoffes A bei Anwesenheit eines Stoffes B welcher
 - Besser sorbiert als A
 - Schlechter sorbiert als A
- Wovon ist die Sorption von Ionen im Boden abhängig?



Nächstes Mal...

- Urlaub (ich) VL 17.12. fällt aus
- Weihnachten (alle)
- Silvester (alle)
- Trinkwasseraufbereitung 7.1.11 (äh...alle?)