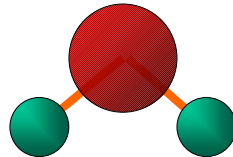


# Vorlesung Wasserinhaltsstoffe

Dr. Thomas Dittmar



Gase

# Gelöste Gase in der Hydrosphäre

---

**O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>**

**2. Vorkommen, Quellen (natürlich, anthropogen), Wirkung (Humange-sundheit, Ökologie), Entfernung (Wasseraufbereitung)**

# Gase

---

- Gewässer im Kontakt mit Atmosphäre
- Hauptbestandteile der Luft:  $N_2$ ,  $O_2$ , ( $CO_2$ )
- biologische Aktivität in Hydrosphäre: Verbrauch/Produktion von Gasen (Photosynthese, Respiration)
- weitere wichtige Gase biochemischer Kreisläufe in der Hydrosphäre sind:

$N_2$ : als Produkt der Nitratatmung (Denitrifikation)

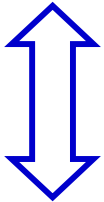
$H_2S$ : als anaerobes Abbauprodukt schwefelorg. Verbindungen bzw. anoxischer Desulfurikation (Sulfatatmung)

$CH_4$ : als anaerobes Abbauprodukt org. Verbindungen (Gärung)

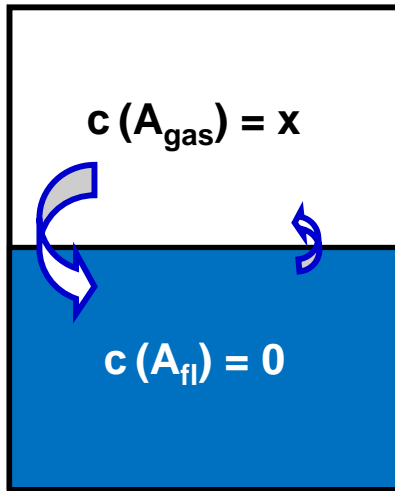
# Löslichkeit von Gasen

## Thermodynamische Betrachtung

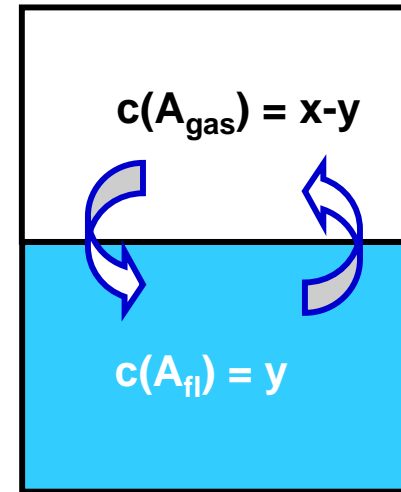
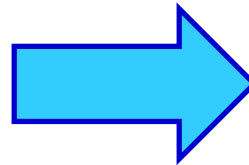
Desorption



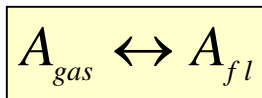
Absorption



$t=0$



Gleichgewicht



$$K_A = \frac{c(A_{\text{fl}})}{c(A_{\text{gas}})}$$

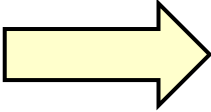
ideale Gasgleichung

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad \text{mit } c = \frac{n}{V}$$

$$p = c \cdot R \cdot T$$

$$c(A_{\text{gas}}) = \frac{p(A_{\text{gas}})}{R \cdot T}$$

# Löslichkeit von Gasen


$$K_A = \frac{c(A_{fl})}{\frac{p(A_{gas})}{R \cdot T}} = \frac{c(A_{fl}) \cdot R \cdot T}{p(A_{gas})}$$

$c(A_{gas})$	–	Konz. des Gases A in wässriger Phase [mol/L]
R-		allgemeine Gaskonstante [J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> ]
$K_A$	–	Ostwald'scher Verteilungskoeffizient [J · bar <sup>-1</sup> · L <sup>-1</sup> ]
$p(A_{gas})$	–	Partialdruck des Gases A [bar]
$K_H$	–	Henry-Konstante [mol · L <sup>-1</sup> · bar <sup>-1</sup> ]

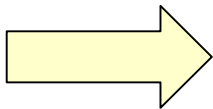
$$c(A_{fl}) = \frac{K_A \cdot p(A_{gas})}{R \cdot T} = \frac{K_A}{R \cdot T} \cdot p(A_{gas})$$

**HENRYsche Gesetz:**

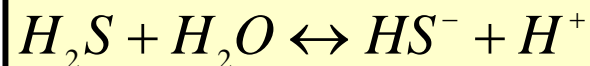
$$c(A_{fl}) = K_H \cdot p(A_{gas})$$

# Löslichkeit von Gasen

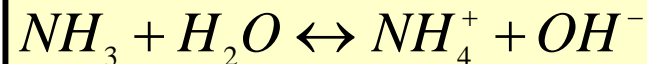
Gas	Henry-Konstante $K_H$ [ $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ ] für $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$
$\text{N}_2$	0,642
$\text{O}_2$	1,27
$\text{CH}_4$	1,34
$\text{CO}_2$	33,8
$\text{H}_2\text{S}$	102,2
$\text{NH}_3$	59.880,2



$$pK_{s1} = 6,3$$



$$pK_{s1} = 7,1$$



$$pK_B = 4,8$$

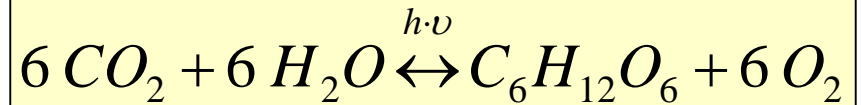
## Sättigungskonzentration (Temperaturabhängigkeit)

Gas	$p_i$ [bar]	T [°C]	Sättigungskonz. $c_i$ [mg/L]
N <sub>2</sub>	0,781	0	22,5
N <sub>2</sub>	0,781	10	17,63
N <sub>2</sub>	0,781	20	14,51
N <sub>2</sub>	0,781	30	12,4
O <sub>2</sub>	0,209	0	14,58
O <sub>2</sub>	0,209	10	11,27
O <sub>2</sub>	0,209	20	9,08
O <sub>2</sub>	0,209	30	7,53
CO <sub>2</sub>	0,00035	10	0,7
CO <sub>2</sub>	0,00035	20	0,51

# Sauerstoff, O<sub>2</sub>

## Quellen:

- **Aufnahme aus der Atmosphäre** (20,9 Vol-%)  
Löslichkeit 8,4 mg/L (25 ° C), 11,2 mg/L (10 ° C )
- **Photosynthese** (*vereinfacht*)



## Bedeutung:

- bildet Lebensgrundlage für Wasserorganismen
  - aquatische Ökosysteme mit hoher Biodiversität (ganzjährig O<sub>2</sub>-Konz. ≥ 4 mg/L!!)
  - als starkes Oxidationsmittel bestimmt er maßgeblich das Redoxmilieu
  - wichtig für aeroben Abbau org. Stoffe im Wasser
- Selbstreinigung der Gewässer

## Verbrauch: durch **biochemische Oxidationen**:

- Abbau gelöster organischer Verbindungen (Respiration, aerobe Atmung),
- Nitrifikation, Sulfurikation
- Sauerstoffzehrung durch das Bodensediment.



# Sauerstoff, O<sub>2</sub>

---

O<sub>2</sub>-  
Eintrag

O<sub>2</sub>-Austrag  
(Verbrauch)

Turbulenz  
(Fließgewässer)

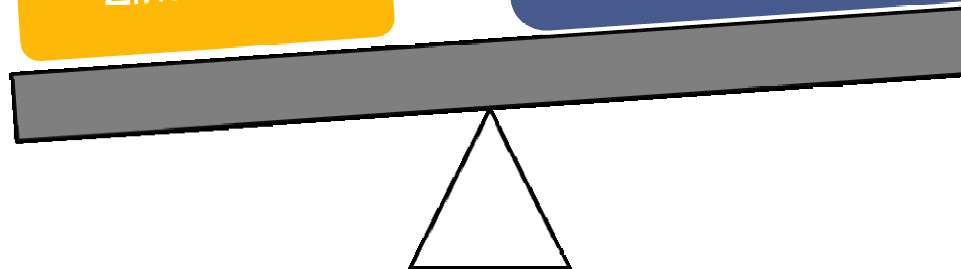
Wind (obere  
Schichten)

Photosynthese

Zirkulation

Chemische Oxidation

Aerober Stoffwechsel  
(Bakterien, Tiere,  
Pflanzen in der  
Dunkelheit)



# Sauerstoff, O<sub>2</sub>

---

**Ökologische Probleme:** durch Rückgang der O<sub>2</sub>-Konzentration

**beeinflusst durch:**

- hohe Temperaturen (z. B. Kühlwassereinleitungen), 25%iger Rückgang (10 auf 25°C)
- hoher Salzgehalt verringert Sättigungskonzentration
- Verschmutzung der Gewässeroberfläche mit Mineralölen oder Tensiden (behindern Phasenübergang)
- ständige Einleitung an oxidierbaren Wasserinhaltsstoffen (Organik, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) führt zu starker O<sub>2</sub>-Zehrung

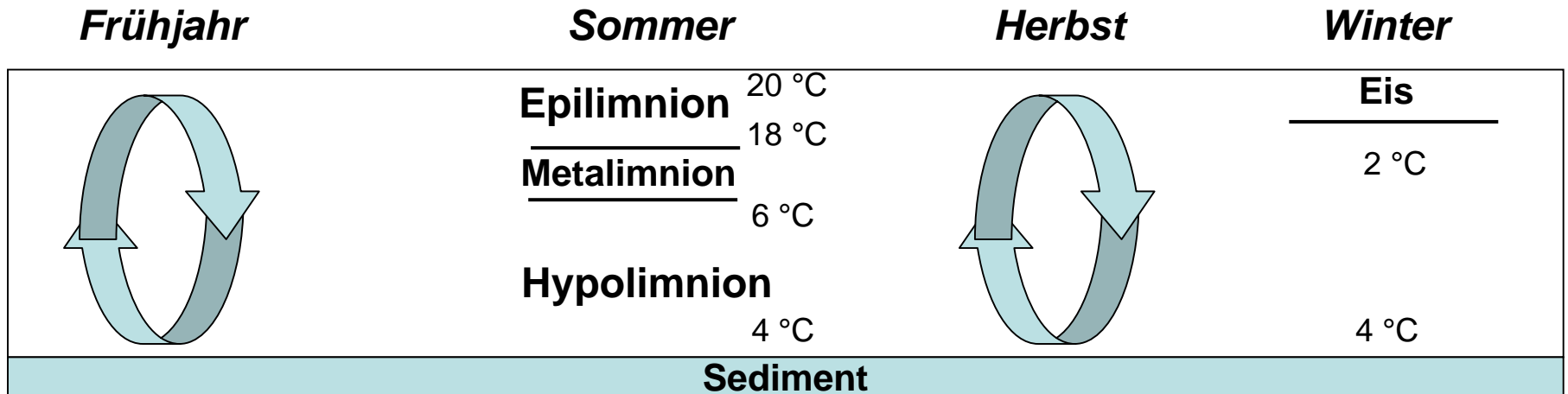
**Probleme v. a. in stehenden Gewässern:**

- Stagnationsphasen Verhinderung des vertikalen Stofftransports,
- hohe Konzentrationen an Oberfläche (Epilimnion)
- am Gewässergrund (Hypolimnion) Sauerstoffzehrung [anaerobe Zustände, H<sub>2</sub>S, Mobilisierung Schwermetalle z.B.: Fe(III) → Fe(II) und HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]

# Thermische Schichtung in Standgewässern

Ursache: Dichteanomalie des Wassers ( $\rho_{\max}$  bei 4 °C)

Für tiefe Seen (> 10 m) der gemäßigten Breiten ist folgender Jahresgang typisch:



## Vollzirkulation (Wind)

Homothermie (4 °C), keine Thermokline, WI in allen Tiefen annähernd konstant

## Sommerstagnation

Epilimnion: Licht↑, P↑, O<sub>2</sub>- (Über)sättigung,  
Metalimnion:  $\Delta T \uparrow$  ( $\Delta T \approx 1 \text{ °C/m}$ )  
 u.  $\Delta \rho \uparrow$  (Blualgen)

Hypolimnion: Homothermie;  
 R↑, P ≈ 0, Licht↓ CO<sub>2</sub>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>↑,  
 pH↓, O<sub>2</sub>↓, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>↑ Fe(II)↑, Mn(II)↑,  
 H<sub>2</sub>S↑, CH<sub>4</sub>↑

## Vollzirkulation (Abkühlung)

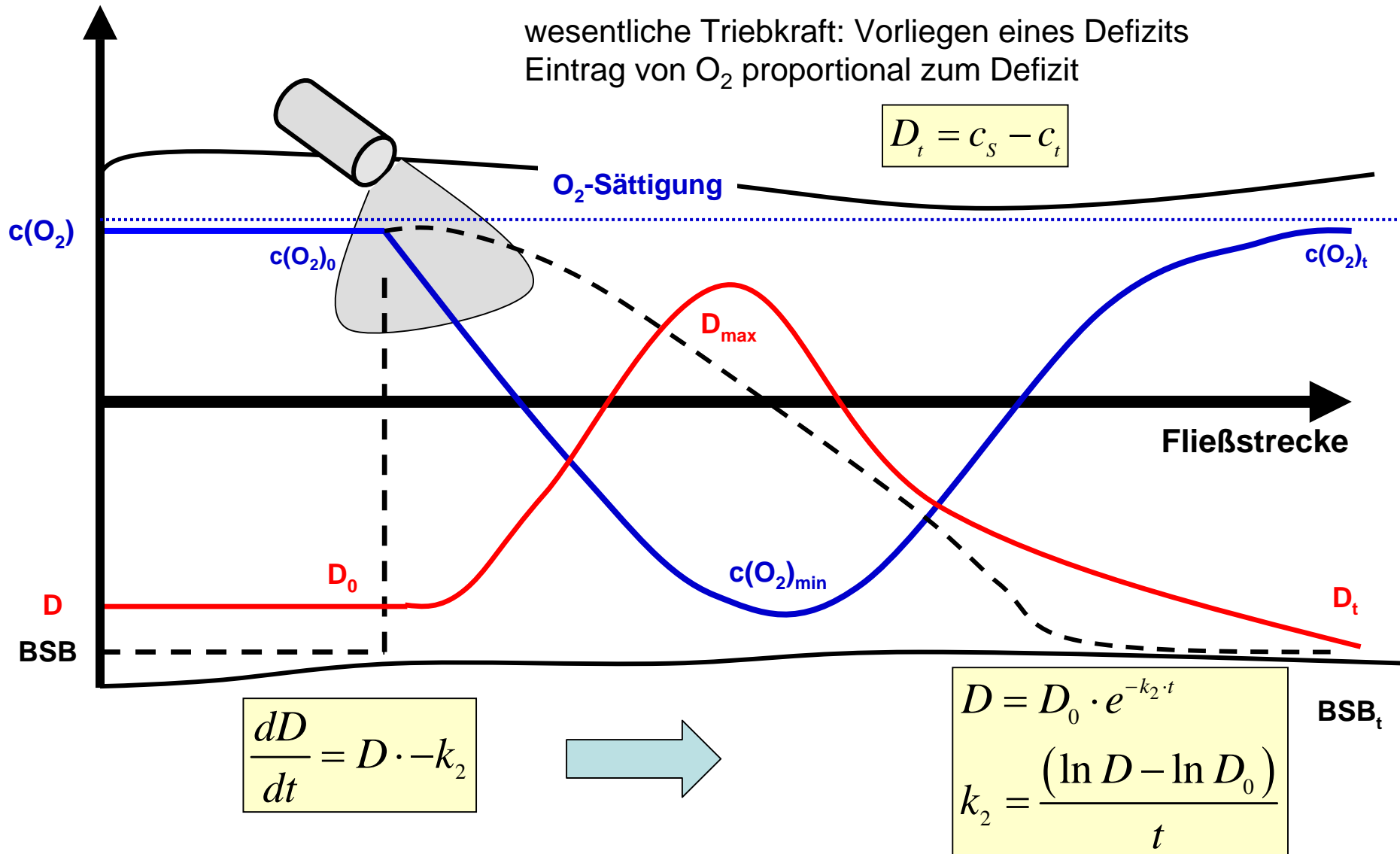
Wind u. abnehmende Lufttemp., Abbau d. Sprungschicht (Homothermie), WI in allen Tiefen konstant

## Winterstagnation

Stärkere Abkühlung der oberen Schichten (T < 4 °C), unten 4 °C, Eisbildung, kein Austausch mit Atmosphäre, O<sub>2</sub>↓, z.B. Fe(II)↑, Mn(II)↑, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>↑

# Kinetische Betrachtungen zum Gaseintrag

STREETER-PHELPS-Methode zur Bestimmung des Gaseintrags in Fließgewässern



# Anwendung Physikalischer Gaseintrag

Berechnen Sie den  $k_2$ -Wert sowie den physikalischen  $O_2$ -Eintrag um 17:30 Uhr [ $g/m^3 \cdot d$ ] in der fließenden Welle, wenn die  $O_2$ -Konzentration um 14:30 Uhr von 1,5 mg/L auf 4,3 mg/L um 17:30 Uhr ansteigt. Gehen Sie dabei von einer Sättigungskonzentration von 8,0 mg/L aus.

$$\frac{dD}{dt} = -k_2 \cdot D$$

## (1) $k_2$ -Wert Berechnung

$$\frac{dD}{D} = -k_2 \cdot dt \quad \text{Variablentrennung}$$

$$\int_{D_0}^{D_t} \frac{1}{D} dD = -k_2 \cdot \int_0^t dt$$

$$\ln D_t - \ln D_0 = -k_2 \cdot t$$

$$k_2 \cdot t = \ln D_0 - \ln D_t$$

$$D_0 = c_s - c_0$$

$$D_0 = 8 \text{ mg/L} - 1,5 \text{ mg/L} = 6,5 \text{ mg/L}$$

$$D_t = 8 \text{ mg/L} - 4,3 \text{ mg/L} = 3,7 \text{ mg/L}$$

$$k_2 = \frac{1}{t} \cdot (\ln D_0 - \ln D_t) = \frac{1}{3h} \cdot \ln \left( \frac{6,5 \text{ mg/L}}{3,7 \text{ mg/L}} \right) = 0,1878 \text{ h}^{-1}$$

# Anwendung Physikalischer Gaseintrag

## (2) Physikalischer Sauerstoffeintrag

$$\frac{dD}{dt} = -k_2 \cdot D$$

$$-\frac{dD}{dt} = k_2 \cdot D_t$$

$$D_t = 8 \text{ mg/L} - 4,3 \text{ mg/L} = 3,7 \text{ mg/L}$$

$$-\frac{dD}{dt} = 0,1878 \text{ h}^{-1} \cdot 3,7 \text{ mg/L}$$

$$-\frac{dD}{dt} = 0,6946 \frac{\text{mg}}{\text{L} \cdot \text{h}} = 16,68 \frac{\text{mg}}{\text{L} \cdot \text{d}} = 16,68 \frac{\text{g}}{\text{m}^3 \cdot \text{d}}$$

# Kinetische Betrachtungen zum Gaseintrag

Empirische Gleichungen zur Beschreibung des Gaseintrags in Fließgewässer

$$k_2 = a \cdot v^m \cdot H^{-n}$$

v: mittl. Fließgeschwindigkeit [m/s]  
H: mittl. Wassertiefe [m]  
a, m, n: Regressionskoeffizienten

Spezialvarianten:

(1) OWENS Glg.: kleine schnelle Gebirgsflüsse (Oberläufe großer Flüsse)

$$k_2(20^\circ\text{C}) = 2,31 \cdot v^{0,67} \cdot H^{-1,85}$$

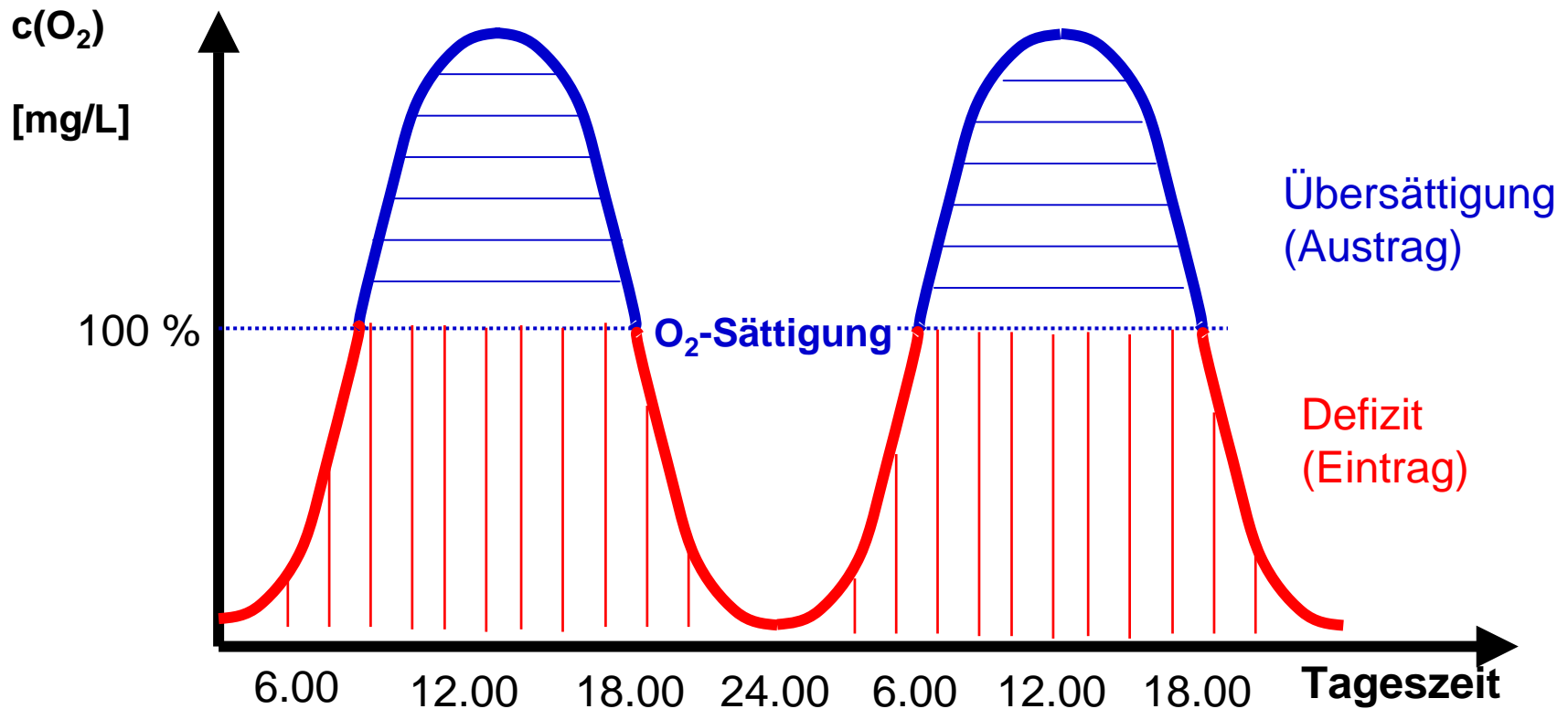
(2) CHURCHILL Glg.: größere Flüsse (Mittel- bzw. Unterläufe großer Ströme)

$$k_2(20^\circ\text{C}) = 2,18 \cdot v^{0,969} \cdot H^{-1,673}$$

# Kinetische Betrachtungen zum Gaseintrag

- empirische Glg. (Fließgewässer) versagt bei Stand- und Staugewässern
- Gaseintragsmodell:

$$\frac{dD}{dt} = -k_2 \cdot D - P + R$$





# Kinetische Betrachtungen zum Gaseintrag

Größenordnung des Sauerstoffeintrags bei  $T = 20\text{ °C}$

Gewässertyp	phys. O <sub>2</sub> -Eintrag bezogen auf 100 % Defizit [g/m <sup>3</sup> ·d]
Tiefenwasser geschichteter See	< 0,1
Teich (ungeschichtet)	1...5
Epilimnion geschichteter See	5...10
Unterlauf großer Flüsse	5...50
Gebirgsbach	50...200

Einfluss des Salzgehalts auf Kinetik des phys. Gaseintrags

$k_2(\text{Salzwasser}) > k_2(\text{Süßwasser})$

Einfluss der Temperatur

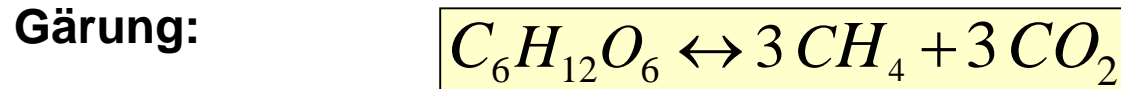
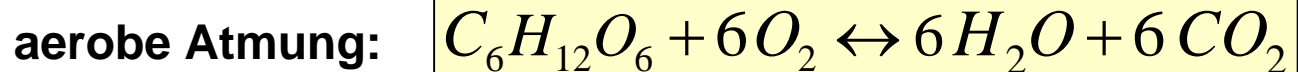
$$k_2(T) = k_2(T = 20\text{ °C}) \cdot \alpha^{(T-20)}$$

$\alpha$  - Regressionskoeffizient ( $\emptyset \alpha = 1,024$ )

# Kohlendioxid, CO<sub>2</sub>

## Quellen:

- **Aufnahme aus der Atmosphäre** (0,035...0,038 Vol-%)  
Löslichkeit 0,52 mg/L (25 ° C), 0,81 mg/L (10 °C )
- **biochemische Abbauprozesse**



## Bedeutung:

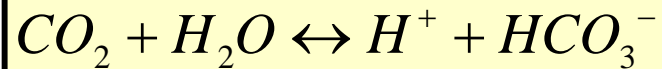
- an der Oberfläche geringe Konzentrationen
- in Grundwässern Konz. bis zu mehreren hundert mg/L
- wegen hoher Bioaktivität (Destruenten) in Bodenschichten

**Verbrauch:** Photosynthese, Carbonatbildung

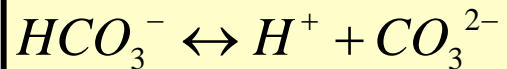
# Kohlendioxid, CO<sub>2</sub>

## Chemie der wässrigen Lösung:

- im Wasser steht gelöstes CO<sub>2</sub> („Kohlensäure“) mit den Dissoziationsprodukten im Gleichgewicht:

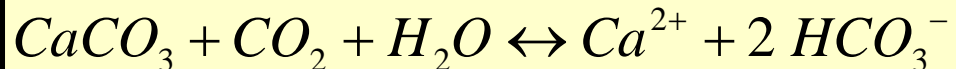


$$pK_{S1} = 6,3$$



$$pK_{S2} = 10,3$$

- CO<sub>2(aq)</sub> dominiert nur bei *pH*-Werten < 6,3 (*pK*<sub>S1</sub>)
- CO<sub>2</sub> ist auch Bestandteil des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts, das die Auflösung/Ausfällung von Calcit (Calciumcarbonat) beschreibt:



**zugehöriges CO<sub>2</sub>**: Konzentration, um die HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ionen in Lsg. zu halten (im KKG)  
**überschüssiges CO<sub>2</sub>**: CO<sub>2</sub>, welches zu Korrosion an Beton und Metallen führt

# Kohlendioxid, CO<sub>2</sub>

---

## Grenzwert nach Trinkwasserverordnung 2001 (TrinkwV 2001)

Anlage 2: Indikatorparameter

lfd. Nr. 3

kein Grenzwert

### **Aufbereitungsziel für Stabilisierung des Wassers:**

definiert über den pH-Wert u. CaCO<sub>3</sub>-Konz.

- mechanische Entsäuerung: Belüftung des Rohwasser (pH ↑↑)
- chemische Entsäuerung: Marmorfiltration (pH ↑↑, Ca<sup>2+</sup> ↑↑, Mg<sup>2+</sup> ↑↑)
- nach Trinkwasserverordnung 2001:  $6,5 \leq \text{pH} \leq 9,5$  sowie im KKG

# *pH*-Wert des natürlichen Regenwassers

Der *pH*-Wert des Regenwassers wird bestimmt durch die Auflösung von  $\text{CO}_2$ .

Geg.:

$$p(\text{CO}_2) = 0,00035 \text{ bar}$$

$$H(\text{CO}_2) = 33,42 \text{ mol}/(\text{m}^3 \text{ bar})$$

$$pK_{s1} = 6,3 \quad (25^\circ\text{C})$$

Lsg.:

$$c(\text{CO}_2) = p(\text{CO}_2) H(\text{CO}_2)$$

$$c(\text{CO}_2) = 0,012 \text{ mol}/\text{m}^3 = \underline{1,17 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}}$$

$$K_{s1} = \frac{c(\text{H}^+) c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{CO}_2)}$$

$$c(\text{H}^+) = c(\text{HCO}_3^-)$$

$$K_{s1} = \frac{c^2(\text{H}^+)}{c(\text{CO}_2)}$$

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{K_s \cdot c(\text{CO}_2)} = \sqrt{5,01 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L} \cdot 1,17 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}} = 2,42 \cdot 10^{-6}$$

$$\boxed{pH = -\lg c(\text{H}^+) = 5,62}$$

# Kohlendioxid, CO<sub>2</sub>

Chemie plus, 7-8/2005

Bericht der britischen Royal Society

## Kohlendioxid macht Ozeane saurer

«Der Kohlendioxid-Ausstoss muss deutlich gesenkt werden, sonst ist die fortschreitende Ansäuerung der Ozeane nicht mehr aufzuhalten.» Das wird in einem Bericht der britischen Royal Society gefordert, der im Juni 2005 veröffentlicht wurde. Die Ansäuerung der Meere könnte unvorhersehbare Folgen für die marine Flora und Fauna, das globale Klima und letztendlich auch für die Menschen haben.

---

Uta Deinert

---

In den oberen und artenreichen Regionen der Ozeane herrscht derzeit ein pH-Wert von 8,2. Der Bericht der internationalen Arbeitsgruppe prophezeit jedoch, dass er bis zum Jahr 2100 um bis zu 0,5 Einheiten gesunken sein wird. Der Wert läge damit zwar immer noch im alkalischen Be-

reich, doch welche Folgen diese Verschiebung in die saure Richtung für die empfindlichen marinen Ökosysteme konkret haben würde, ist im Moment noch nicht abzusehen.

### Kohlendioxid als Ursache

Verantwortlich für die Ansäuerung der Ozeane ist das Treibhausgas Kohlendio-

xid. Die Ozeane nehmen es aus der Atmosphäre auf wie ein Schwamm, im Meerwasser wird es gelöst und bildet dabei Säure.

Gegenwärtig zieht der Ozean jährlich für jeden auf der Erde lebenden Menschen etwa eine Tonne Kohlendioxid aus der Atmosphäre, der pH-Wert ist dadurch bereits heute schon leicht gesunken. Neben Klimawandel liefert damit die Ansäuerung der Ozeane ein weiteres und dringliches Argument zur Reduzierung des globalen Ausstosses von Kohlendioxid.

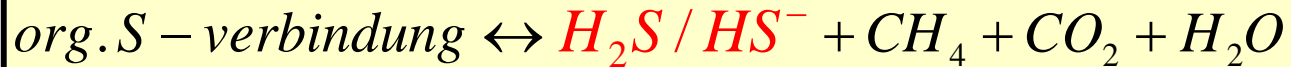
«Werden die Emissionen nicht erheblich vermindert», so der Leiter der Arbeitsgruppe John Raven von der schottischen University of Dundee, «wird es in den Ozeanen der Zukunft keinen Platz mehr geben für viele der Arten und Ökosysteme, die wir heute kennen.»

Meereslebewesen wie Korallen, Muscheln, Seeigel und Seesterne werden wahrscheinlich am meisten leiden, denn der höhere Säuregrad macht es ihnen schwer, ihre harten Skelette und Schalen aus Calciumcarbonat zu formen und zu erhalten.

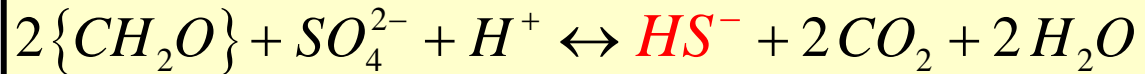
# Schwefelwasserstoff, H<sub>2</sub>S

## Quellen:

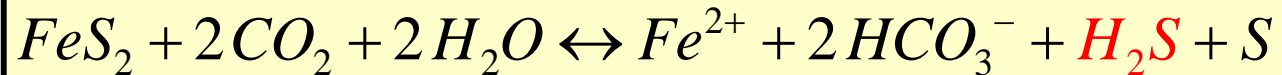
- anaerober Abbau schwefelorganischer Verbindungen



- (anoxische) Sulfatatmung (Desulfurikation)



- Auflösung schwefelhaltiger Minerale (z. B. Pyrit) im reduzierten Milieu:



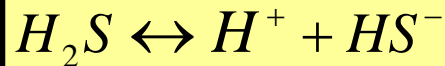
## Bedeutung:

- Bestandteil des biochemischen Schwefelkreislaufs (**Indikator für reduzierende Bedingungen**)

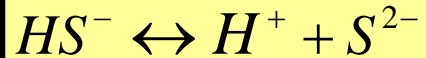
# Schwefelwasserstoff, H<sub>2</sub>S

## Chemie der wässrigen Lösung:

- gut in Wasser löslich (Henry-Konstante etwa dreimal größer als die von CO<sub>2</sub> und ca. 100 mal größer als die von O<sub>2</sub>)
- entsprechend den Dissoziationsgleichgewichten



$$pK_S = 7,1$$



$$pK_S \approx 13$$

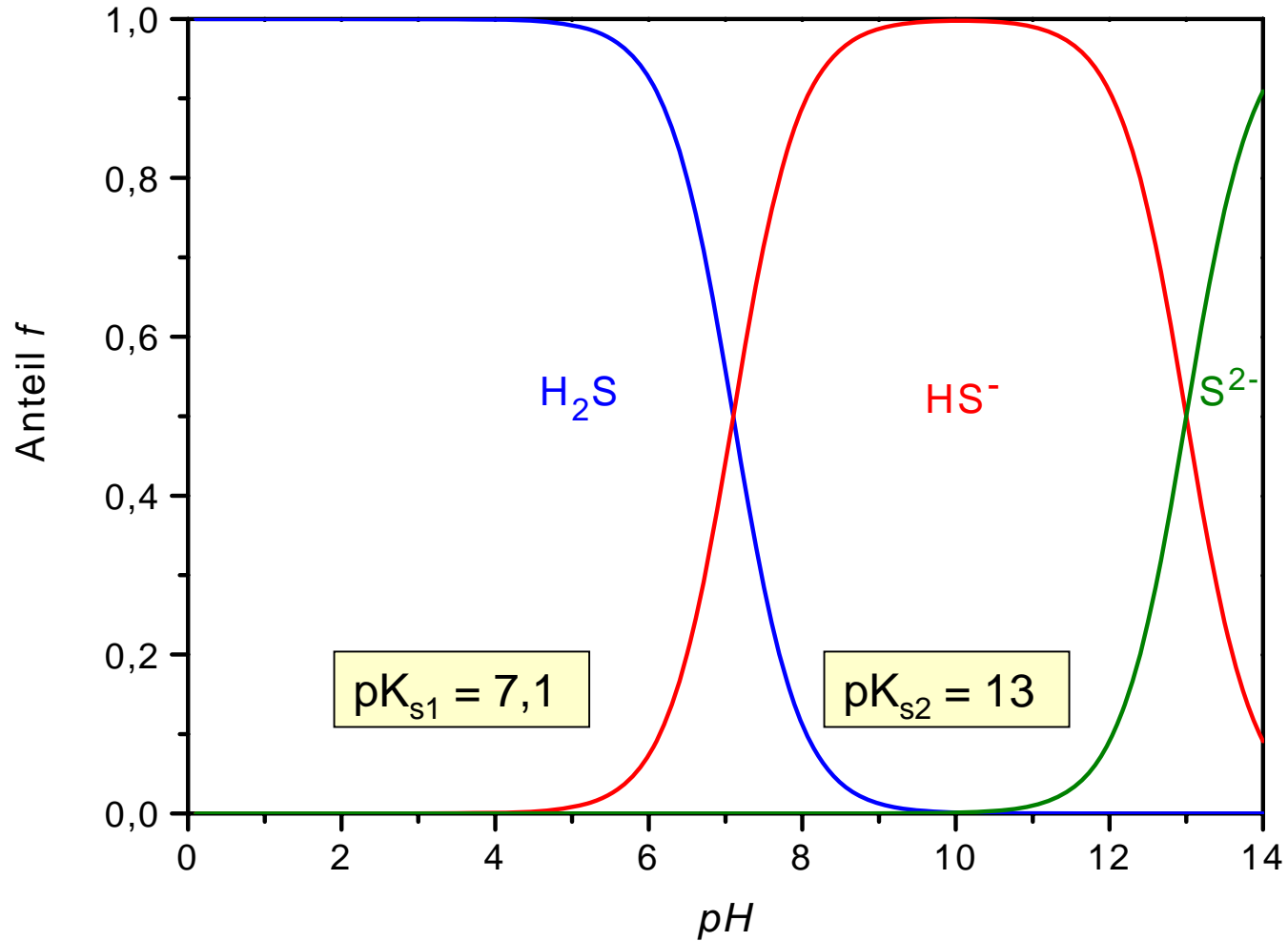
- dominiert im sauren Bereich H<sub>2</sub>S und im alkalischen Bereich HS<sup>-</sup>. Sulfid S<sup>2-</sup> tritt nur in geringen Anteilen auf.

## Bedeutung

- H<sub>2</sub>S – Atemgift, unangenehmer Geruch
- leichte Entfernbarekeit durch offene Belüftung, nasschemische Oxidation, Aktivkohleadsorption



# Schwefelwasserstoff



# Zum Schluss: 3 × W (Was war wesentlich?)

---

Henry-Gesetz zur Quantifizierung des Gleichgewichts von gelösten Gasen

O<sub>2</sub> [Bedeutung für Hydrosphäre (Eintrag, Verbrauch), Prozesse die den physikalischen Eintrag (negativ) beeinflussen, Kinetik des Eintrags (Streeter-Phelps-Berechnung)]

CO<sub>2</sub> [Eintrag und Verbrauch in Hydrosphäre, Säure-Base-Ggw., Kalk-Kohlensäure-Ggw. pH-Wert-Berechnung, Entfernung in Trinkwasseraufbereitung]

H<sub>2</sub>S [Quellen, Indikator für reduzierendes Milieu, Säure-Base-Ggw., Entfernung in der Trinkwasseraufbereitung]