

# Wasseraufbereitung mit (photo)chemischen Methoden

## Inhalt

1. Einführung
2. Historische Entwicklung
3. Wasservorkommen
4. Bedeutung und Nutzung von Wasser
5. Physikalische Eigenschaften von Wasser
6. Wasserstoff/Sauerstoff-Chemie
7. Chemische und mikrobiologische Verunreinigungen
8. Reinigungsmethoden - Eine Übersicht
9. Physikalische Methoden der Wasseraufbereitung
10. Chemische Verfahren der Wasseraufbereitung
11. Photochemische Methoden der Wasseraufbereitung
12. Neue Strahlungsquellen
13. Mikroplastikabbau
14. Ausblick

*Die Wissenschaft sucht nach einem Perpetuum mobile. Sie hat es gefunden: Sie ist es selbst. (Victor Hugo)*



# Literatur

## Chemie

- **E. Riedel, Allgemeine und anorganische Chemie, deGruyter, 7. Auflage 1999**
- **C.E. Mortimer, U. Müller, Chemie, Thieme, 8. Auflage 2003**
- **M. Binnewies, M. Jäckel, H. Willner, G. Rayner-Canham, Allgemeine und Anorganische Chemie, Spektrum, 1. Auflage 2004**
- **A.F. Hollemann, N. Wiberg, Lehrbuch der Anorg. Chemie, Walter de Gruyter, 101. Auflage 1995**

## Wasser

- **M. Scholz, Sustainable Water Treatment, 1<sup>st</sup> Edition, Elsevier 2018**
- **H. Otzen, Das große Buch vom Wasser, Komet 2009**

## Photochemie

- **D. Wöhrle, M.W. Tausch, W.-D. Stohrer, Photochemie, Wiley-VCH, ISBN 3-527-29545-3**
- **D.R. Arnold et al., Photochemistry – An Introduction, Academic Press, ISBN 0-12-063350-7**
- **T. Oppenländer, Photochemical Purification of Water and Air, Wiley-VCH 2003**

# Literatur

## Corona-Viren in Wasser (Peer-Reviewed Publikationen)

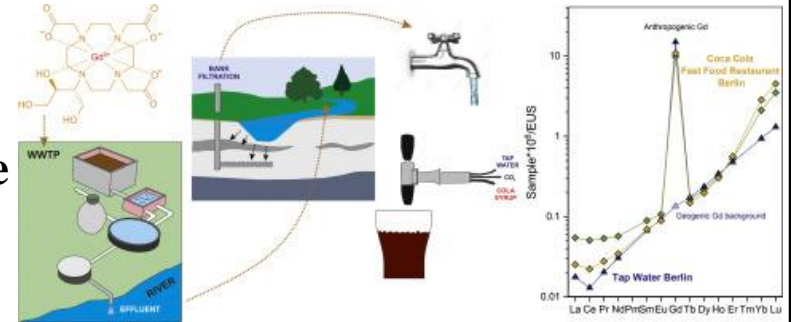
- **Wastewater and public health: the potential of wastewater surveillance for monitoring COVID-19, Current Opinion in Environmental Science & Health 17 (2020) 17**
- **Rethinking wastewater risks and monitoring in light of the COVID-19 pandemic, Nature Sustainability 3 (2020) 981**
- **First environmental surveillance for the presence of SARS-CoV-2 RNA in wastewater and river water in Japan, Science of the Total Environment 737 (2020) 140405**
- **First detection of SARS-CoV-2 RNA in wastewater in North America: A study in Louisiana, USA, Science of the Total Environment 743 (2020) 140621**
- **Presence and infectivity of SARS-CoV-2 virus in wastewaters and rivers, Science of the Total Environment 744 (2020) 140911**
- **First proof of the capability of wastewater surveillance for COVID-19 in India through detection of genetic material of SARS-CoV-2, Science of the Total Environment 746 (2020) 141326**
- **Coronaviruses in wastewater processes: Source, fate and potential risks, Environment International 143 (2020) 105962**



# Medien

## Rezente Pressemitteilungen (Auswahl)

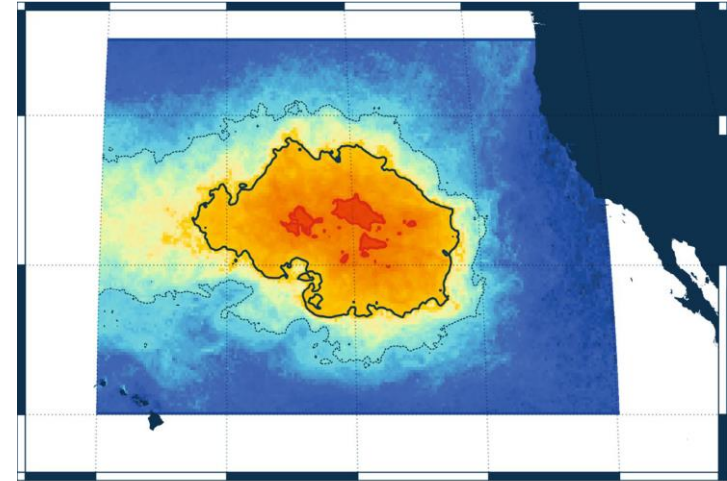
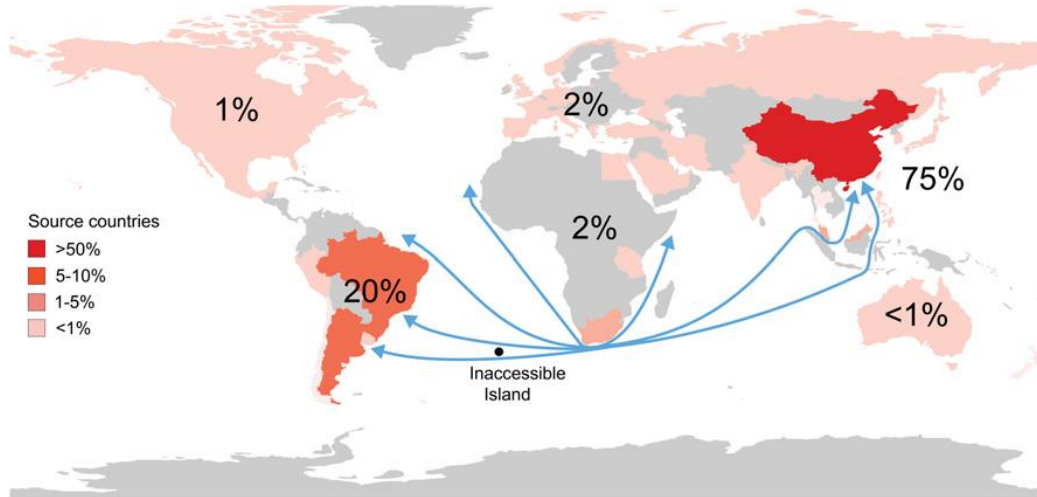
- **Legionellen Alarm: Mieter sind zunehmend in Sorge**  
<https://www.wassertest-online.de/blog/legionellen/>
- **Medikamentenrückstände in Cola von McDonald's und Burger King**  
<http://www.shortnews.de/id/1089077/medikamentenrueckstaende-in-cola-von-mcdonald-s-und-burger-king>
- **Multiresistente Keime in Oberflächengewässern**  
<http://www.tagesschau.de/multimedia/video/video-374579.html>
- **Mehr Plastik als Fische im Meer**  
<http://www.sueddeutsche.de/wissen/kunststoff-im-ozean-mehr-plastik-als-fische-im-meer-1.2826984>
- **Neue Studie: Leitungswasser weltweit enthält Plastik**  
<https://utopia.de/leitungswasser-plastik-mikroplastik-63184/>



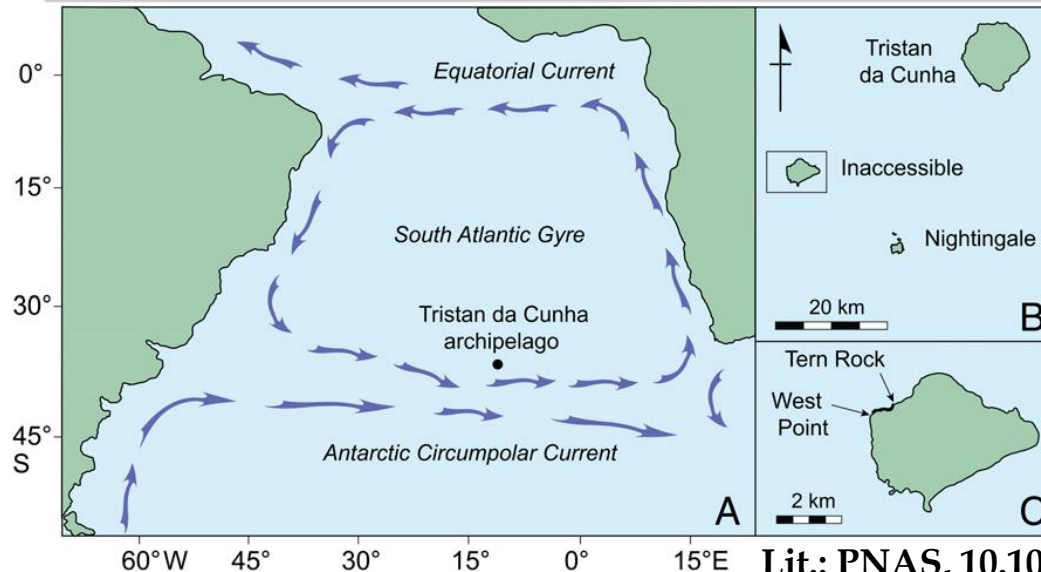


# Medien

## Wissenschaftliche Literatur (Auswahl)



Lit.: Scientific Reports 8 (2018) 4666



Lit.: PNAS, 10.1073/pnas.1909816116



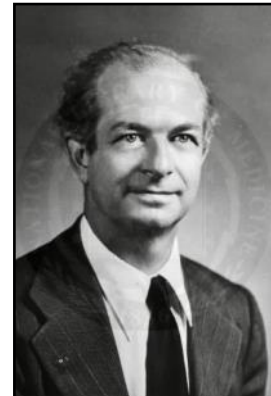
Quelle: BBC

# 1. Einführung

## Was ist Chemie?

„Die Chemie ist die Lehre von den Stoffen, von ihrem Aufbau, ihren Eigenschaften, und von den Umsetzungen, die andere Stoffe aus Ihnen entstehen lassen“

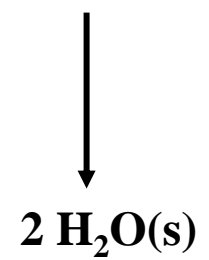
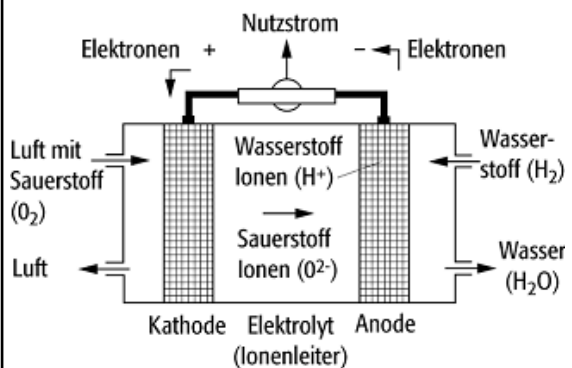
(Linus Carl Pauling 1956, Nobelpreise: Chemie 1954, Frieden 1962)



### Beispiel



Chemischer Prozess  
(z.B. Redoxreaktion)



Physikalischer Prozess  
(z.B. Resublimation)



Eiskristall

Brennstoffzelle (schematisch)

# 1. Einführung

## Was ist Photochemie?

### Definition

- Die Photochemie befasst sich mit Änderungen des chemischen und physikalischen Verhalten von Molekülen nach der Absorption eines (oder mehrerer) Photonen
- Photochemische Reaktion werden vorrangig durch UV- oder sichtbare Strahlung ausgelöst, obgleich auch IR-Strahlung das chemische Verhalten beeinflussen kann
- Photochemische Reaktion werden vorrangig durch elektronische Anregung ausgelöst, auch wenn diese gewöhnlich durch Anregung von Schwingungszuständen (sowie Rotationszustände in der Gasphase) begleitet werden

### Grundregeln der Photochemie

1. Nur Licht, das absorbiert wird, bedingt photochemische Prozesse (Grotthus, Draper)
2. Ein Molekül, das eine Lichtquant absorbiert hat, gelangt in einen angeregten Zustand (Stark, Einstein)

# 1. Einführung

**Photochemie ist unter anderen chemischen Prozessen, d.h. der heterogen sowie homogenen Katalyse, der Biokatalyse, der Synthese in superkritischen CO<sub>2</sub> oder ionischen Flüssigkeiten usw., die Grundlage der sogenannten grünen Chemie**

**Die Begriffe **Grüne Chemie** und **Photochemie** entstanden etwa zur selben Zeit, d.h. um 1900 (Photochemische Synthese von Vitamin D ~ 1927 durch Adolf Windaus, Göttingen)**

**Grüne Chemie bezieht sich auf Synthesetechniken mit folgenden Charakteristika:**

- **Hohe Energieeffizienz**
- **Minimale oder vorzugsweise keine Bildung von Abfall**
- **Vermeidung toxischer und/oder gefährlicher Lösungsmittel oder Reagenzien**
- **Verwendung erneuerbarer Rohstoffe**

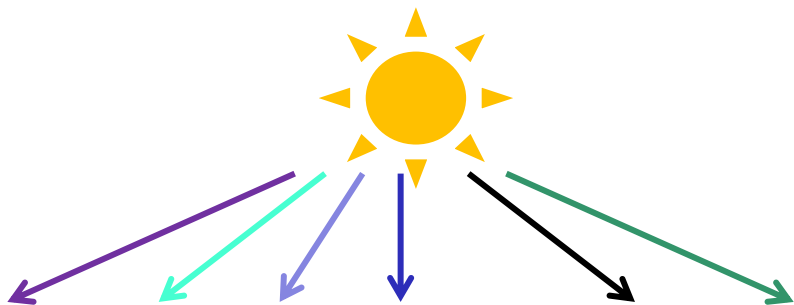
**Photochemie bezieht sich auf Synthesetechniken mit folgenden Charakteristika**

- **Hohe Energieeffizienz**
- **Hohe Selektivität (wenn geeignete Strahlungsquellen verwendet werden, z.B. monochromatische Strahlung ⇒ LED oder Laserdioden als disruptive Strahlungsquellen)**
- **Ermöglicht Synthese komplexer Produkte**
- **Vermeidung der Nutzung gefährlicher Oxidationsmittel, z.B. Chromate**

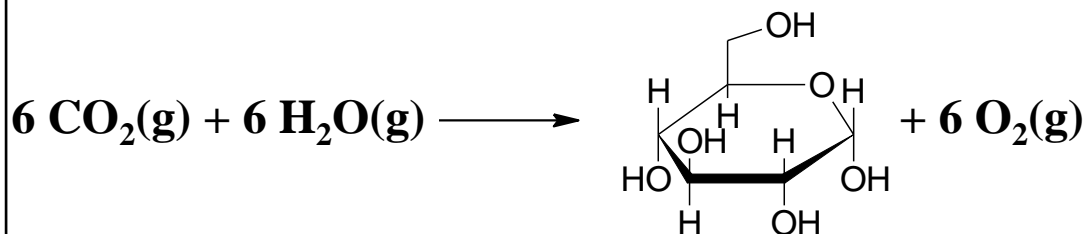


# 1. Einführung

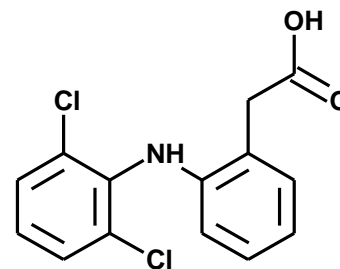
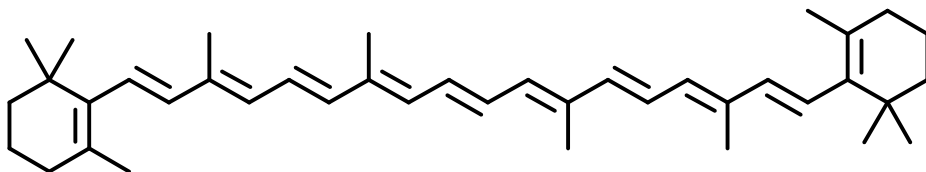
## Photochemie in der Natur



## Photosynthese

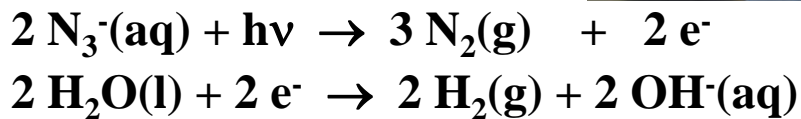


## Abbau von $\beta$ -Carotin & Luftschadstoffen

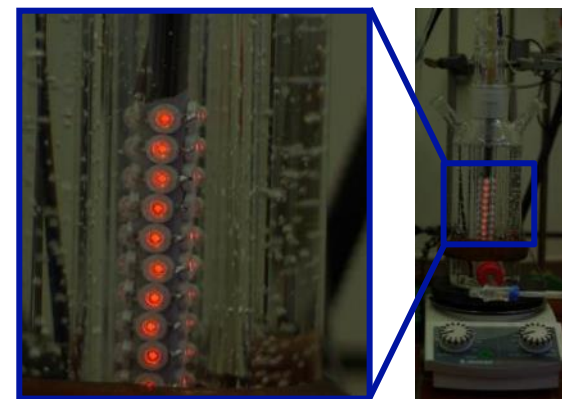


## Technisch

### Oberflächenbeschichtung mit UV-Strahlung



### Abbau von Diclofenac mit NIR-Strahlung



# 1. Einführung

## Photochemie - Die Basis des Lebens

**Atmosphäre**  
(Tropo- und Stratosphäre)

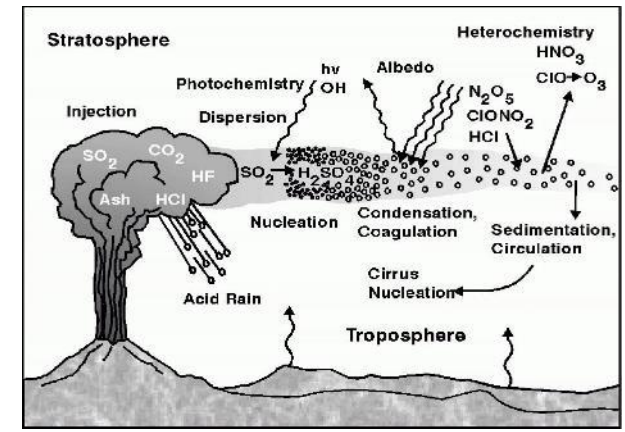
**O<sub>3</sub>-Bildung**  
**Abbau von Kohlenwasserstoffen**

**Hydrosphäre**

**NO<sub>x</sub> Bildung (Dünger)**  
**H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Spaltung**  
**Photokatalyse:**

**Biosphäre**

**NO<sub>2</sub><sup>-</sup> → NO**  
**Photosynthese:**  
 $6 \text{CO}_2 + 12 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6 \text{O}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$   
**Photokatalyse:**



**Chemische Industrie**

**Synthese von Spezialchemikalien**  
**Bleichprozesse / Reinigung**  
**Photopolymerisation / Polymerhärtung**

**(Bio)Medizin**

**Therapie, e.g. PDT**  
**NO (Schmerztherapie) und Vitamin D Bildung**  
**Bilirubin-Abbau**

**Halbleiterindustrie**

**Photolithographie**  
**Ultrareines Wasser, ultrareine Oberflächen**  
**Photochemisches Ätzen**

**Energieerzeugung**

**Artificial photosynthesis:  $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_2 + \text{O}_2$**   
**Solarzellen (Graetzelzelle):  $\text{TiO}_2$  + Sensibilisator + Redoxmediator**

**Grundlagenforschung**

**Aktinometrie & Dynamik chemischer Prozesse**

# 1. Einführung

## Photochemie - Die Basis des Lebens

### Extrem UV (10 - 100 nm)

- Spaltung von  $\text{CH}_4$  und  $\text{N}_2$
- Nitrilbildung

### Vakuum UV (100 - 200 nm)

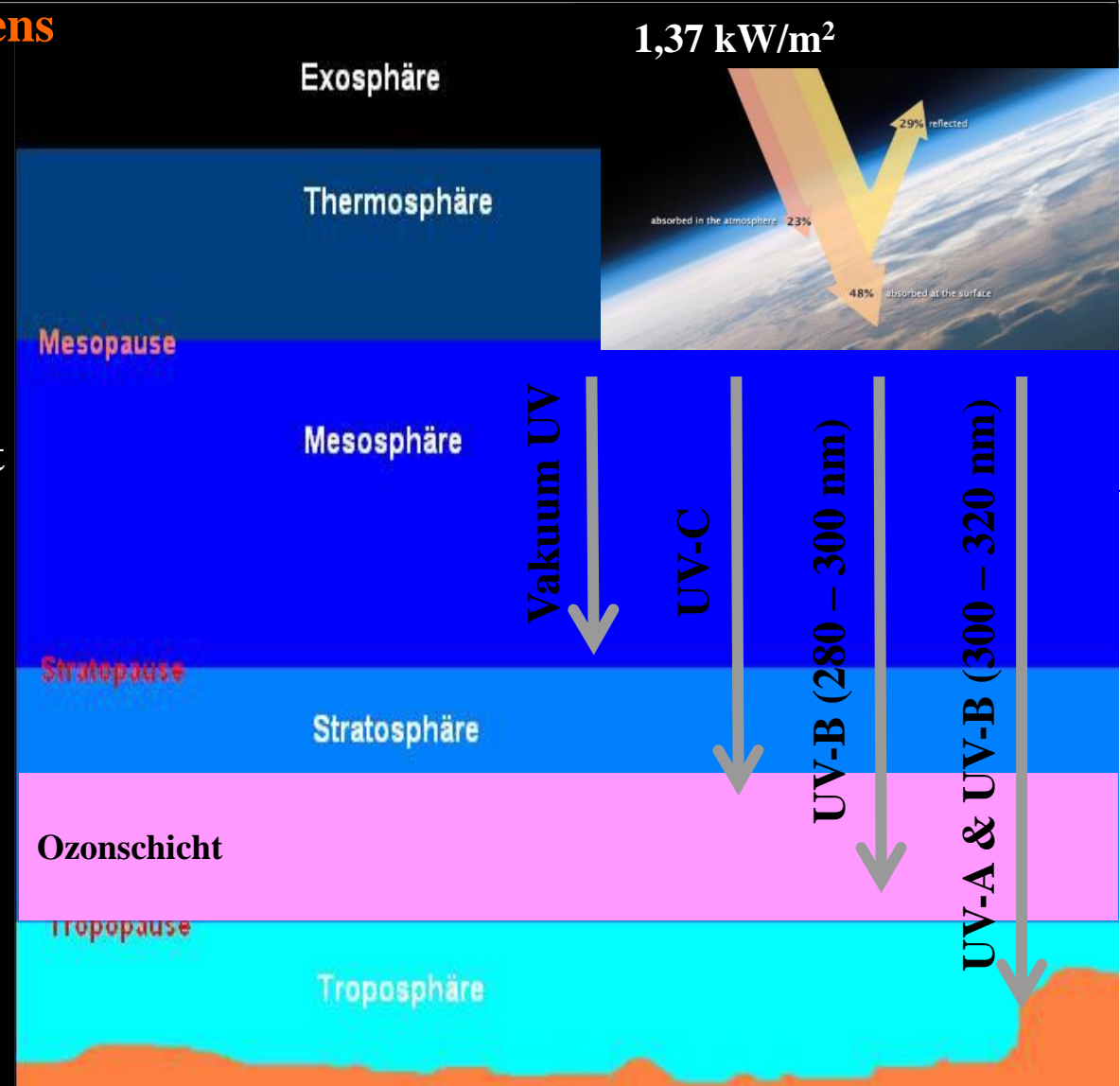
- Photolyse von Wasser,  $\text{H}_2$ -Verlust
- Spaltung von  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$
- Ozonbildung

### UV-C (200 - 280 nm) & UV-B (280 - 300 nm)

- Ozonbildung

### UV-B (300 - 320 nm) & UV-A (320 - 380 nm)

- Photochemische Alterung
- Desinfektion via Photokatalyse



# 2. Historische Entwicklung

## Wasser in der Antike

### Ägypten

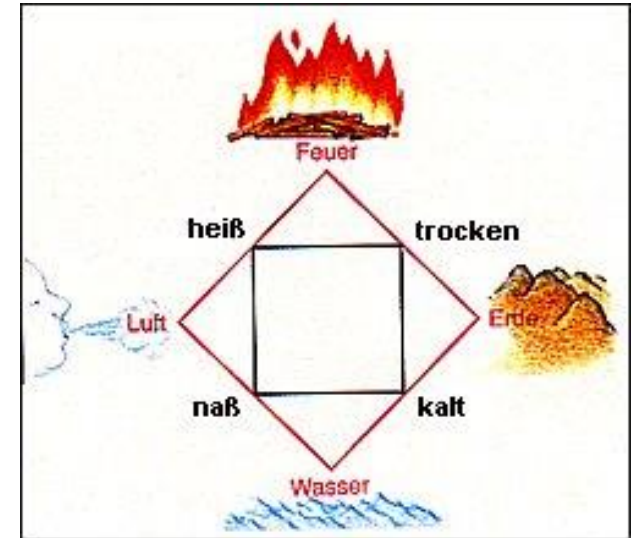
- **Kalendarische Bestimmung des Beginns der Nilflut**
- **Aufgang des Stern Sirius (griech.: Σωθις, Sothis, griech.: Σείριος, Seirios)**
- **Einführung eines Wassermanagements ~ 3000 v.Chr.**

### Griechenland

- **(Ἄριστον μὲν ὕδωρ: Das Beste aber ist das Wasser, Pindar, gr. Dichter, 517-437 v. Chr.)**
- **Thales von Milet: Wasser ist Voraussetzung für Leben**
- **Wasser als Element (assoziiert mit Emotion und Intuition, Ikosaeder)**

### Rom

- **Frischwasserzufuhr über Viadukte**
- **Rom, Segovia, Nimes, Köln (Colonia) usw.**
- **Abwasserentsorgung via Kloaken (Mesopotamien, Industal)**



# 2. Historische Entwicklung

## Wasser in der Neuzeit

### Henry Cavendish (1783)

- Bei Verbrennung der brennbaren Luft ( $H_2$ ) entsteht Wasser

### Gaspard Monge, Antoine Laurent de Lavoisier und Pierre-Simon Laplace

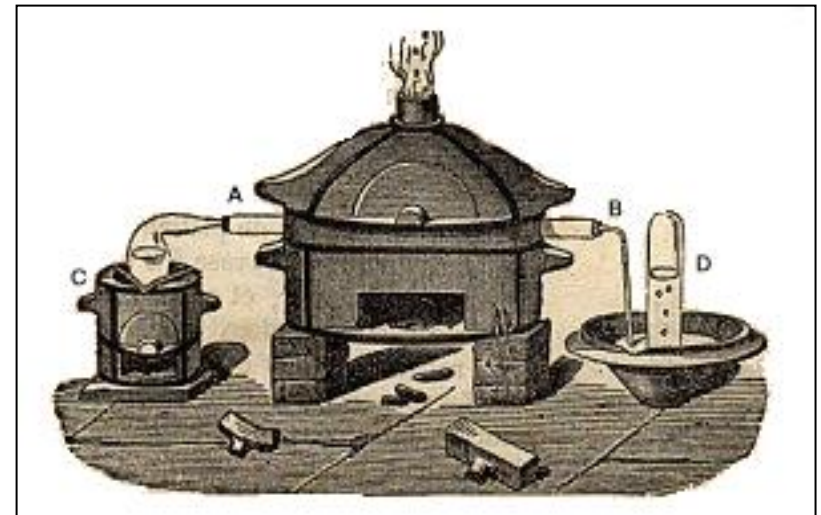
- Wasser ist ein zusammengesetzter Körper (Verbindung) aus der „air inflammable“ ( $H_2$ -Gas) und der „air respirable“ ( $O_2$ -Gas)

### Antoine Laurent de Lavoisier (1784)

- Wasser ist ein Oxid, das Metalle oxidieren kann
- $3 Fe(s) + 4 H_2O(g) \rightarrow Fe_3O_4(s) + 4 H_2(g)$

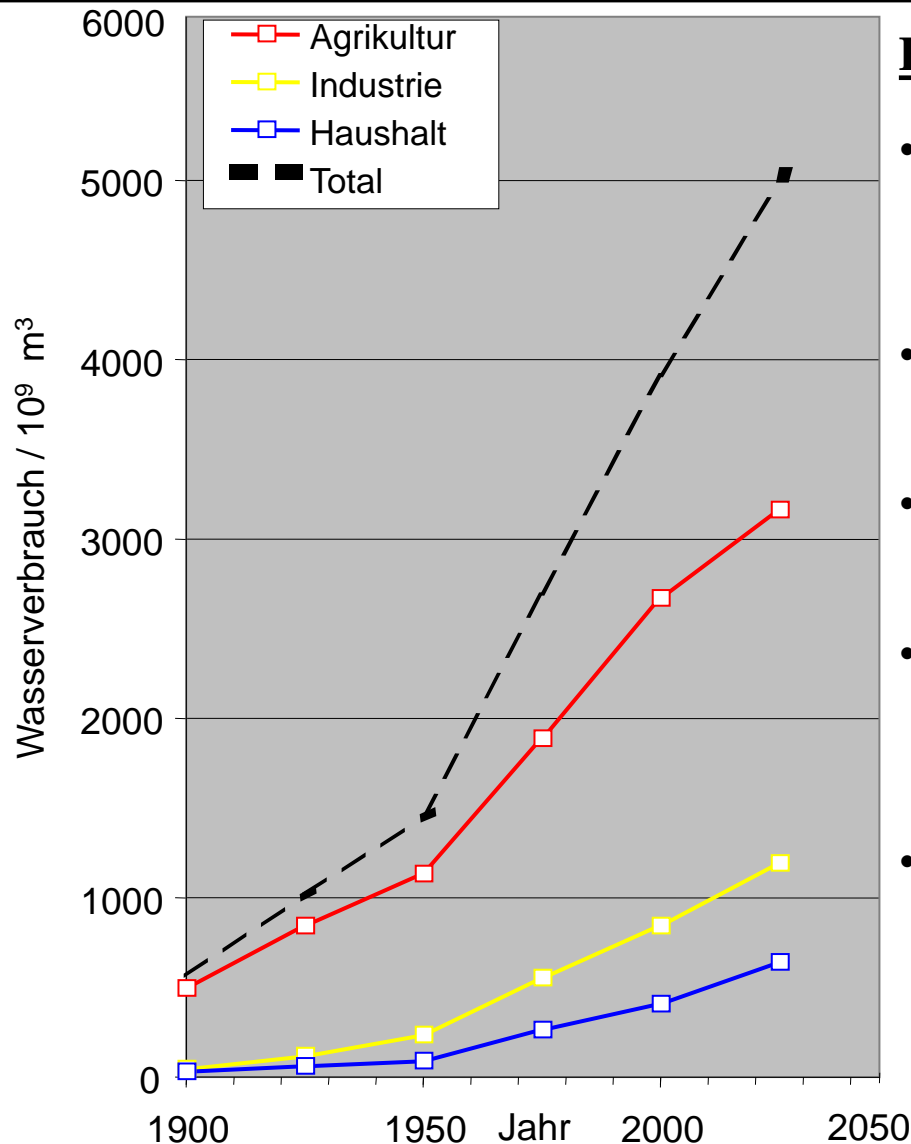
### Jules Verne (1870)

- Das Wasser ist die Kohle der Zukunft  $\rightarrow H_2$





# 2. Historische Entwicklung

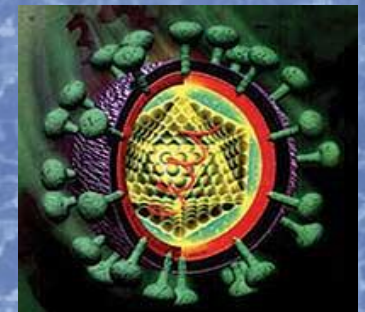
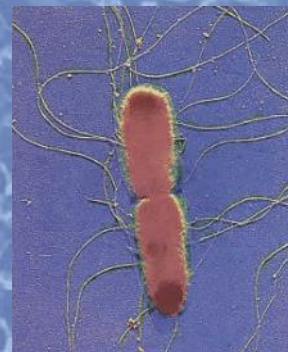


## Fakten und Zahlen

- **In den letzten 100 Jahren ist der weltweite Wasserverbrauch doppelt so schnell gewachsen wie die Bevölkerung**
- **0,6% der global verfügbaren Wasser-reserven sind als Trinkwasser geeignet**
- **1,2 Mrd. Menschen haben keinen Zugang zu sicheren Trinkwasser**
- **3 Mrd. Menschen leiden unter Krankheiten, welche durch verkeimtes Trinkwasser verursacht werden**
- **Unsauberes Wasser verursacht jährlich mehr als 2 Millionen Todesfälle, meist unter Kindern**

**Steigender Bedarf für effiziente und kostengünstige Technologien zur Wasseraufbereitung**

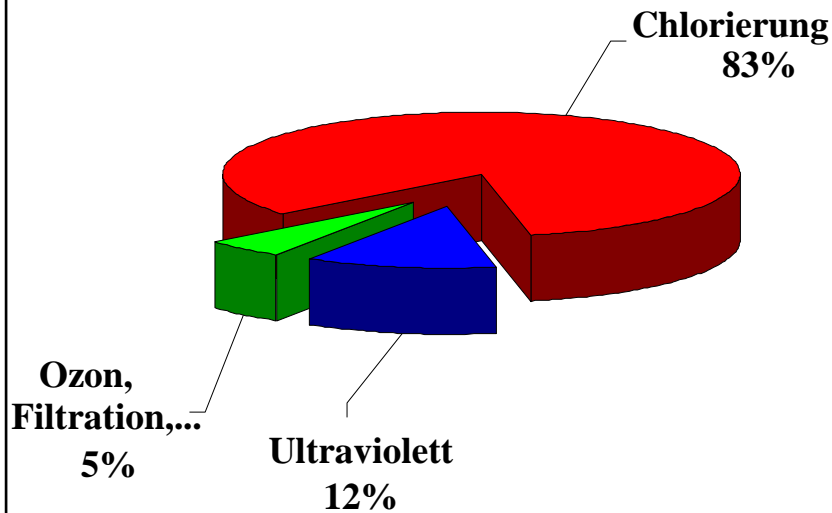
# 2. Historische Entwicklung



## 2. Historische Entwicklung

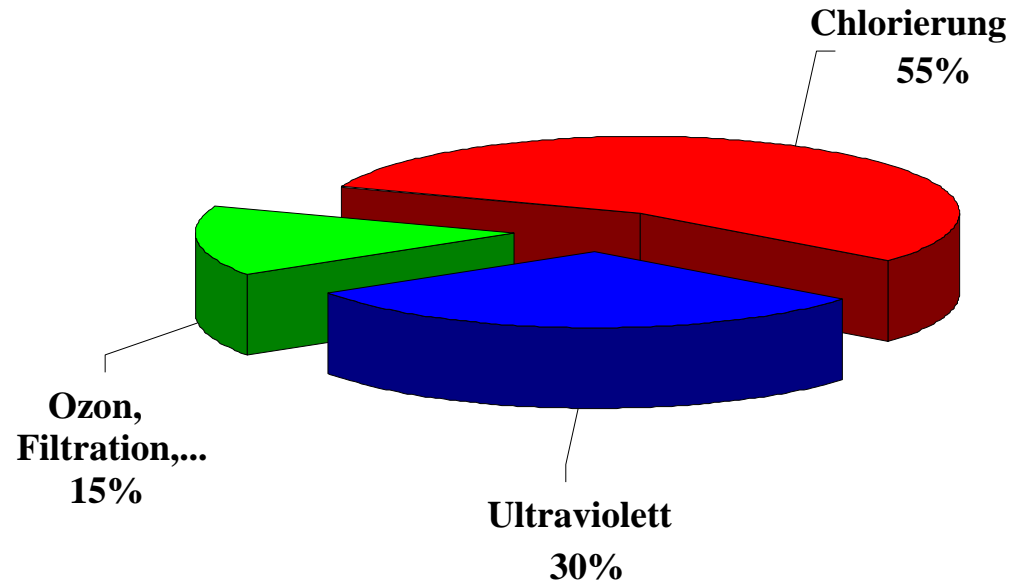
1999

2500 Mio. €



2005

3800 Mio. €



- Moderates Wachstum des Gesamtmarktes (7% p.a.)
- Starke Tendenz Chlorierung durch andere Verfahren zu ersetzen
- Das UV- und Ozon-Segment wächst überproportional



# 3. Wasservorkommen

## Die Erde ist ein Wasserplanet



Fläche	Anteil an Land oder Meer [%]	Anteil an gesamter Erdoberfläche [%]
[10 <sup>6</sup> km <sup>2</sup> ]		
<b>Erdoberfläche</b>	<b>510</b>	<b>100</b>
<b>Meere</b>	<b>361</b>	<b>70,8</b>
Arktik	3	2,4
Atlantik	26	18,4
Indik	21	14,5
Pazifik	50	35,5
<b>Kontinente</b>	<b>149</b>	<b>29,2</b>
Afrika	20	5,9
Antarktis	11	3,1
Asien	30	8,8
Australien/Ozean.	5	1,5
Europa	7	2,0
Nordamerika	15	4,3
Südamerika	12	3,5



Masse der Erde	$5,98 \cdot 10^{27}$ g
Masse der Hydrosphäre	$1,66 \cdot 10^{24}$ g
Masse der Atmosphäre	$5,14 \cdot 10^{21}$ g
Masse der Biosphäre	$1,15 \cdot 10^{19}$ g

# 3. Wasservorkommen

## Wasser kommt auf der Erde in allen Aggregatzuständen vor

<b>Fest</b>	<b>Kryosphäre (Antarktis, Grönland, Hochgebirge)</b>	<b>2,6%</b>
<b>Flüssig</b>	<b>Hydrosphäre (Ozeane, Binnenmeere)</b>	<b>97,4%</b>
<b>Gasförmig</b>	<b>Atmosphäre</b>	<b>0,001% (25 mm)</b>

**Wasservorräte auf der Erde  $\sim 1,38 \cdot 10^{18} \text{ m}^3$**   
→ **Mittlere Höhe der Wassersäule  $\sim 2700 \text{ m}$**

**Oberfläche der Erde  $\sim 510 \cdot 10^{12} \text{ m}^2$**

**Zudem kommt Wasser in gebundener Form als Kristallwasser und als Lösungsmittel in allen Lebewesen (Pflanzen, Tiere, Mikroorganismen) vor**

**Lithosphäre**

**Biosphäre (Wassereintrag aus dem Kosmos  $\sim 2 \text{ Mio. Tonnen/Jahr}$ )**

**Alle Lebensprozesse spielen sich im wässrigen Milieu ab, d.h. die Biologie lässt sich auch als **aquatische Chemie** bezeichnen**

**Menschlicher Körper  $65\% \text{ H}_2\text{O}$**   
**Einige Gemüsesorten  $90\% \text{ H}_2\text{O}$**

**Trinkwasser  $3,6 \cdot 10^{15} \text{ m}^3$  (0,27%)**



# 3. Wasservorkommen

## Globale Wasservorkommen und Süßwasserverfügbarkeit

	Volumen [10 <sup>3</sup> km <sup>3</sup> ]	Anteil am Gesamt- volumen [%]	Anteil am gesamten Süßwasser [%]	Erneuerungszeit [Jahre]
Weltmeere	1370323	93,94	-	3000
Tiefes Grundwasser	60000	4,11	-	5000
Aktives Grundwasser	4000	0,27	14,09	330
Eis	24000	1,65	84,57	8000
Seen	280	0,02	0,99	7
Bodenfeuchte	85	0,01	0,30	1
Atmosphäre	14	< 0,01	0,05	0,03
Flüsse	1,2	< 0,01	< 0,01	0,03
Σ Süßwasser	28380,2	1,95	100	-
Σ Wasser	1458703	100	-	-

	Afrika	Asien	Australien/Ozeanien	Europa	Nord-	Südamerika
Anteil am verfügbaren Süßwasser	11%	36%	5%	8%	15%	25%

# 4. Bedeutung und Nutzung von Wasser

## Wasser spielt in Ökosystemen jeglicher Art eine zentrale Rolle

- **Das Vorkommen von flüssigem Wasser ist eine vitale Voraussetzung für alle Lebensformen, so wie wir sie kennen**
- **Wasser ist ein exzellentes Lösungsmittel hoher Polarität**
- **Mit Wasser werden viele andere Stoffe (Nährstoffe, Schadstoffe, Gase etc.) transportiert**
- **Wasserdampf ist ein bedeutendes natürliches Treibhausgas**
- **Die Phasenübergänge des Wassers setzen große Mengen an Energie um**

**Biologie:** Wissenschaft lebender Systeme

**Medium:**  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \Rightarrow$  Aquatische Chemie

$\Rightarrow$  Suche nach flüssigen  $\text{H}_2\text{O}$  (und dessen Photolyseprodukte  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ) auf Exoplaneten

# 4. Bedeutung und Nutzung von Wasser

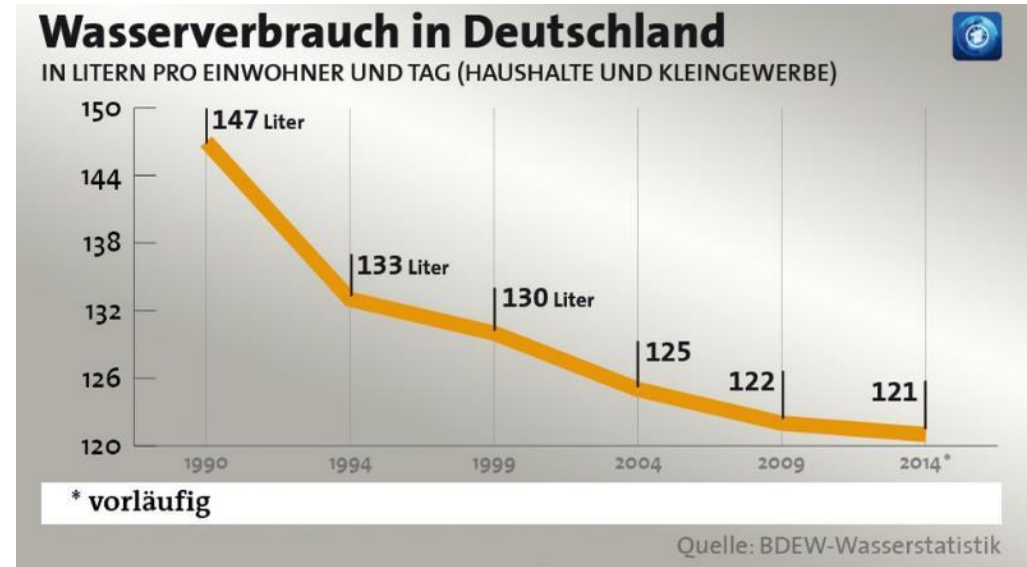
## Täglicher Wasserverbrauch

### In Deutschland seit 1990

- Verbrauch im Haushalt pro Person täglich abnehmend von 147 l auf 121 l
- Einschließlich des industriellen Verbrauchs etwa 220 l pro Einwohner und Tag

### Deckung

- 62% Grundwasser
- 12% Quellwasser
- 6% Uferfiltrat
- 20% Oberflächenwasser



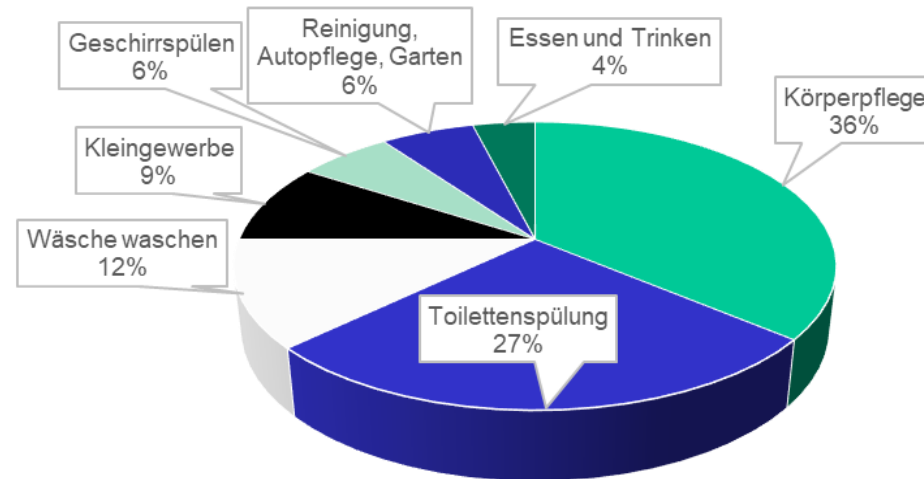
# 4. Bedeutung und Nutzung von Wasser

## Täglicher Wasserverbrauch

### Aufteilung des Verbrauchs im Haushalt pro Person

• Toilettenspülung	46 l
• Baden, Duschen	44 l
• Wäschewaschen	17 l
• Körperpflege	9 l
• Geschirrspülen	9 l
• Garten bewässern	6 l
• Auto waschen	3 l
• Kochen, Trinken	3 l
• Sonstiges	8 l
$\Sigma$	145 l

Verwendungsarten von Trinkwasser in deutschen Haushalten 2018



# 4. Bedeutung und Nutzung von Wasser

**Wasser ist das ultimative Lösungsmittel für Biologie, Chemie & Industrie**

## Elutrope Reihe

n-Hexan	$\epsilon_r = 1,89$	Pyridin	$\epsilon_r = 13,2$
n-Heptan	$\epsilon_r = 1,94$	1-Butanol	$\epsilon_r = 17,5$
n-Oktan	$\epsilon_r = 1,96$	2-Propanol	$\epsilon_r = 20,2$
Cyclopentan	$\epsilon_r = 1,97$	Aceton	$\epsilon_r = 21,5$
Cyclohexan	$\epsilon_r = 2,02$	Ethanol bei 20 °C	$\epsilon_r = 25,8$
1,4-Dioxan	$\epsilon_r = 2,24$	Methanol bei 25 °C	$\epsilon_r = 33,8$
Tetrachlormethan	$\epsilon_r = 2,24$	Nitrobenzol	$\epsilon_r = 34,8$
Benzol	$\epsilon_r = 2,28$	Acetonitril	$\epsilon_r = 37,5$
Toluol	$\epsilon_r = 2,39$	Dimethylformamid	$\epsilon_r = 37,7$
Chlorbenzol	$\epsilon_r = 5,64$	Nitromethan	$\epsilon_r = 38,6$
Diethylether	$\epsilon_r = 4,34$	Dimethylsulfoxid	$\epsilon_r = 40,7$
Chloroform	$\epsilon_r = 4,81$	Wasser bei 40 °C	$\epsilon_r = 73,8$
Tetrahydrofuran	$\epsilon_r = 7,52$	Wasser bei 18 °C	$\epsilon_r = 81,1$
Chinolin	$\epsilon_r = 9,0$	Wasser bei 0 °C	$\epsilon_r = 88,0$
Dichlormethan	$\epsilon_r = 9,08$	wässrige Pufferlösungen	$\epsilon_r > 81$



# 5. Physikalische Eigenschaften

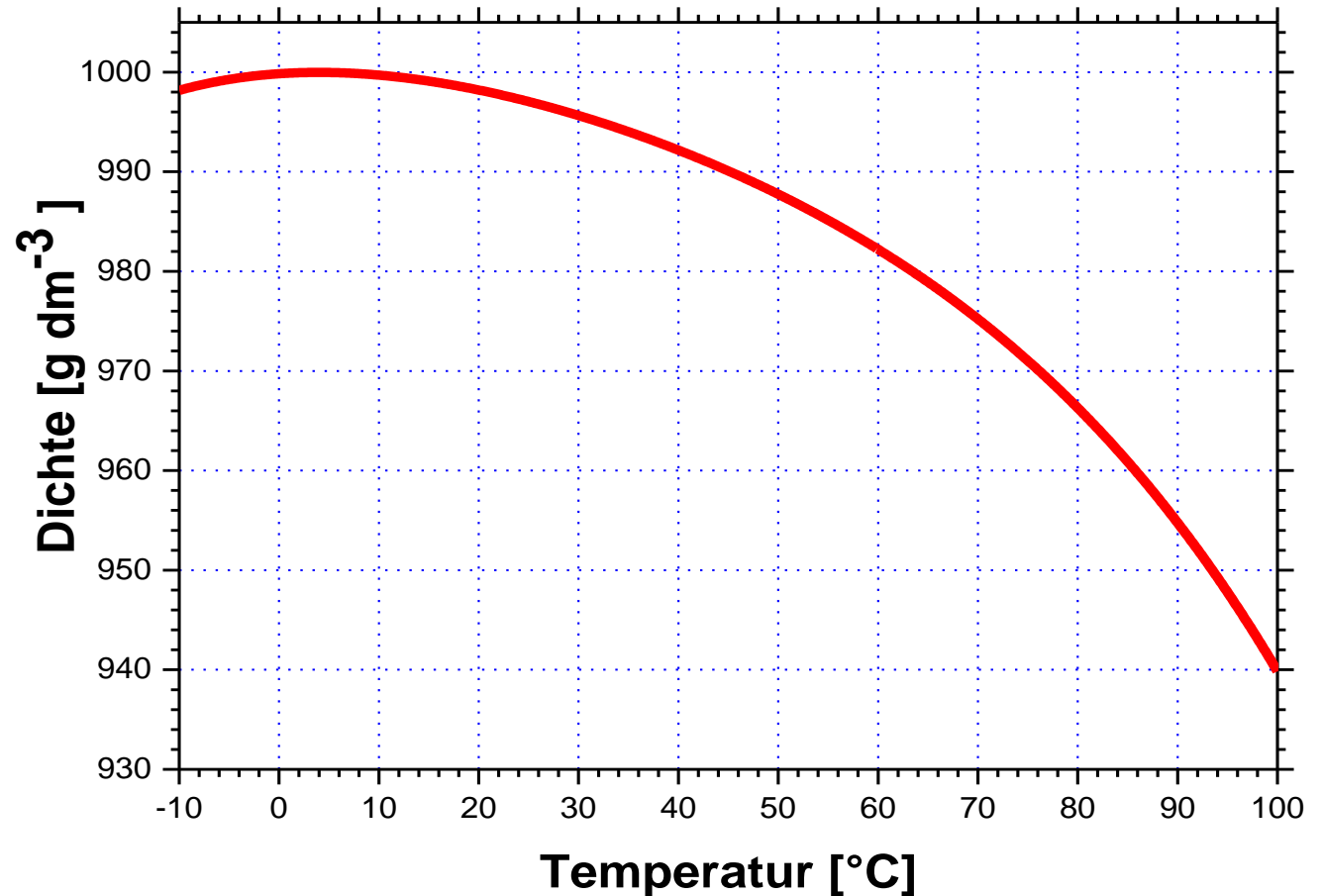
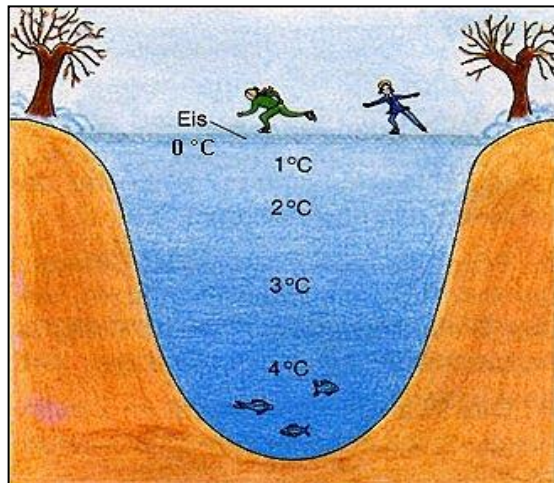
## Übersicht

Größe	Formelzeichen	Wert	Einheit	Bemerkung
Dichte	$\rho$	$\leq 1$	$\text{g cm}^{-3}$	Dichteanomalie !
spezifische Wärmekapazität	$c_p$	4216	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	sehr hoch!
Verdampfungswärme bei RT	$\Delta^g_1 H_m$	$2,495 \cdot 10^6$	$\text{J kg}^{-1}$	$2,5001 \cdot 10^6$ bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$ $2,26 \cdot 10^6$ bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$
Schmelzwärme	$\Delta^s_1 H_m$	$3,3 \cdot 10^5$	$\text{J kg}^{-1}$	
Oberflächen- spannung	$\sigma$	0,076	$\text{N m}^{-1} = \text{J m}^{-2}$	bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$

# 5. Physikalische Eigenschaften

## Dichte des flüssigen Wassers

Die Dichte des Wassers bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  beträgt fast  $1\text{ kg dm}^{-3}$

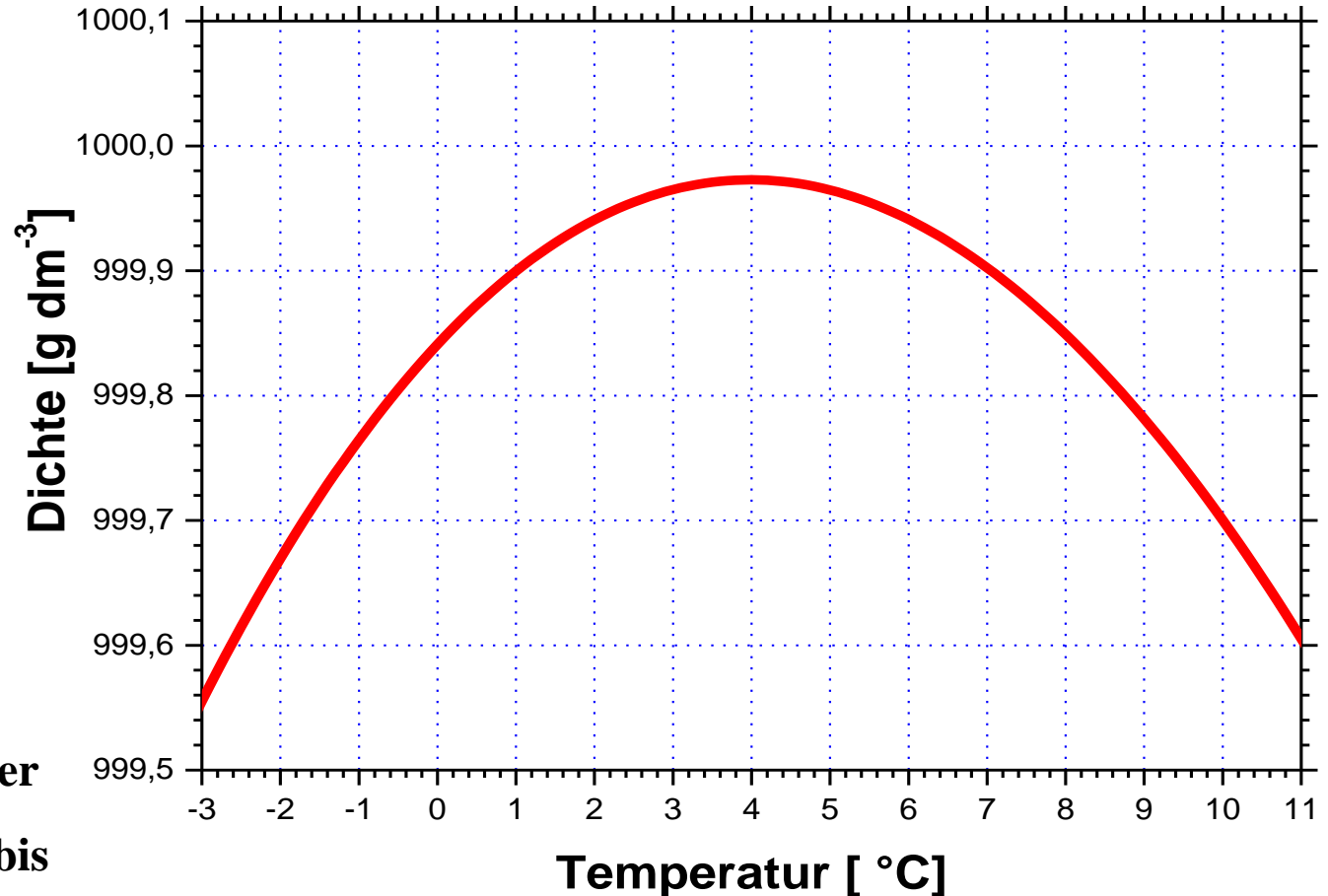


Berechnung nach Paul 1985: [http://www.tu-dresden.de/fghihb/petzoldt/dichte\\_de.html](http://www.tu-dresden.de/fghihb/petzoldt/dichte_de.html)

# 5. Physikalische Eigenschaften

## Dichte des flüssigen Wassers

Durch die Dichteanomalie des Wassers ist die Dichte bei 4 °C am größten  
Eis (ohne Lufteinschluss) hat bei 0 °C eine Dichte von 916,8 g dm<sup>-3</sup>



### Konsequenzen

- Eis schwimmt auf Wasser
- Gewässer frieren nicht bis zum Grund zu
- Eisbildung sprengt Gesteine

Berechnung nach Paul 1985: [http://www.tu-dresden.de/fghhihb/petzoldt/dichte\\_de.html](http://www.tu-dresden.de/fghhihb/petzoldt/dichte_de.html)

# 5. Physikalische Eigenschaften

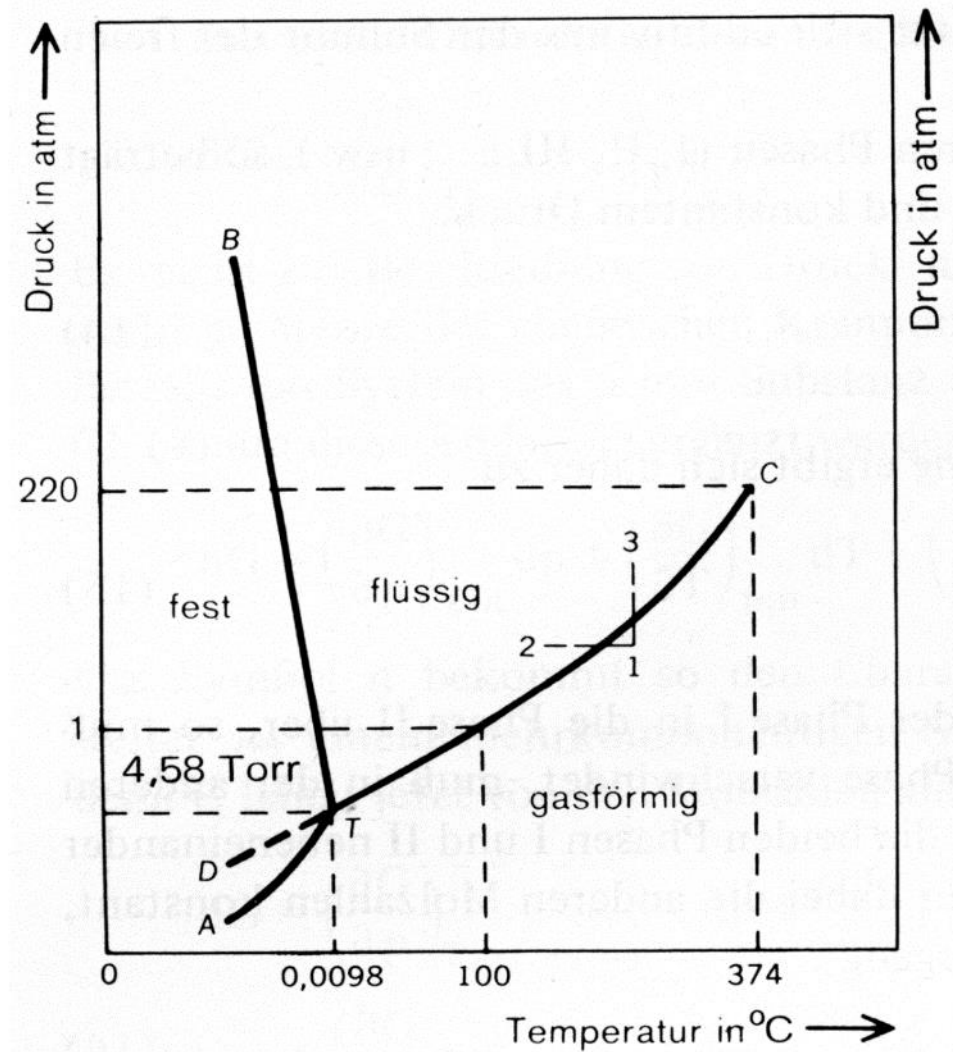
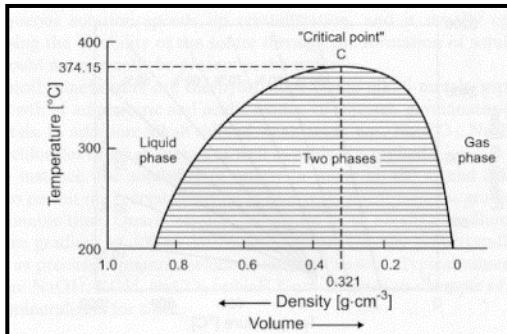
## Zustandsdiagramm des Wassers

### Tripelpunkt **T** bei

- $T_T = 0,01 \text{ °C}$
- $P_T = 611,66 \text{ Pa}$  (4,58 Torr ~ 6 mbar)

### Kritischer Punkt **C**

- $T_C = 374,15 \text{ °C}$
- $P_C = 220 \text{ bar}$
- Kritische Dichte =  $0,321 \text{ gcm}^{-3}$



Quelle: Barrow, Physikalische Chemie, 1984

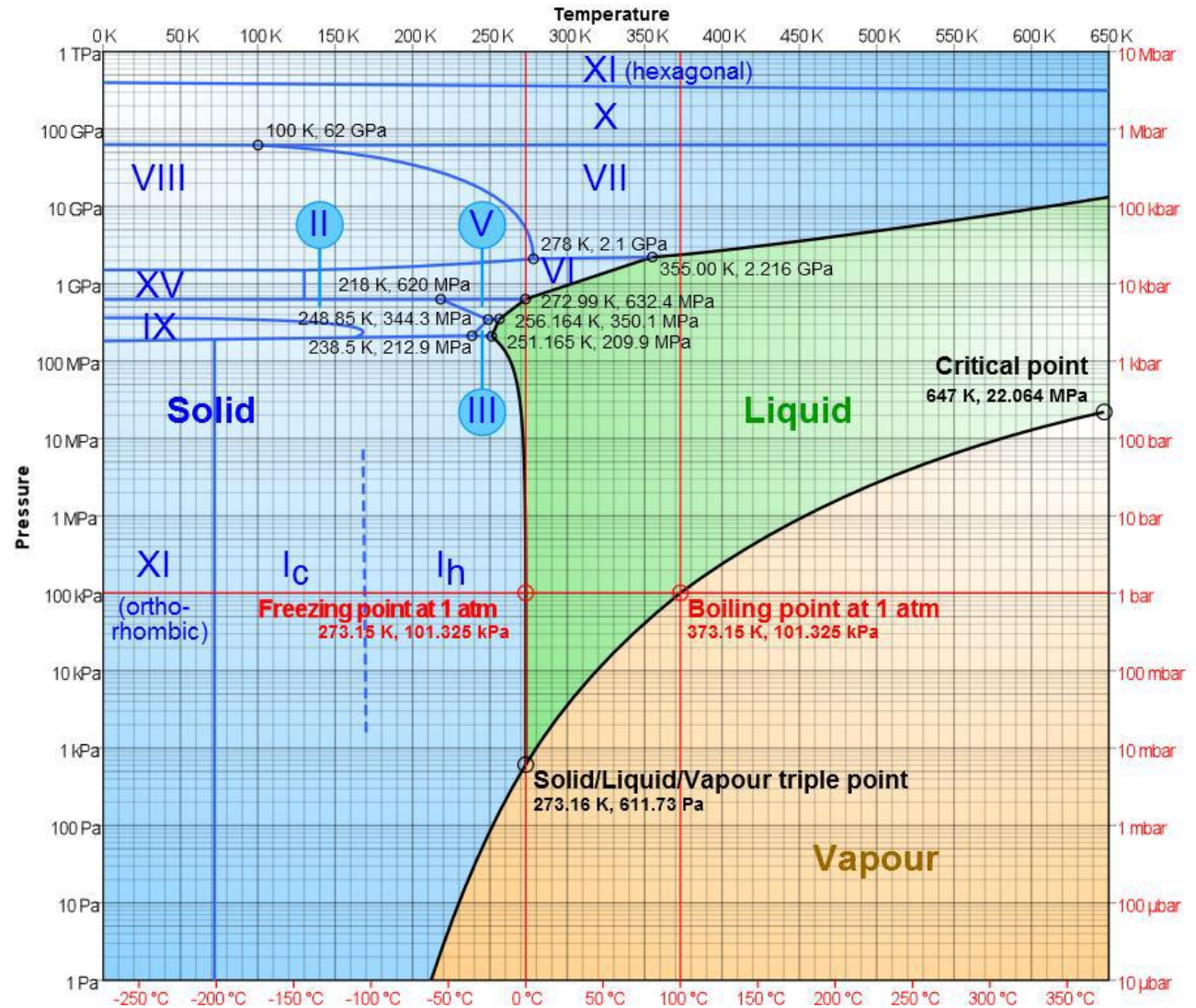


# 5. Physikalische Eigenschaften

## Zustandsdiagramm des Wassers

### Bisher 15 bekannte Eisphasen

- Amorph
- $I_h$ : hexagonale Struktur, praktisch gesamtes Eis in Biosphäre der Erde
- $I_c$ : kubische Struktur, Sauerstoffatome in Diamantstruktur, evtl. in oberer Erdatmosphäre
- II: rhomboedrisch, sehr geordnet, in Eismonden wahrscheinlich vorhanden
- III: tetragonal, geringste Dichte von Hochdruckeis
- IV: rhomboedrisch, Nukleationskeime wichtig

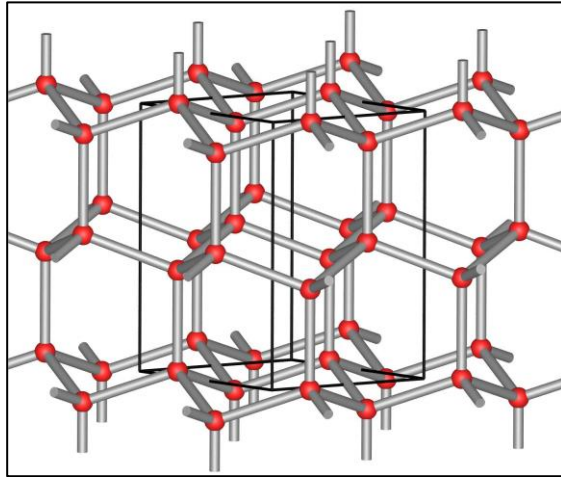




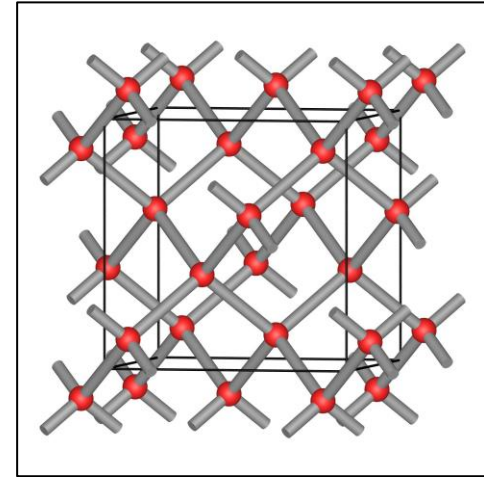
# 5. Physikalische Eigenschaften

## Struktur der Eisphasen des Wassers

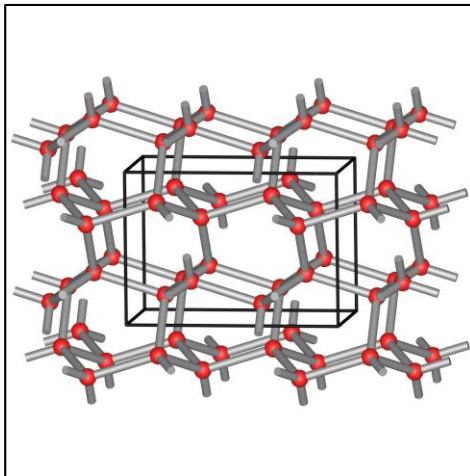
**I<sub>h</sub>: hexagonal  
(Tridymit)**  
 $\rho = 0,92 \text{ g/cm}^3$



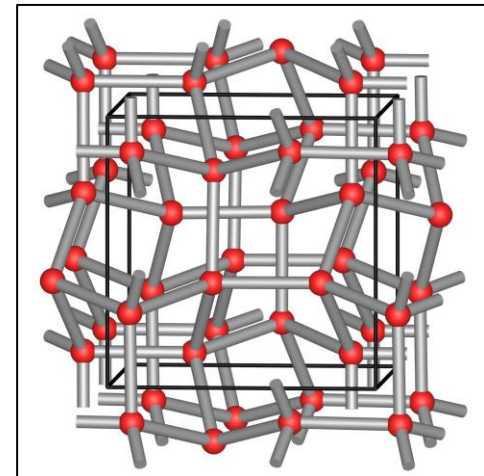
**I<sub>c</sub>: kubisch  
(Cristobalit)**  
 $\rho = 0,92 \text{ g/cm}^3$



**II: rhomboedrisch  
(verzerrter Tridymit)**  
 $\rho = 1,16 \text{ g/cm}^3$



**III: tetragonal  
(Keatit)**  
 $\rho = 1,17 \text{ g/cm}^3$

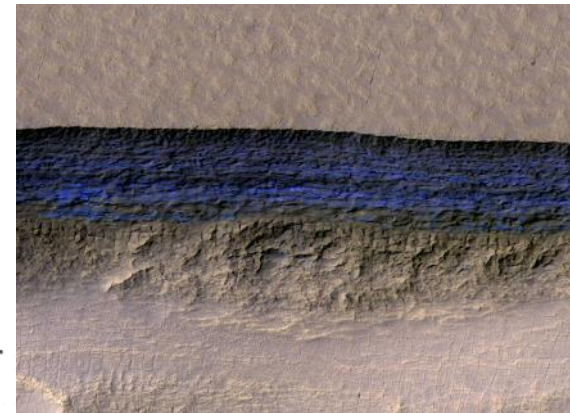


# 5. Physikalische Eigenschaften

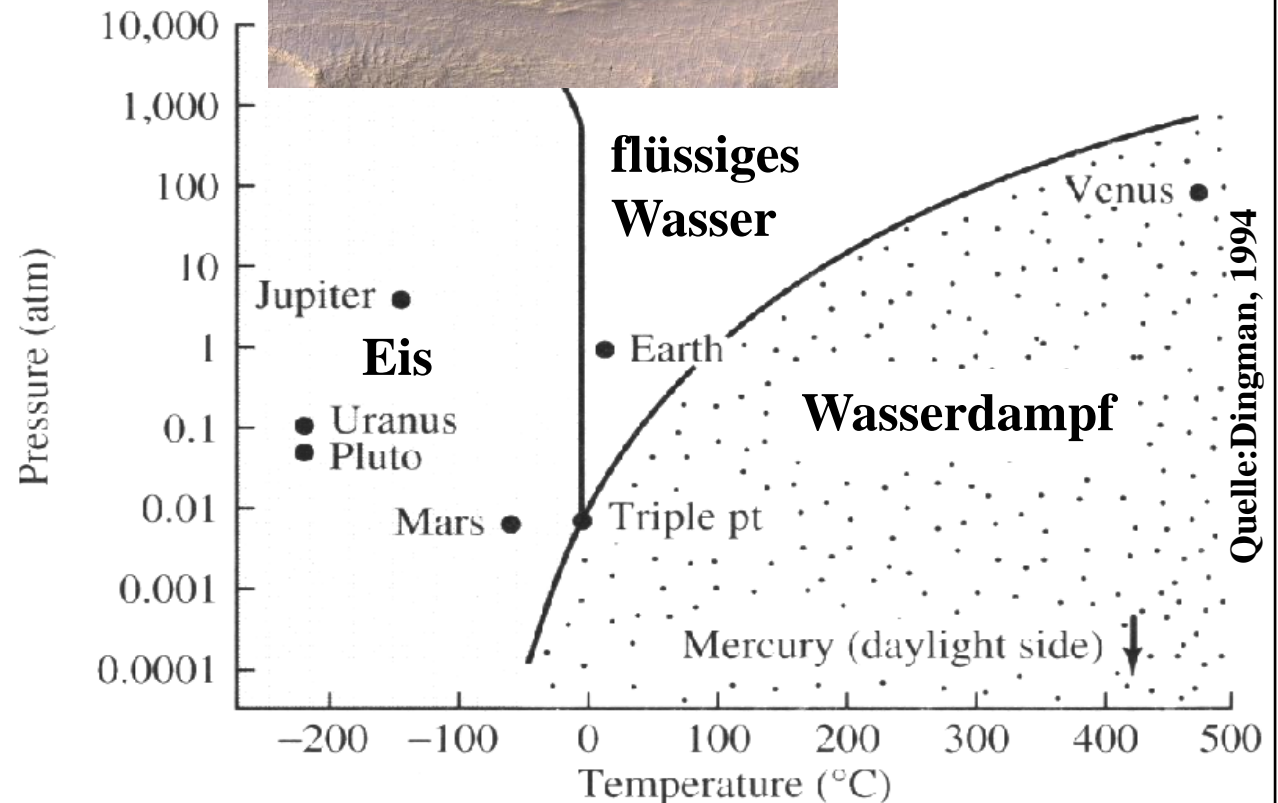
## Zustandsdiagramm des Wassers

Phasenzustand von Wasser auf solaren Planeten und Monden:

Merkur	g
Venus	g
Erde	s, l, g
Mars	s, g
Ganymed	s
Europa	s, l
Titan	s
Enceladus	s, l



Querschnitt durch die Marsoberfläche (NASA)

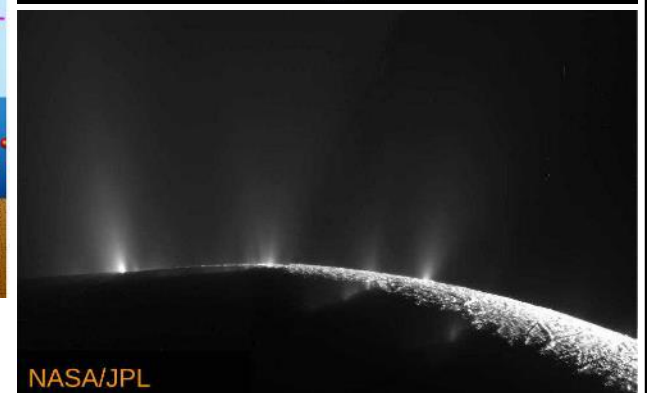
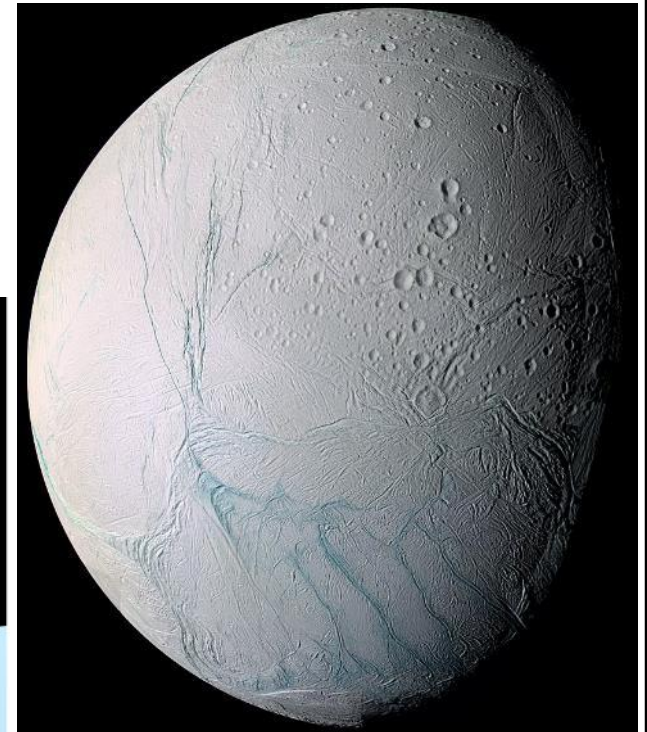
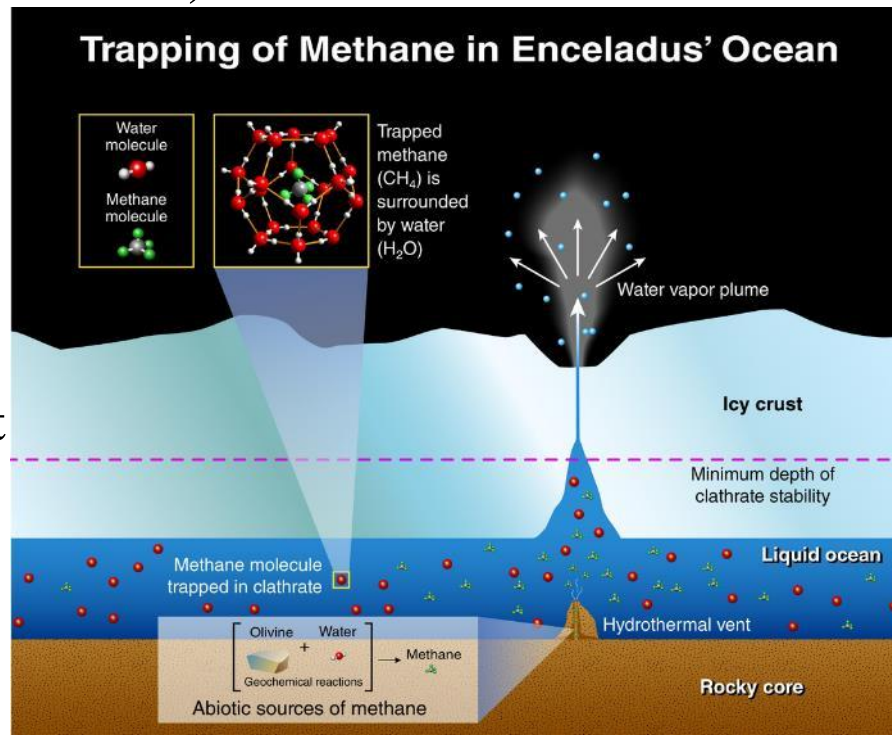


Quelle: Dingman, 1994

# 5. Physikalische Eigenschaften

## Kryovulkanismus auf Enceladus (Saturnmond)

- $T \sim 33 - 145 \text{ K}$  (-240 bis -128 °C)
- Atmosphäre (in Vol-%):
  - 91%  $\text{H}_2\text{O}$
  - 4%  $\text{N}_2$
  - 3,2%  $\text{CO}_2$
  - 1,7%  $\text{CH}_4$
- Bildung von Methanhydrat unter der Eiskruste?
- Gezeitenreibung als innere Energiequelle = f(Abstand zum Saturn)

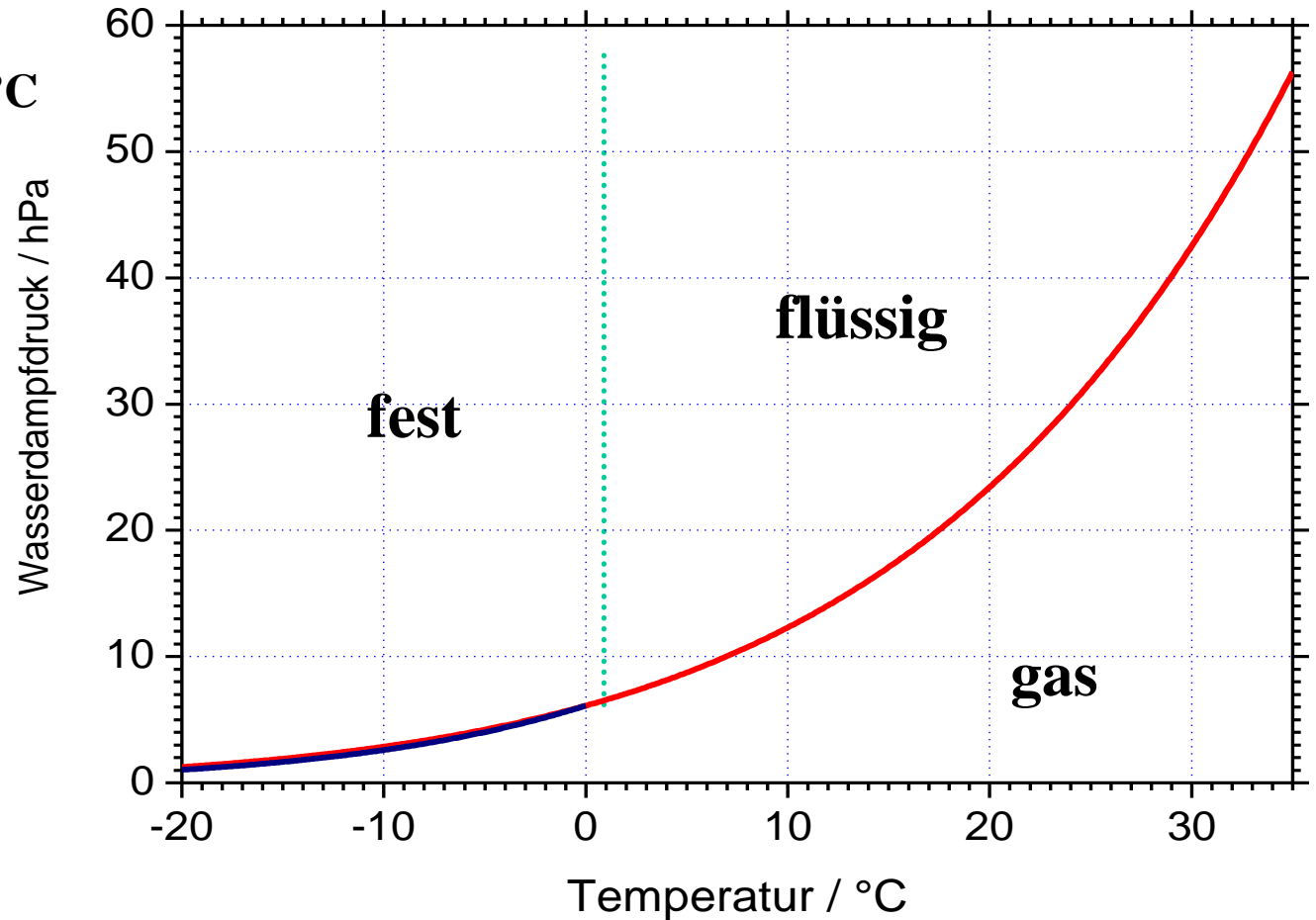


NASA/JPL

# 5. Physikalische Eigenschaften

## Zustandsdiagramm des Wassers

Im für die Meteorologie  
besonders interessanten  
Bereich, d.h. -20 bis +35 °C



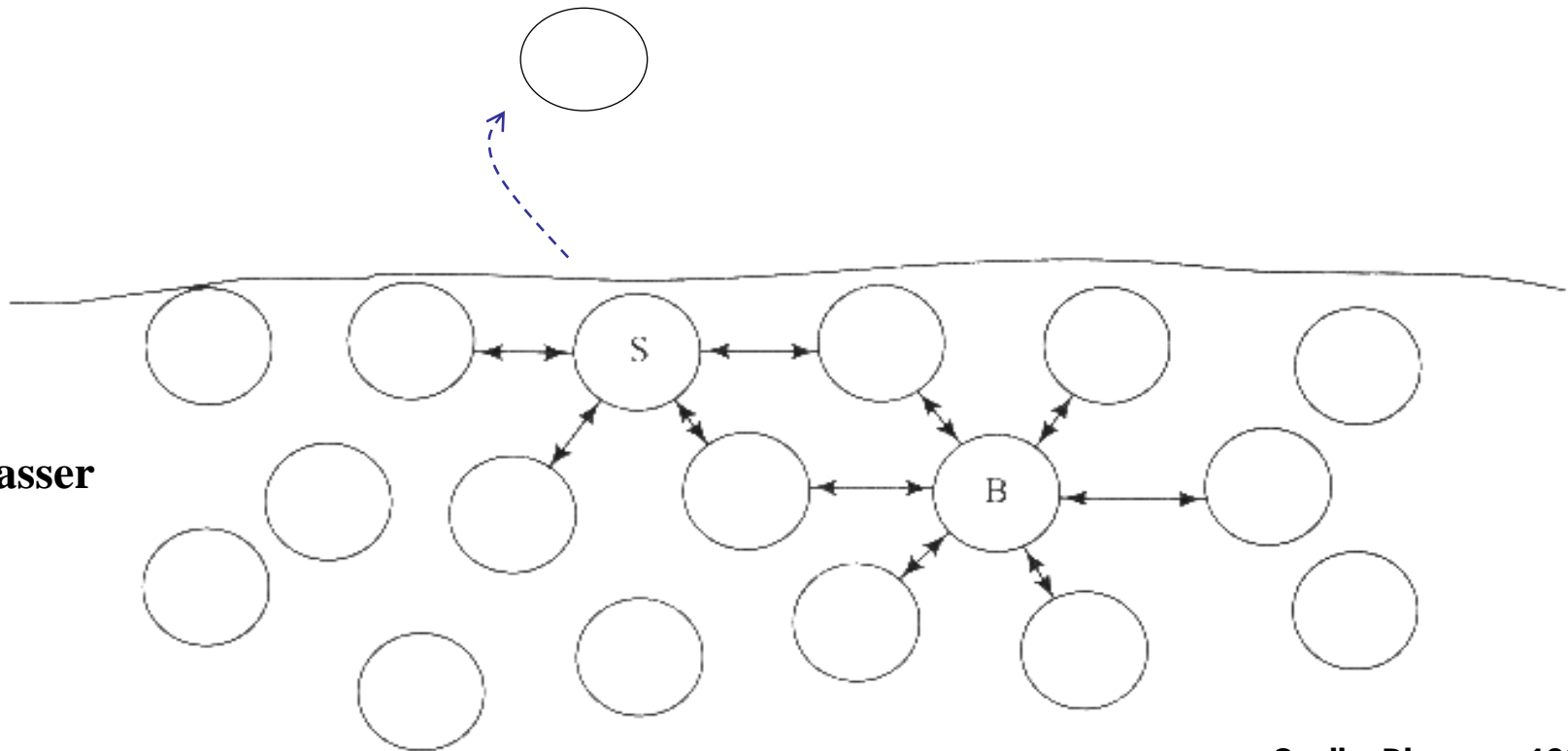
# 5. Physikalische Eigenschaften

## Zustandsdiagramm des Wassers

Wassermoleküle in der Gasphase stehen im Gleichgewicht (GG) mit dem flüssigen Wasser  
→ GG-Wasserdampfdruck über der Wasseroberfläche

Luft

Flüssiges Wasser



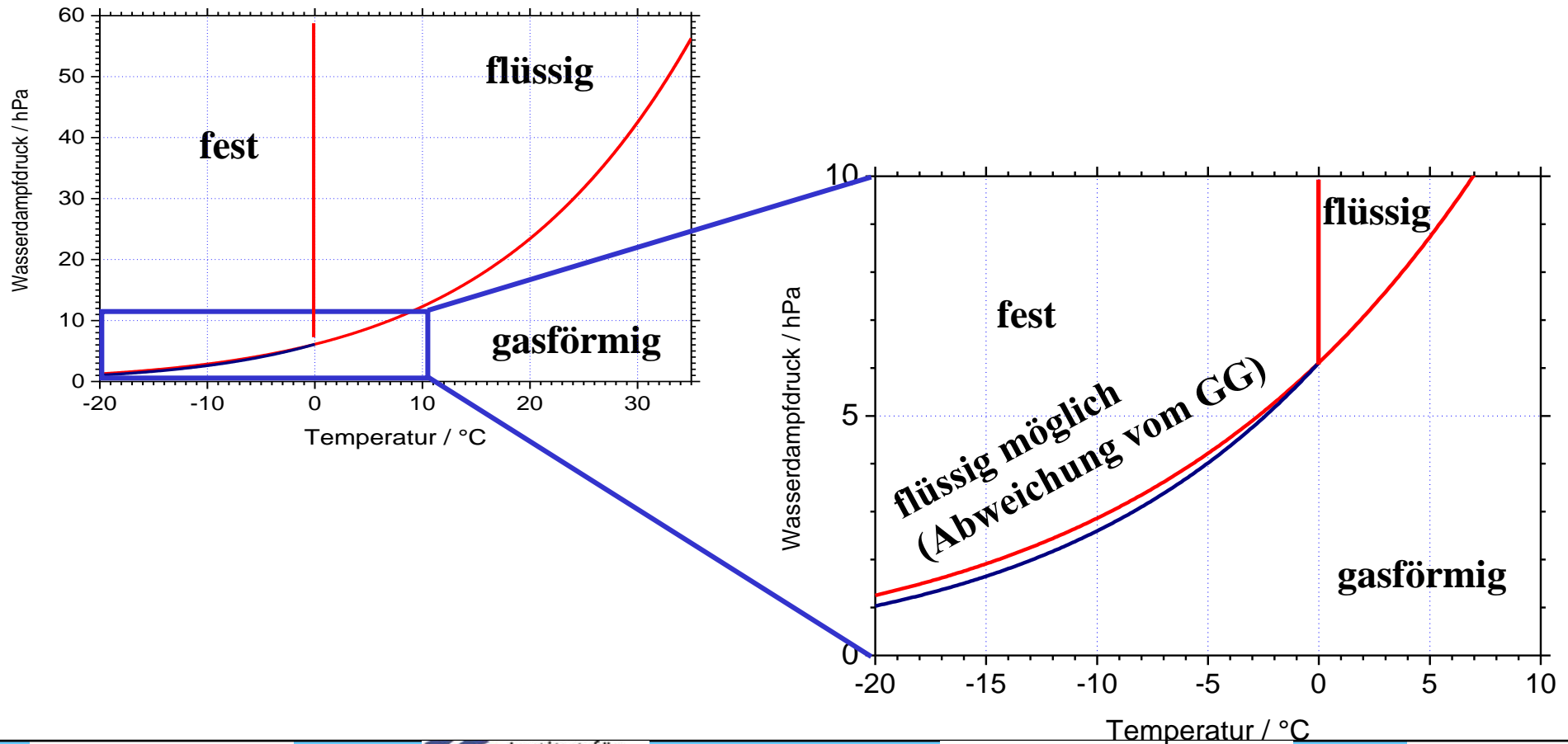
Quelle: Dingman, 1994



# 5. Physikalische Eigenschaften

## Zustandsdiagramm des Wassers – Abweichung vom Gleichgewicht

Unterkühltes flüssiges Wasser: Hemmung der Kristallisation durch erschwerte Keimbildung



# 5. Physikalische Eigenschaften

**Die Dampfdruckkurve wird durch die Clausius-Clapeyron-Gleichung beschrieben**

**Herleitung der Clausius-Clapeyron-Gleichung:  
(Cl.-Cl.-Gl.)**

$$dG_m^l = dG_m^g$$

$$\Rightarrow -S_m^l dT + V_m^l dp = -S_m^g dT + V_m^g dp$$

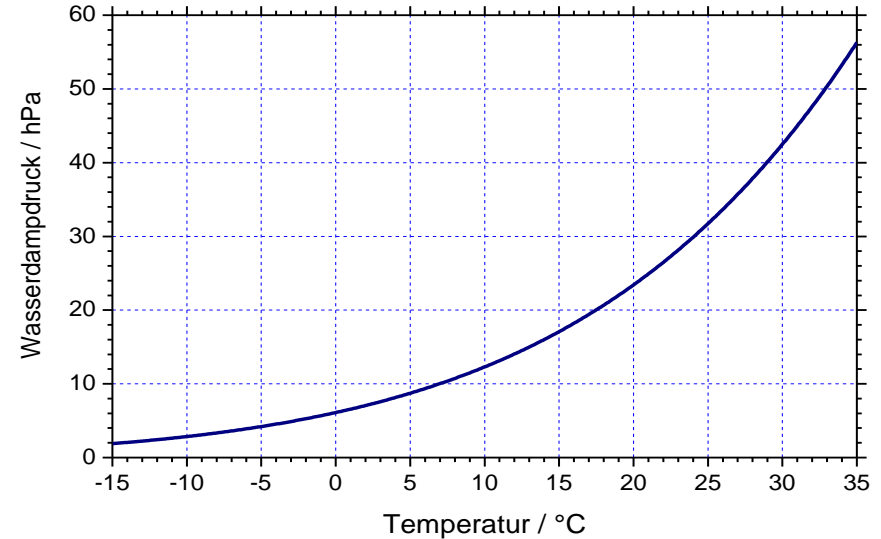
$$\Rightarrow dp/dt = (S_m^g - S_m^l) / (V_m^g - V_m^l) = \Delta^g_l S_m / (V_m^g - V_m^l)$$

$$\Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta^g_l H_m}{(V_m^g - V_m^l) T}$$

**Allgemeine Cl.-Cl.-Gl. nach  $\Delta^g_l S_m = \Delta^g_l H_m / T$**

$$\Rightarrow \frac{dp}{p} = \frac{\Delta^g_l H_m}{R} \frac{dT}{T^2}$$

**Spezielle Cl.-Cl.-Gl. (Näherungen:  $V_m^g \gg V_m^l$  und  $V_m^g = RT/p$ )**



**Näherung durch die Magnus-Formel:**

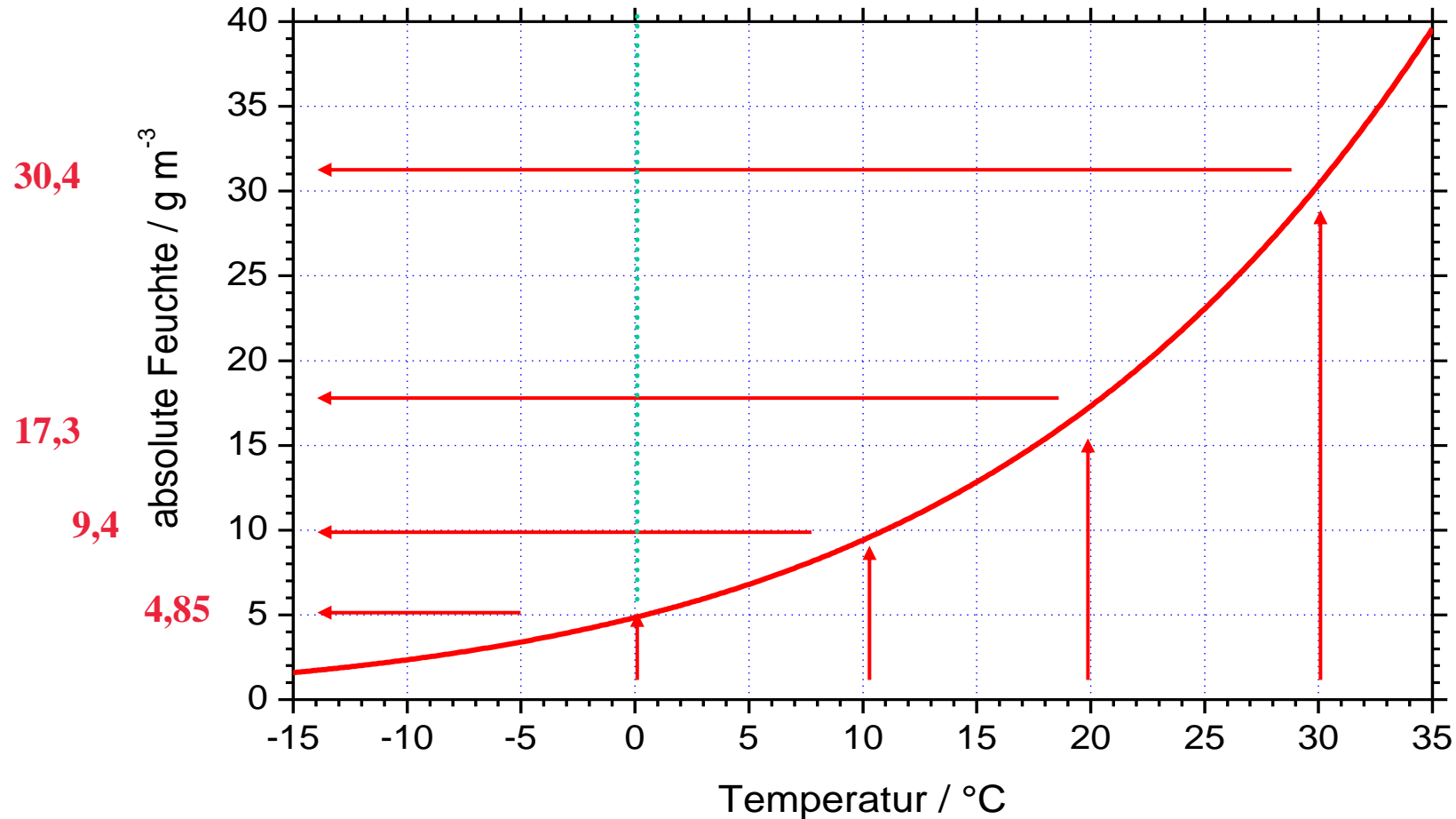
$$p^*(t) = C_1 \cdot \exp\left(\frac{C_2 \cdot t}{C_3 + t}\right)$$

**$p^*$ : Sättigungs-Wasserdampfdruck;  $\Delta^g_l H_m$ : Verdampfungswärme  
T: Temperatur in K; t: Temperatur in °C**

Phase	t (°C)	C <sub>1</sub> / hPa	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> / °C
Eis	< 0	6,11	22,44	272,44
Wasser	< 0	6,11	17,84	245,43
Wasser	> 0	6,11	17,08	234,18

# 5. Physikalische Eigenschaften

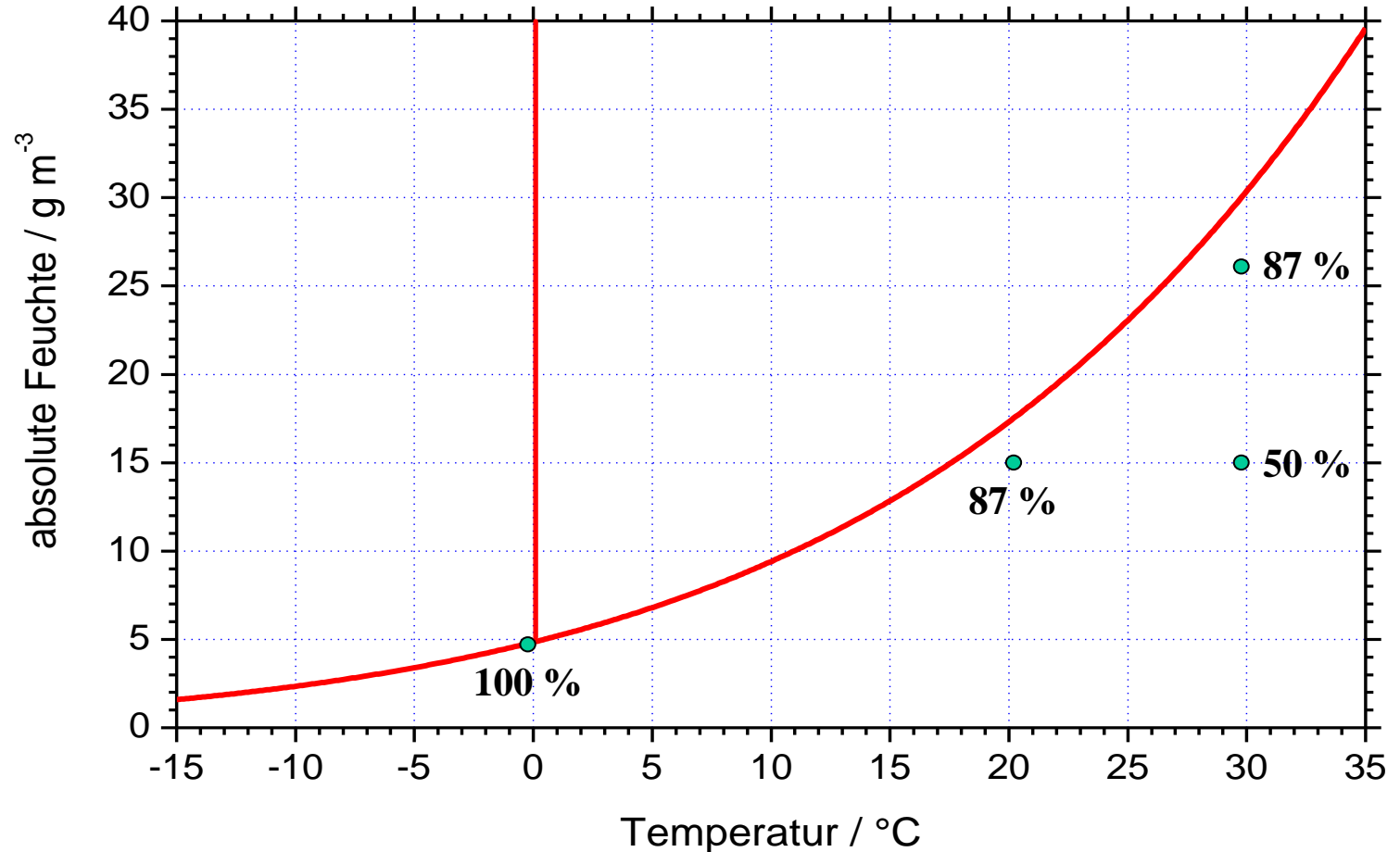
## Wasserdampf in der Luft



**Sättigungskurve für den Wasserdampfgehalt in Luft über flüssigem Wasser (GG-Kurve). Die Kurve entspricht einer relativen Luftfeuchtigkeit von 100 %.**

# 5. Physikalische Eigenschaften

## Wasserdampf in der Luft



Die relative Luftfeuchte  $rF$  ist das Verhältnis aktueller Feuchtgehalt / maximal möglicher Feuchtegehalt bzw. der Wasserdampfdruck  $p$  / Sättigungsdampfdruck  $p^*$

# 5. Physikalische Eigenschaften

**Gase (CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, ....) lösen sich physikalisch in Wasser**

Die Gaslöslichkeit wird mit der Henry-Konstante  $K_H$  beschrieben

$$K_H = \frac{[X]}{p}$$

$K_H^X$  ist die Henry-Konstante für das Gas X

Einheit typischerweise: mol l<sup>-1</sup> hPa<sup>-1</sup>

p ist der Partialdruck des Gases in der Luft

Einheit: hPa

**Henry-Konstanten für Sauerstoff sowie für Kohlendioxid in Wasser bei 25 °C:**

$$K_H^{O_2} = 1.26 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1} \text{ hPa}^{-1} \quad K_H^{CO_2} = \frac{H_2CO_3^*}{p_{CO_2}} = 34 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1} \text{ hPa}^{-1}$$

**CO<sub>2</sub> löst sich also etwa 25mal besser in Wasser als Sauerstoff!**

**Merke: Die Löslichkeit eines Gases in Wasser nimmt mit sinkender Temperatur zu!**



# 5. Physikalische Eigenschaften

## Gase - Regeln zur physikalischen Löslichkeit in Wasser

- Hoher Druck und niedrige Temperaturen begünstigen den Vorgang der Absorption in die flüssige Phase (z.B. O<sub>2</sub>-Eintrag)
- Geringer Druck und hohe Temperaturen sind für den Gasaustrag aus der flüssigen Phase günstig

Gas	Partialdruck p <sub>i</sub> [bar]	Temperatur T [°C]	Sättigungskonzentration [mol/m <sup>3</sup> ]	[mg/l]
N <sub>2</sub>	0,781	10	0,647	18,11
		25	0,505	14,13
O <sub>2</sub>	0,209	10	0,35	11,2
		25	0,261	8,35
CO <sub>2</sub>	0,0004 (steigend)	10	0,0184	0,808
		25	0,0117	0,515

# 5. Physikalische Eigenschaften

## Oberflächenspannung

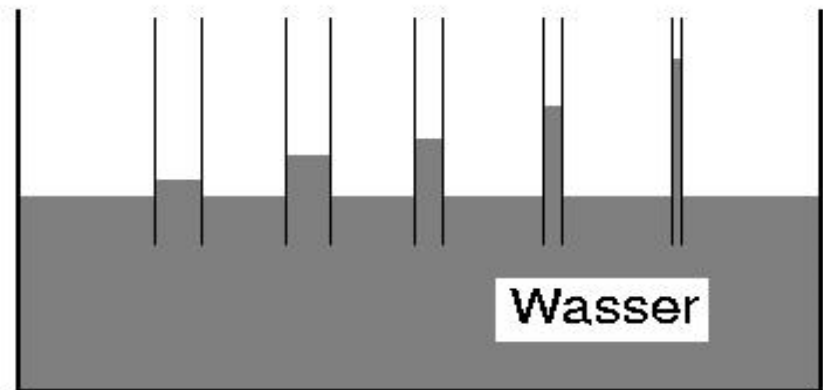
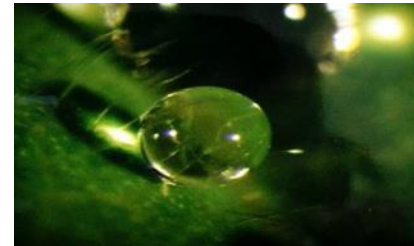
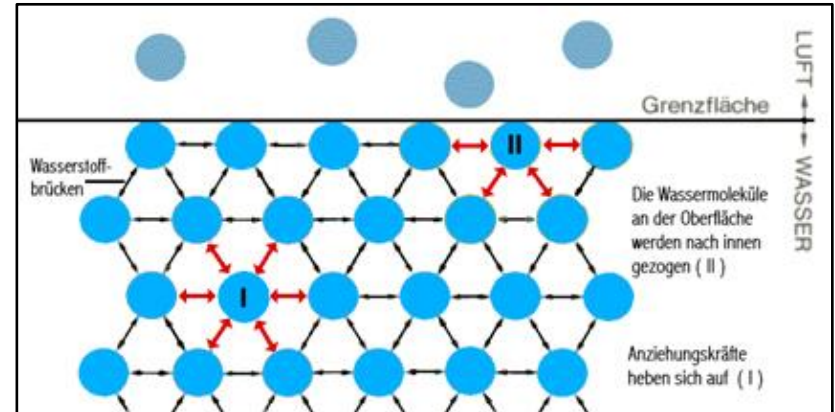
Ursache: Starke zwischenmolekulare Kräfte

1. Im Wasser wirken die Kräfte von allen Seiten gleichmäßig
2. An der Oberfläche werden die Moleküle nur einseitig in die Flüssigkeit gezogen

Je größer die Oberflächenspannung ist, desto mehr ist die Flüssigkeit bestrebt, Kugelform anzunehmen

### Effekte

- Kleintiere, wie Wasserläufer, können sich auf der Wasseroberfläche bewegen
- Aufstieg von Wasser in engen Röhren (Kapillaren): Versorgung der Pflanzen mit Wasser aus den Wurzeln
- Benetzung von Oberflächen eingeschränkt: Waschmittel setzen Oberflächenspannung herab

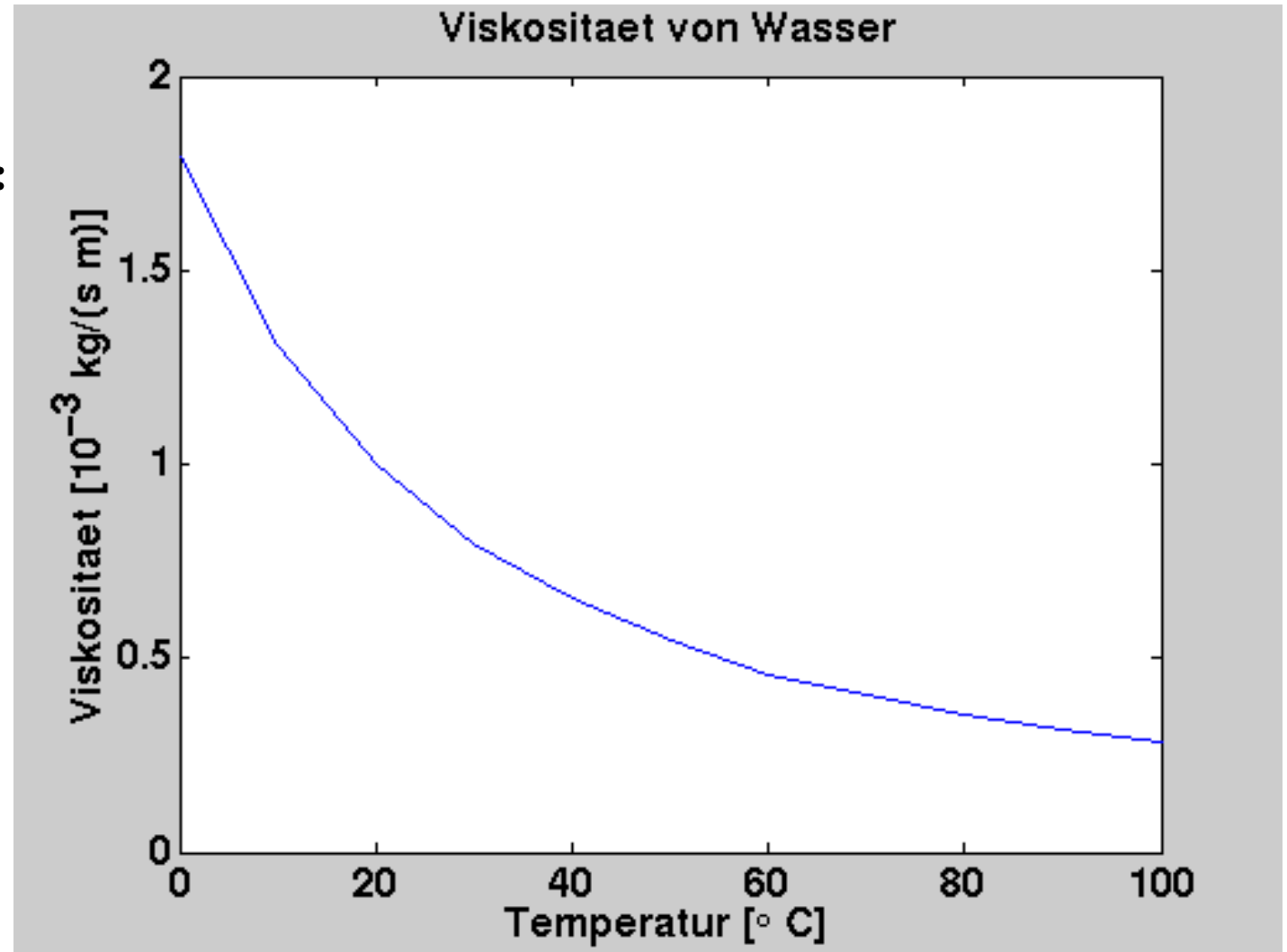


# 5. Physikalische Eigenschaften

## Viskosität

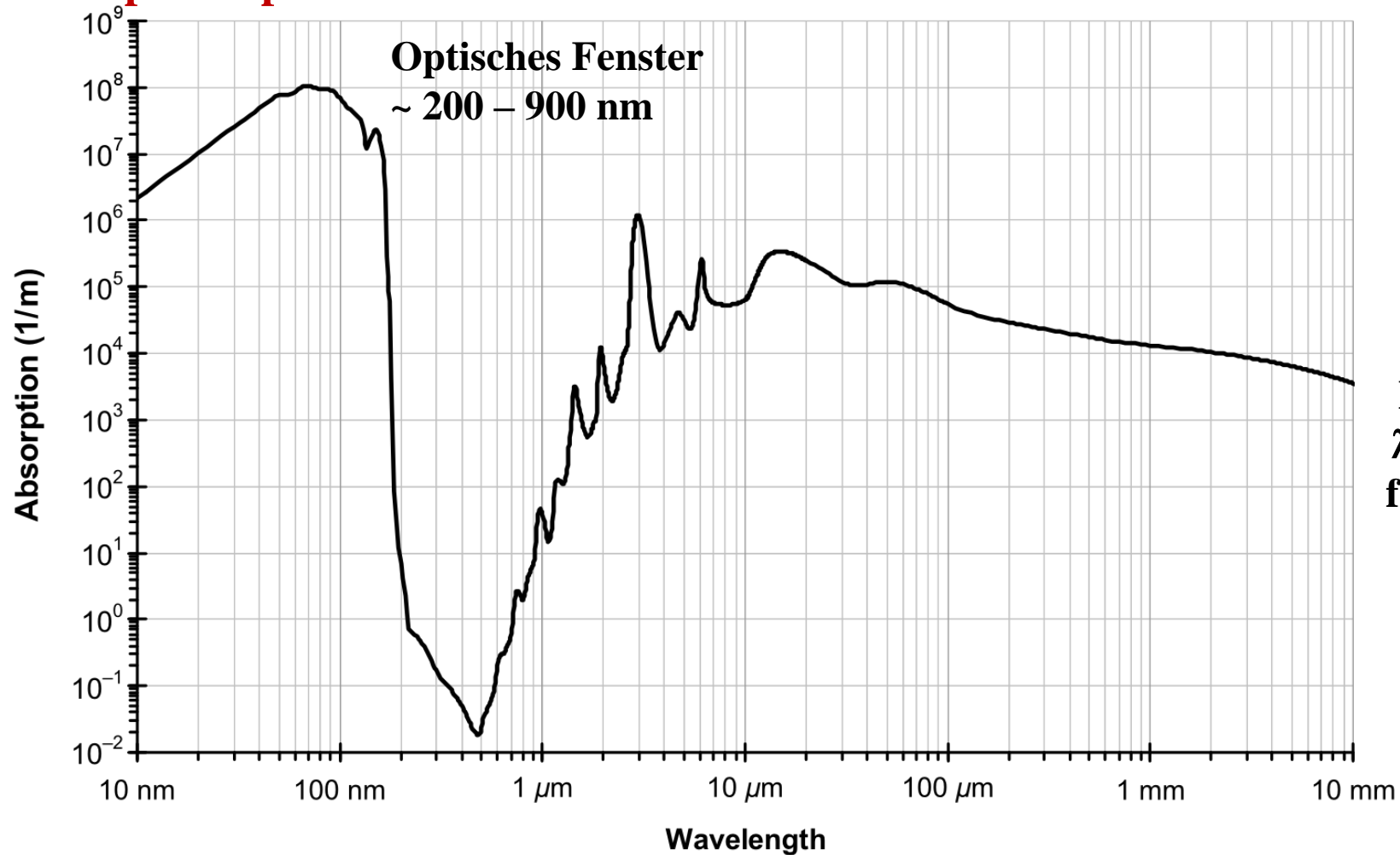
Bei Raumtemperatur:

$$0,8903 \cdot 10^{-3} \text{ kgm}^{-1}\text{s}^{-2}$$



# 5. Physikalische Eigenschaften

## Absorptionsspektrum



**Haushalts-  
Mikrowelle:**  
 $\lambda = 122,2 \text{ mm}$   
 $f = 2455 \text{ MHz}$

Ultraviolett



Near IR

Mid IR

Far IR

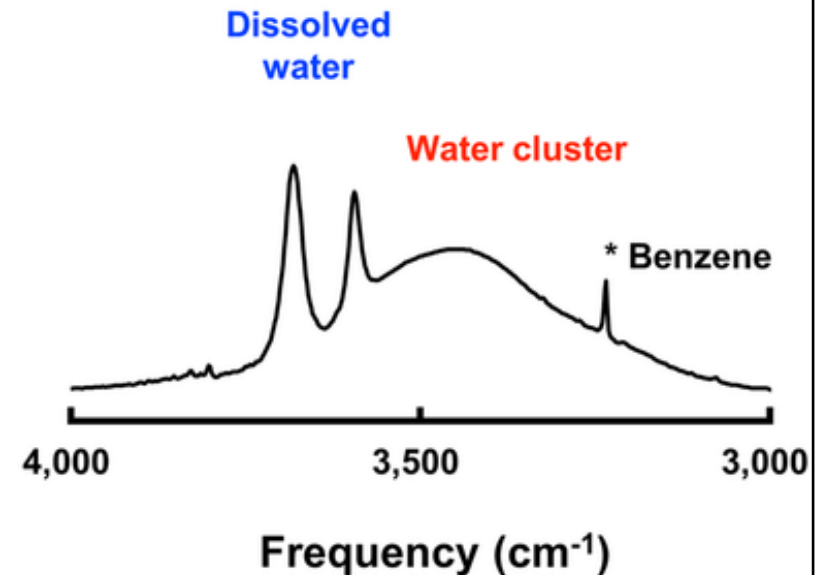
EHF

# 5. Physikalische Eigenschaften

## Absorptionsspektrum (im IR-Bereich)

- **Starke tetraedrisch koordinierte Wasserstoffbrückenbindungen**  
 $3100 - 3400 \text{ cm}^{-1}$
- **Schwache Wasserstoffbrückenbindungen**  
 $3400 - 3700 \text{ cm}^{-1}$
- **Symmetrische Valenzschwingung**  
 $\nu_s = 3594 \text{ cm}^{-1}$
- **Asymmetrische Valenzschwingung**  
 $\nu_{as} = 3691 \text{ cm}^{-1}$

für stark verdünntes Wasser in Benzol



Lit.: H. Nishide et al., Scientific Reports 9 (2019) 223, DOI: 10.1038/s41598-018-36787-1



# 5. Physikalische Eigenschaften

## Zusammenfassung

- **Wasser ist ein Stoff mit einer sehr hohen spezifischen Wärmekapazität**
- **Man benötigt mehr als die 5-fache Energiemenge, um Wasser zu verdampfen als es von 0 °C auf 100 °C zu erwärmen.**
- **Man benötigt mehr als die 6-fache Energiemenge, um Wasser zu verdampfen als es zu schmelzen**
- **Auch Sublimation, d.h. der direkte Übergang aus der Festphase in die Gasphase und umgekehrt, d.h. Resublimation, ist von Bedeutung, z.B. in den Polar- und Hochgebirgsregionen**
- **Wasser hat eine hohe Wärmeleitfähigkeit, die zur effektiven Entwärmung genutzt werden kann → Wasserkühlung (aktiv und passiv)**
- **Wasser ist ein gutes Lösungsmittel für Gase, polare flüssige und ionische bzw. polare feste Stoffe**
- **Wasser verfügt aufgrund seiner Polarität über eine hohe Oberflächenspannung**
- **Wasser hat ein optisches Fenster im Bereich 200 - 900 nm sowie starke IR-Absorption**

# 6. Wasserstoff/Sauerstoff-Chemie

**Wasserstoff ist das häufigste Element (90%) im Universum und der primäre Brennstoff der stellaren Energieerzeugung (und einer nachhaltigen Energiewirtschaft)**

Isotop	Rel. Häufigkeit	$T_b$ [°C]	$T_m$ (N <sub>2</sub> O) [°C]	$T_b$ (N <sub>2</sub> O)
H, H <sub>2</sub>	99,985%	-253,5	0,0	100,0
D, D <sub>2</sub>	0,015%	-249,2	3,8	101,4
T, T <sub>2</sub>	1·10 <sup>-15</sup> %	-248,0	4,5	101,5

Anreicherung  
beim Verdampfen

*D<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O-Verhältnis* → *Klimaanalyse von Eisbohrkernen*

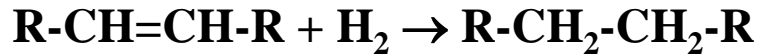
- H<sub>2</sub> hat unter Normbedingungen eine sehr geringe Dichte von 0,0899 g/l (Luft: 1,30 g/l) ⇒ starker Auftrieb ⇒ Ballone/Zepeline
  - H<sub>2</sub> hat eine hohe spezifische Wärmekapazität von 14330 J kg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>
  - H<sub>2</sub> hat ein großes Diffusionsvermögen in vielen Materialien
- ⇒ Speicherung in Pd möglich



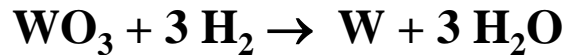
# 6. Wasserstoff/Sauerstoff-Chemie

## Bedeutung von Wasserstoff

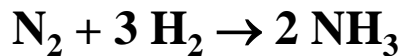
1. Hydrierung von C=C Bindungen  $\Rightarrow$  Härtung von Pflanzenölen (Margarine)



2. Reduktionsmittel  $\Rightarrow$  Synthese von Metallen



3. Ammoniaksynthese  $\Rightarrow$  Haber-Bosch Verfahren



4. Treibstoff für Raumfahrzeuge  $\Rightarrow$  Space Shuttle



5. Energiespeicherung  $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \Rightarrow$  Wasserelektrolyse oder -photolyse



# 6. Wasserstoff/Sauerstoff-Chemie

In der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie (engl.: Nuclear Magnetic Resonance) zur Aufklärung molekulare Strukturen untersucht man den Kernspin  $m_I$  des Protons

## Prinzip

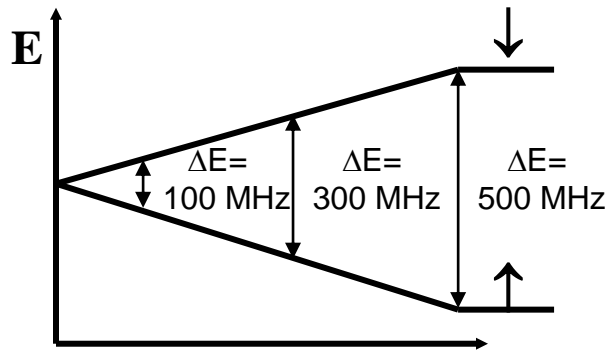
Das Proton bzw. der  $^1\text{H}$ -Atomkern besitzt einen Eigendrehimpuls (Kernspin) wie das Elektron

$$\Rightarrow P = \sqrt{I(I+1)}\hbar \text{ mit } I = 1/2$$

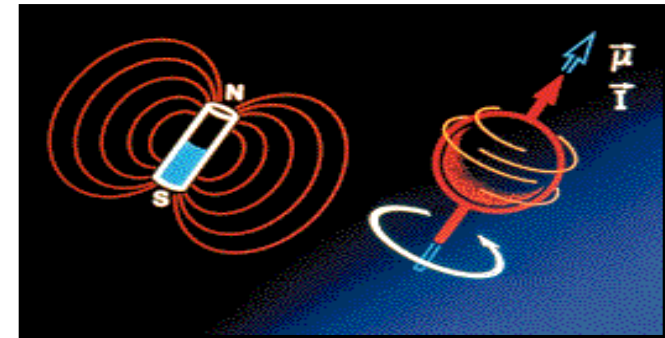
$\Rightarrow$  2 Spinzustände:  $m_I = +1/2$  und  $m_I = -1/2$

Ohne Magnetfeld  $\Rightarrow$  Gleiche Energie (entartet)

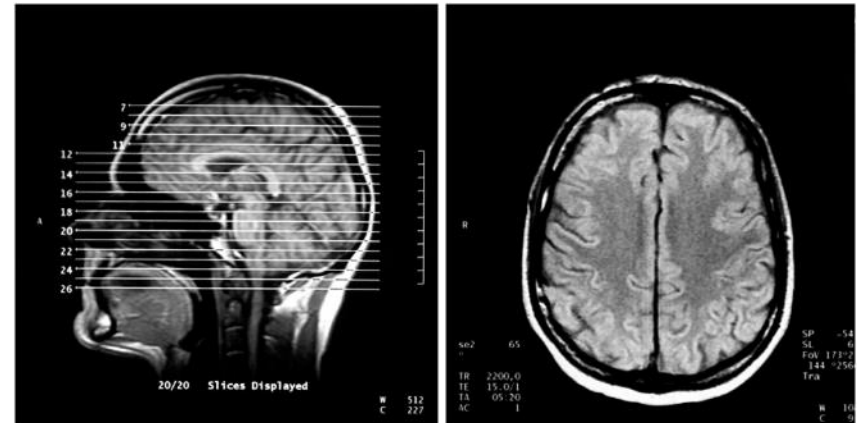
Mit Magnetfeld  $\Rightarrow$  Energiedifferenz  $\Delta E$



$$\Delta E = h\nu = \gamma \frac{h}{2\pi} B_0$$



Kernspin-Tomographie: Detektion der Relaxationszeit angeregter  $^1\text{H}$ -Kerne

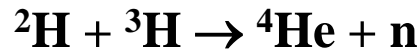


Magnetfeldstärke  $B_0$  für  $B_0 = 11,75$  Tesla tritt Resonanz bei  $\nu = 500$  MHz (Radiowellen) auf

# 6. Wasserstoff/Sauerstoff-Chemie

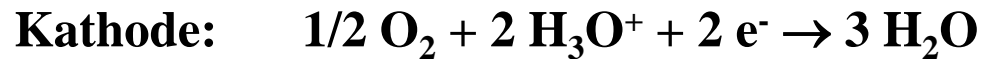
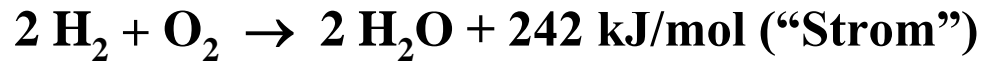
**H<sub>2</sub> wird zum Schlüssel der zukünftigen Energieversorgung (sobald die fossilen Brennstoffe knapp werden)**

1. **Kontrollierte Kernfusion in magnetisch gekapselten Plasmen (KFA Jülich, MPI Garching)**



⇒ **Zentrale Energieerzeugung**

2. **Brennstoffzellen**



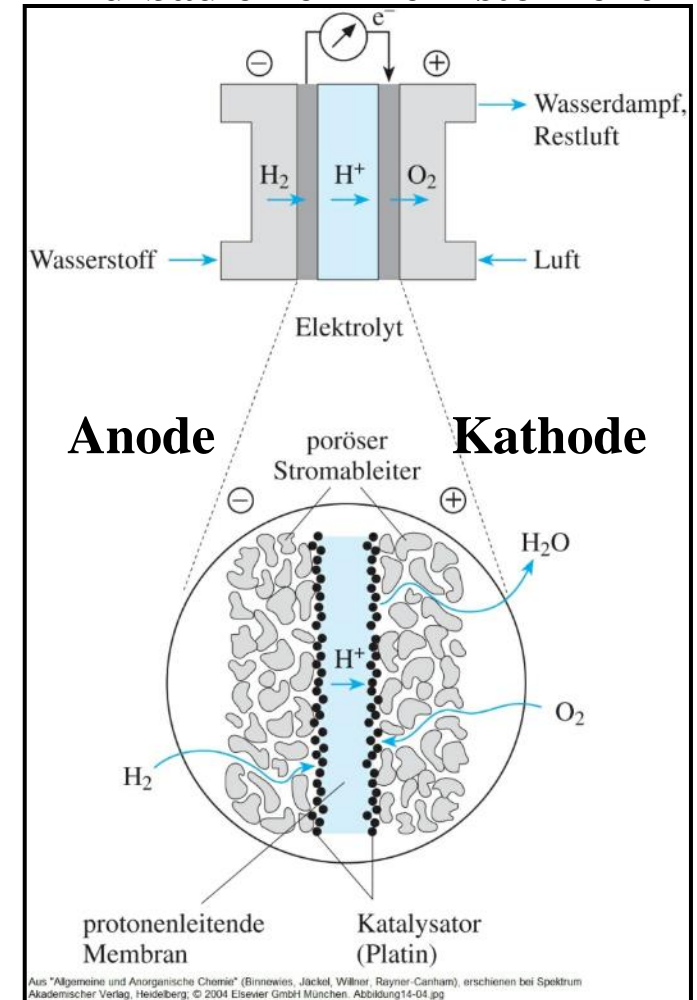
⇒ **Dezentrale Energieerzeugung + Elektro-KFZ**

**H<sub>2</sub>-Erzeugung:** Elektrolyse, Photolyse

**H<sub>2</sub>-Transport:** Pipelines, Tankschiffe

**H<sub>2</sub>-Speicherung:** Flüssigtanks, Konversion

**Aufbau einer Brennstoffzelle**





# 6. Wasserstoff/Sauerstoff-Chemie

**Sauerstoff (griech.: oxys = engl.: sharp, acid = dt.: scharf, sauer)**

## Allotrope Modifikationen

**Disauerstoff O<sub>2</sub>**

**Elektro-, Photo- oder Thermolyse von H<sub>2</sub>O**

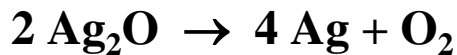
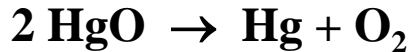
**Trisauerstoff (Ozon) O<sub>3</sub>**

**Photolyse von O<sub>2</sub> oder Funken in O<sub>2</sub>**

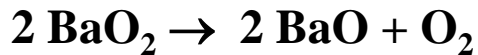


**(Ozonisator, Ozonschicht: Stratosphäre)**

**Erhitzen von Edelmetalloxiden**



**Zersetzung von Peroxiden**



**Photolyse von NO<sub>2</sub> in Luft**



**(Sommersmog: Troposphäre)**

## Reaktivität

- **Disauerstoff ist bei RT recht stabil und reaktionsträge:  $\Delta H_{\text{diss}} = 498 \text{ kJ/mol}$**
- **Trisauerstoff ist thermodynamisch instabil und zersetzt sich beim leichten Erwärmen oder in Gegenwart von Katalysatoren wie MnO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub> gemäß  $2 \text{O}_3 \rightarrow 3 \text{O}_2$**
- **Sowohl O<sub>2</sub> als auch O<sub>3</sub> sind starke Oxidationsmittel**

# 6. Wasserstoff/Sauerstoff-Chemie

**Sauerstoff und Ozon lösen sich recht gut in Wasser  
(viel besser als Kohlenwasserstoffe.....)**

**Löslichkeit von  $O_2$  in  $H_2O$**

- bei 25 °C und 1 bar ~ 40 mg pro Liter
- Luft enthält 20,95%  $O_2 \Rightarrow \sim 8$  mg pro Liter
- Löslichkeit nimmt mit steigender Temperatur ab  
 $\Rightarrow$  Kalte Gewässer sind fischreich (Humboldtstrom)
- Sauerstofffreie Chemie in Lösung erfordert gründliches Spülen mit einem Inertgas ( $Ar, N_2$ )

**Giftigkeit von  $O_2$  und  $O_3$**

**$< 8\% O_2 \Rightarrow$  Ersticken durch Sauerstoffmangel**

**$> 60\% O_2 \Rightarrow$  Bildung von schädlichen Hyperoxid  $O_2^-$**

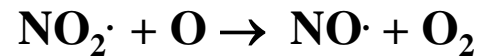
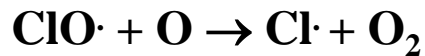
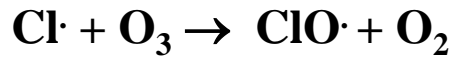
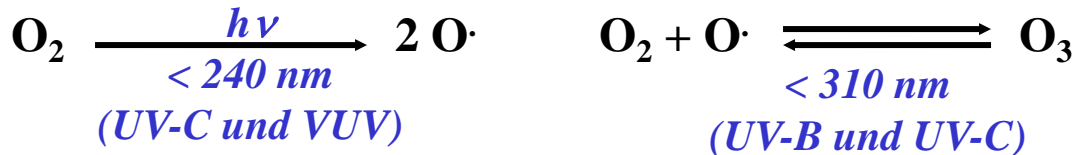
**$O_3$  ist extrem giftig: MAK-Wert =  $0,2 \text{ mg/cm}^3 \sim 0,1 \text{ ppm}$  (parts per million)**



# 6. Wasserstoff/Sauerstoff-Chemie

Als Folge der biogenen Bildung von  $O_2$  entstand auch die Ozonschicht durch die Photolyse von  $O_2$

Stratosphäre (15 - 50 km)

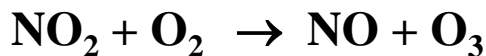
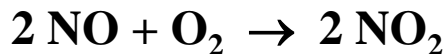
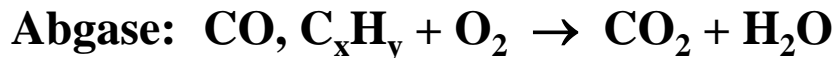


$Cl\cdot$  stammt aus den FCKW = Fluorchlorkohlenwasserstoffe

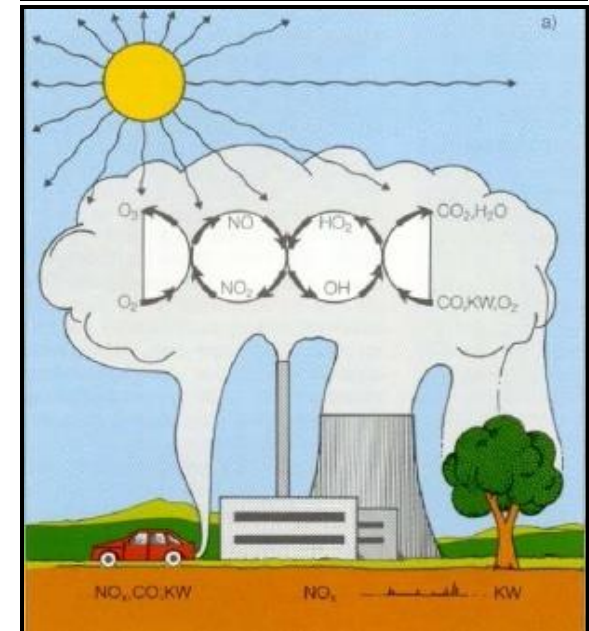
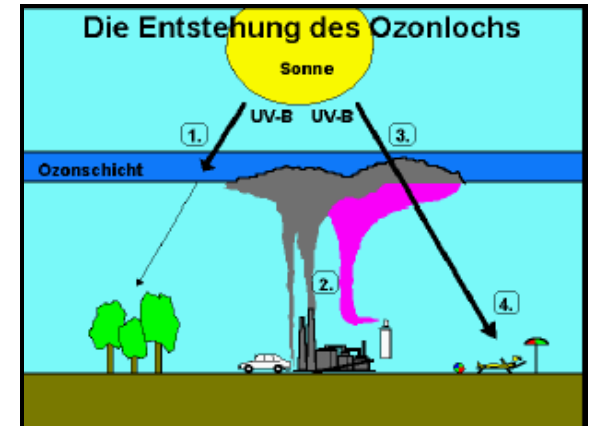
z.B.  $CFCl_3$ ,  $CF_2Cl_2$



Troposphäre (0 – 10 km)



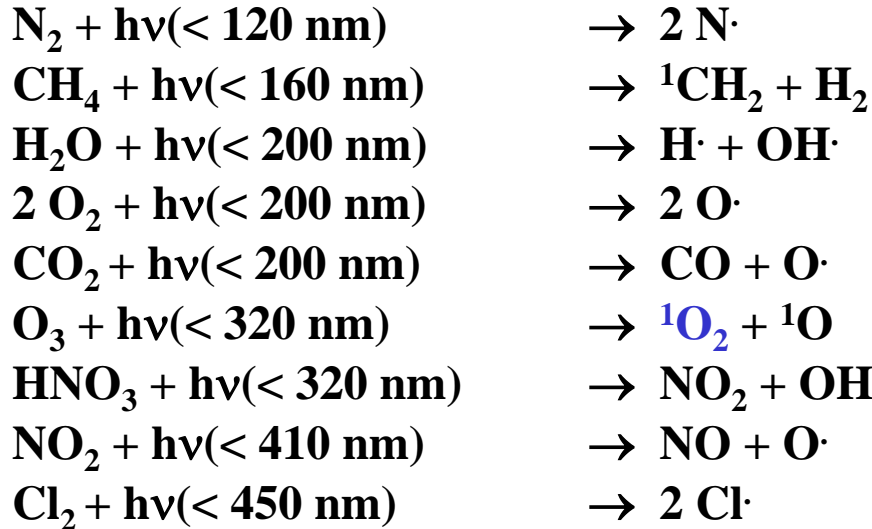
(Sommersmog:  $O_3 > 180 \mu\text{g}/\text{m}^3$  Luft)



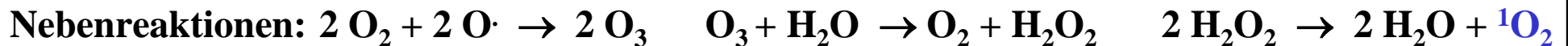
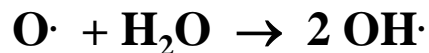
# 6. Wasserstoff/Sauerstoff-Chemie

## Photochemie der Atmosphäre

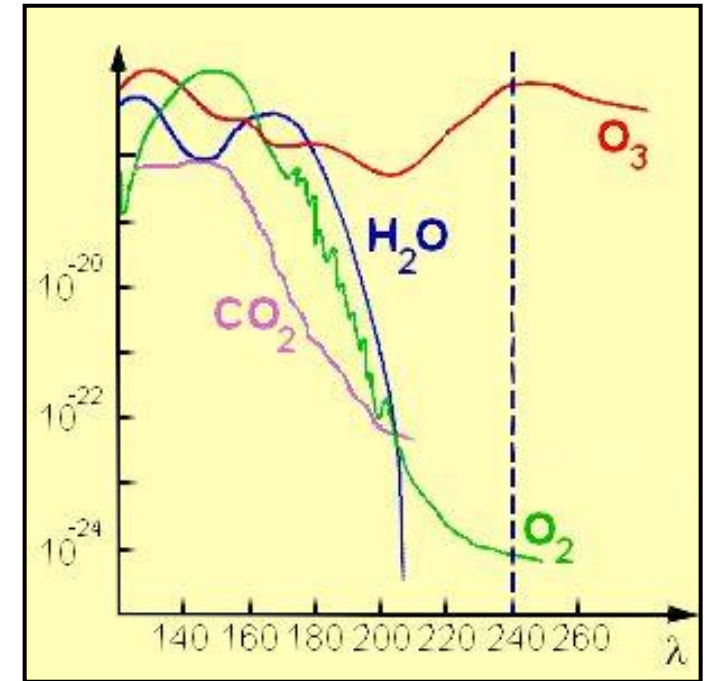
### Ausgewählte Photodissoziationsreaktionen



### Bildung des OH-Radikals (Waschmittel der Atmosphäre)



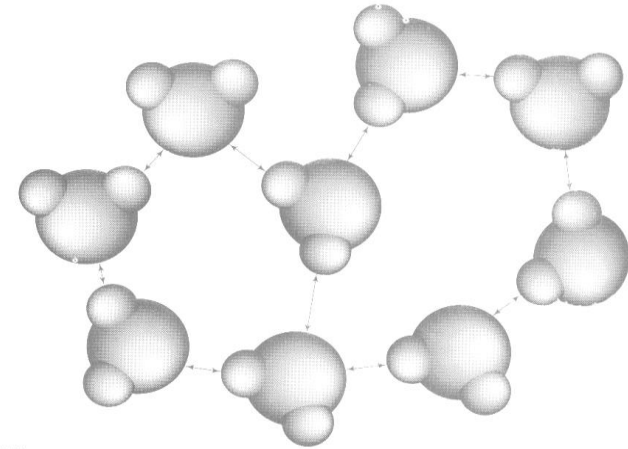
Radikale in der Atmosphäre:  $\text{OH}\cdot$ ,  $\text{NO}\cdot$ ,  $\text{HOO}\cdot$ ,  $\text{O}\cdot$ ,  $\text{R-CH}_2\cdot$ ,  $\text{NO}_3\cdot$



# 6. Wasserstoff/Sauerstoff-Chemie

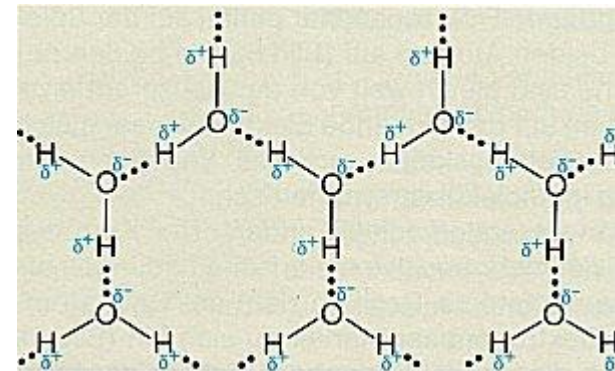
## Wasser $H_2O$

- Nachweis und Bestimmung
- Struktur
- Lösungsmiteileigenschaften
- Aktivität
- Autoprotolyse
- pH-Wert
- Medium für Elektrolyte



RE B-4

flüssiges Wasser (Wasserstoffbrückenbindung)



festes Wasser (Wasserstoffbrückenbindung)

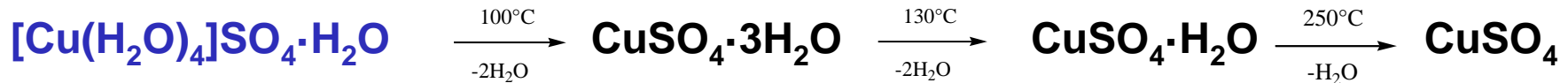


# 6. Wasserstoff/Sauerstoff-Chemie

## Wasser – Qualitativer Nachweis

Wasserfreies, weißes Kupfersulfat  $\text{CuSO}_4$  wird bei Anwesenheit von Wasser blau

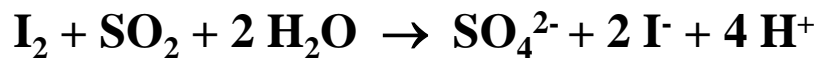
⇒ Vier  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle koordinieren quadratisch-planar am  $\text{Cu}^{2+}$ , ein Fünftes wird über H-Brücken an die Sulfatanionen gebunden



## Wasser – Quantitative Bestimmung

### Karl-Fischer-Titration

(Amperometrie in wasserfreiem Medium)





# 6. Wasserstoff/Sauerstoff-Chemie

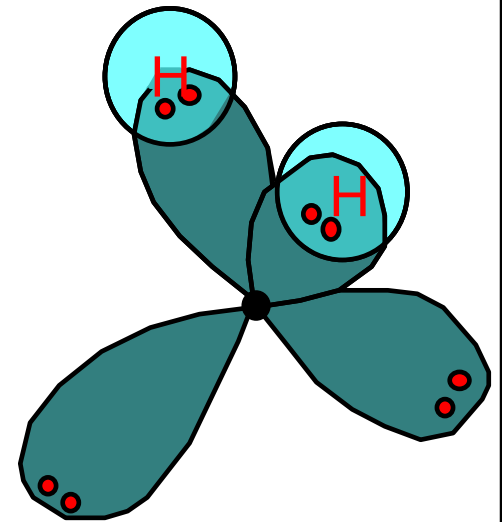
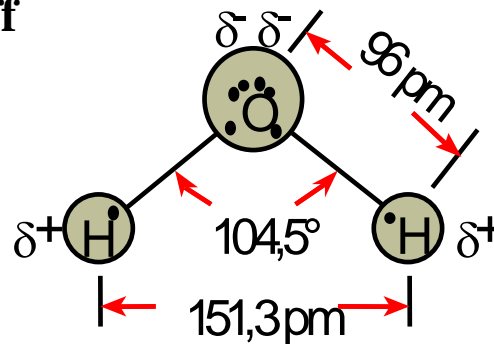
**Wasser - Struktur: Die besonderen Eigenschaften des Wassers lassen sich auf die Struktur des  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls und die stark unterschiedliche Elektronegativität der Bindungspartner zurückführen**

1. Stark polarisierte O-H Atombindungen führen zu einem Molekül mit einem hohen Dipolmoment  
 $\Rightarrow \mu = q \cdot d = 1.85 \text{ Debye} \Rightarrow$  Hohe Polarität und starke Wasserstoffbrückenbindungen

2. Formale Hybridisierung der Orbitale des Sauerstoffatoms zu vier gleichwertigen Hybridorbitalen  
 $2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1 \rightarrow 4 \times 2sp^3$  (Tetraeder:  $109^\circ 28'$ )

2 x  $sp^3$       Bindung zu Wasserstoff  
2 x  $sp^3$       Keine Bindungen

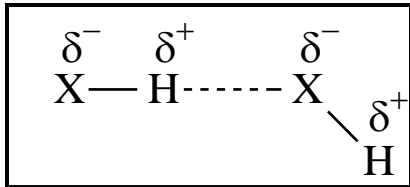
$\Rightarrow$  gewinkelte Struktur mit geringer Abweichung vom Tetraederwinkel



# 6. Wasserstoff/Sauerstoff-Chemie

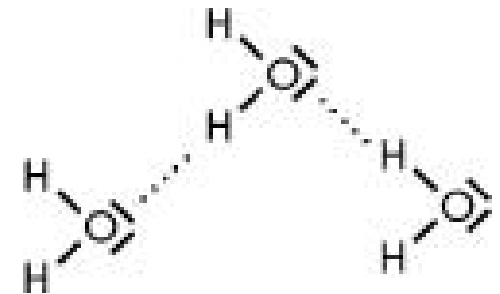
## Wasser - Struktur: H-Brückenbindung unter HX-Molekülen (X = N, P, O, S, F, Cl)

Zwischen dem positiv geladenen H-Atom des Moleküls HX und dem freien Elektronenpaar eines X-Atoms eines Nachbarmoleküls kommt es zu einer elektrostatischen Anziehung



X = F, O, N  $\Rightarrow$  Starke Wasserstoffbrückenbindungen

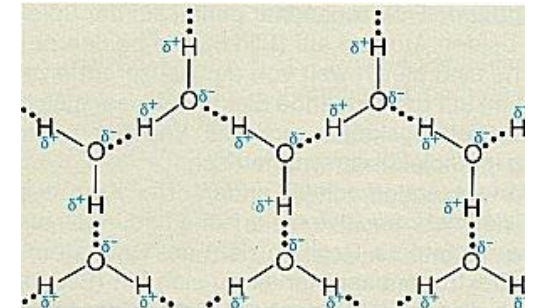
X = Cl, S, P  $\Rightarrow$  Schwache Wasserstoffbrückenbindungen



Die Wasserstoffbrücken X—H $\cdots$ X sind meistens linear angeordnet, da dann die Anziehung H $\cdots$ X am größten bzw. die Abstoßung zwischen den X-Atomen am kleinsten ist.

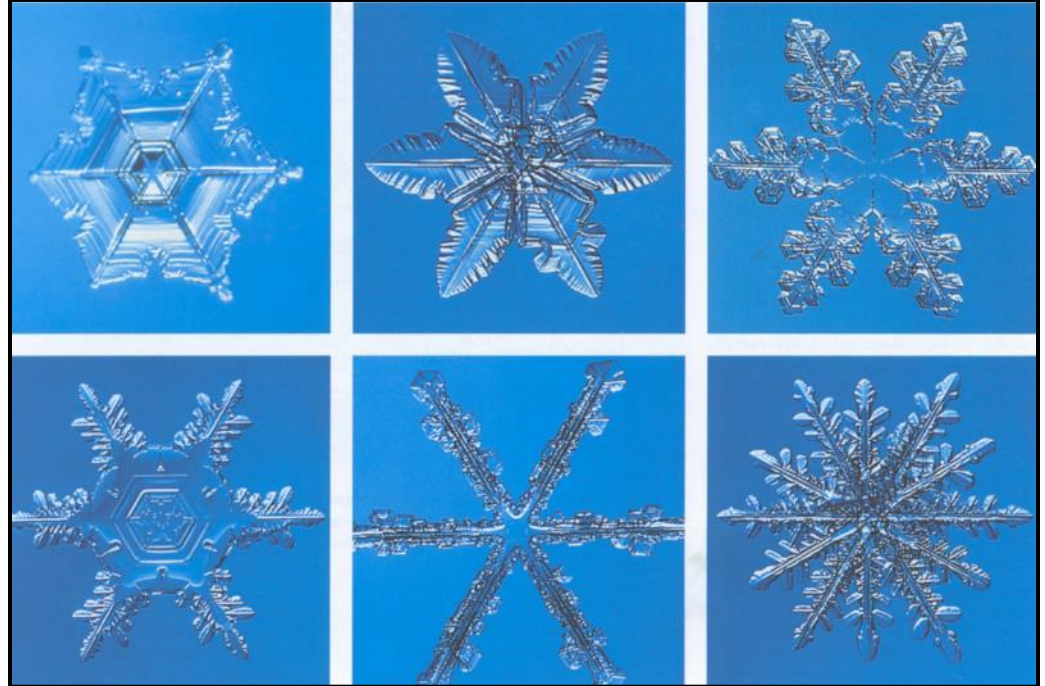
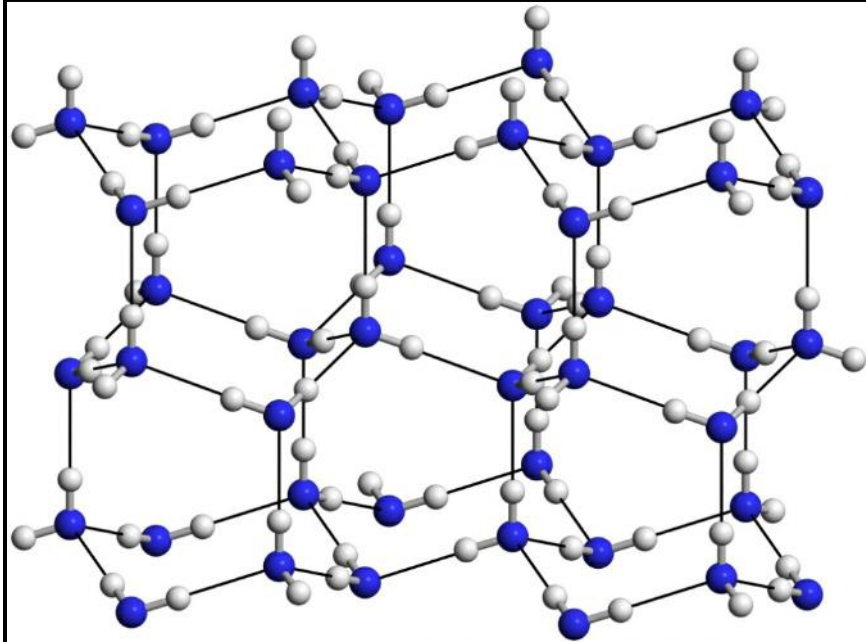
Flüssiges Wasser  $\Rightarrow$  Jedes H<sub>2</sub>O-Molekül ist mit drei bis vier Nachbarmolekülen über Wasserstoffbrückenbindungen verbunden

Festes Wasser (Eis)  $\Rightarrow$  Jedes H<sub>2</sub>O-Molekül ist mit vier Nachbarmolekülen über Wasserstoffbrückenbindungen verbunden



# 6. Wasserstoff/Sauerstoff-Chemie

**Wasser - Struktur: Im Eis ist jedes Sauerstoffatom tetraedrisch von vier Wasserstoffatomen umgeben**



Aus "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jäckel, Willner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, © 2004 Elsevier GmbH München. Abbildung14-13.jpg

**Temperatur [°C]    Dichte [g/ml]**

**0 (Eis)**

**0,9168**

**⇒ Offene, hexagonale Struktur mit Hohlräumen**

**0 (Wasser)**

**0,99984**

**⇒ Volumenabnahme beim Schmelzen!**

**4**

**1,000000**

**⇒ Dichteanomalie des Wassers**

**10**

**0,99970**

**⇒ ab 4 °C thermische Volumenzunahme**

**20**

**0,99821**

# 6. Wasserstoff/Sauerstoff-Chemie

**Wasser - Lösungseigenschaften: Polare Substanzen, d.h. Molekülverbindungen, wie z.B. Zucker, oder Ionenverbindungen, wie z.B. Salze, werden aufgrund des polaren Charakters leicht gelöst**



$$\Delta H_L = - 787 \text{ kJ/mol}$$

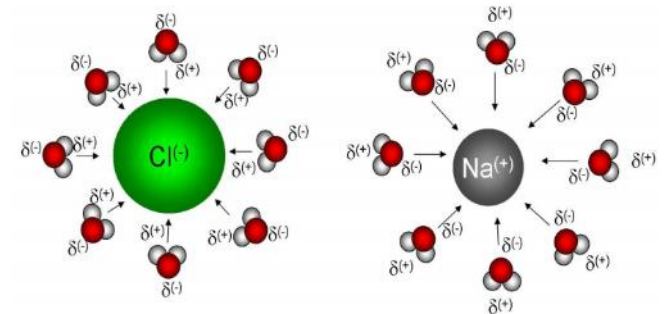


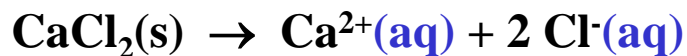
Abb.: Hydratation von Kationen und Anionen in Wasser

**Gelöste Ionen liegen in Wasser stets hydratisiert vor (aq)**

⇒ **In Abhängigkeit von ihrer Ionenladungsdichte sind sie typischerweise von vier bis sechs H<sub>2</sub>O-Molekülen umgeben (koordiniert)**

⇒ **Wasser vermindert die Stärke von elektrostatischen Wechselwirkungen gegenüber dem Zustand im Vakuum, um den Faktor 80 (Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r = 80$ )**

**Die Hydratation von Salzen kann exotherm oder endotherm verlaufen:**



$$\Delta H_L = - 81 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_L = + 15 \text{ kJ/mol} \Rightarrow \text{Kältemischungen}$$

# 6. Wasserstoff/Sauerstoff-Chemie

## Wasser - Lösungseigenschaften: Ionenverbindungen (u.a. Salze)



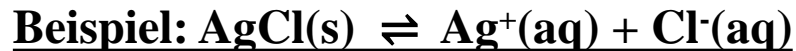
Für das Salz  $A_m B_n$  ist die Gleichgewichtskonstante  $K$  gegeben als:

$$K = \frac{c^m(A^{n+}) \cdot c^n(B^{m-})}{c(A_m B_n)}$$

Da die Konzentration von  $A_m B_n$  bei konstanter Temperatur konstant ist, kann man die Gleichung auch mit  $c(A_m B_n)$  multiplizieren  $\Rightarrow$  **Löslichkeitsprodukt  $K_L$**

d.h.  $K_L = K \cdot c(A_m B_n)$  mit der Einheit  $[\text{mol}^{(m+n)} \text{l}^{-(m+n)}]$  ergibt sich zu:

$$K_L = c^m(A^{n+}) \cdot c^n(B^{m-})$$



$$K_L = c(Ag^+) \cdot c(Cl^-) = 2 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2$$

$$pK_L = 9,7 \text{ mit } p = -\log_{10} \Rightarrow \text{„Operator“}$$

Konzentration an  $Ag^+$ -Ionen:  $c(Ag^+) = \sqrt{K_L} = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ , da  $c(Ag^+) = c(Cl^-)$

# 6. Wasserstoff/Sauerstoff-Chemie

## Wasser - Löslichkeitsprodukte schwerlöslicher Ionenverbindungen in H<sub>2</sub>O bei 25 °C

Salz	pK <sub>L</sub> -Wert	Salz	pK <sub>L</sub> -Wert	Salz	pK <sub>L</sub> -Wert
LiF	2,8	SnS	27,5	MgCO <sub>3</sub>	7,5
MgF <sub>2</sub>	8,2	PbS	52,7	CaCO <sub>3</sub>	8,4
CaF <sub>2</sub>	10,4	MnS	36,1	SrCO <sub>3</sub>	9,0
BaF <sub>2</sub>	5,8	NiS	19,4	BaCO <sub>3</sub>	8,3
PbF <sub>2</sub>	7,4	FeS	18,1	PbCO <sub>3</sub>	13,1
PbCl <sub>2</sub>	4,8	CuS	36,1	ZnCO <sub>3</sub>	10,0
PbI <sub>2</sub>	8,1	Ag <sub>2</sub> S	59,1	CdCO <sub>3</sub>	13,7
CuCl	7,4	ZnS	24,7	Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	11,2
CuBr	8,3	CdS	27,0	SrCrO <sub>4</sub>	4,4
CuI	12,0	HgS	52,7	BaCrO <sub>4</sub>	9,7
AgCl	9,7	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	71,6	PbCrO <sub>4</sub>	13,8
AgBr	12,3	CaSO <sub>4</sub>	4,6	Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	11,9
AgI	16,1	SrSO <sub>4</sub>	6,5	Sc(OH) <sub>3</sub>	30,7
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	17,9	BaSO <sub>4</sub>	10,0	Al(OH) <sub>3</sub>	32,3
Hg <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	28,3	PbSO <sub>4</sub>	7,8	Fe(OH) <sub>3</sub>	38,8



# 6. Wasserstoff/Sauerstoff-Chemie

## Wasser - Regeln zur Löslichkeit von Ionenverbindungen

- Die Löslichkeit ist temperaturabhängig (und druckabhängig)
- Die Löslichkeit nimmt mit der Zunahme der Hydratation der Ionen zu und nimmt mit der Zunahme der Gitterenergie ab
- Leicht löslich: **Alkalimetallsalze, Magnesiumsalze**  
**Alle! Nitrate (Nitratproblematik), Halogenide, (Sulfate)**  
⇒ Oberflächenwasser
- Schwer löslich **Schwermetallsalze (Sr, Ba, Pb, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, ...)**  
**Aluminate, Carbonate, Phosphate, Silikate, Sulfide**  
⇒ Erdkruste
- Löslichkeit der Hydroxide:  
 $\text{NaOH} > \text{Mg(OH)}_2 > \text{Al(OH)}_3 > \text{Fe(OH)}_3 > \text{Si(OH)}_4$   
⇒ Ursache: Zunahme der Ionenladungsdichte (elektrische Feldstärke) = Ionenladung/Ionenradius

# 6. Wasserstoff/Sauerstoff-Chemie

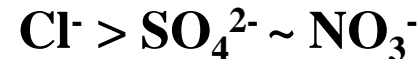
## Wasser - Charakteristische Ionenkonzentrationen in natürlichem Wasser (in mol/l)

Ion	Meerwasser	Süßwasser	Regenwasser	Nebeltropfen
$\text{H}^+$	$1 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$
$\text{Mg}^{2+}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-5}$
$\text{Na}^+$	0,48	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-4}$
$\text{Ca}^{2+}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-4}$
$\text{Cl}^-$	0,56	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$
$\text{SO}_4^{2-}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$
$\text{NO}_3^-$	$3 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$

Trend der Häufigkeit der Kationen:



Trend der Häufigkeit der Anionen:



# 6. Wasserstoff/Sauerstoff-Chemie

## Wasser - Aktivität und Aktivitätskoeffizient

Experimentelle Untersuchungen zur Löslichkeit von Salzen zeigen, dass die Löslichkeit von der Konzentration des Salzes und von der von Fremdsalzen abhängen

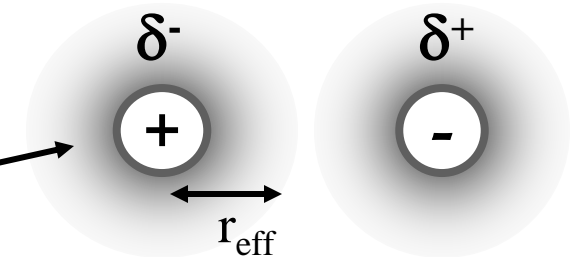
Aktivität:  $a = \gamma \cdot c$  (wirksame oder effektive Konzentration)

### Größe des Aktivitätskoeffizienten $\gamma$

- Stark verdünnte Lösungen  $\gamma \approx 1,0$  d.h.  $a = c$
- Konzentrierte Lösungen  $\gamma = 0,0 \dots 1,0$  d.h.  $a < c$

### Wovon hängt die Größe des Aktivitätskoeffizienten nun ab?

- Ionenstärke  $I = 0,5 \sum c_i \cdot z_i^2$  ( $z_i$  = Ionenladung des Ions  $i$ )
- Effektiver Ionenradius  $r_{\text{eff}}$ : Ion + Hydrathülle (Die Hydrathülle schwächt die attraktive Wechselwirkung)



# 6. Wasserstoff/Sauerstoff-Chemie

## Wasser - Aktivitätskoeffizient ausgewählter Ionen in H<sub>2</sub>O bei 25 °C

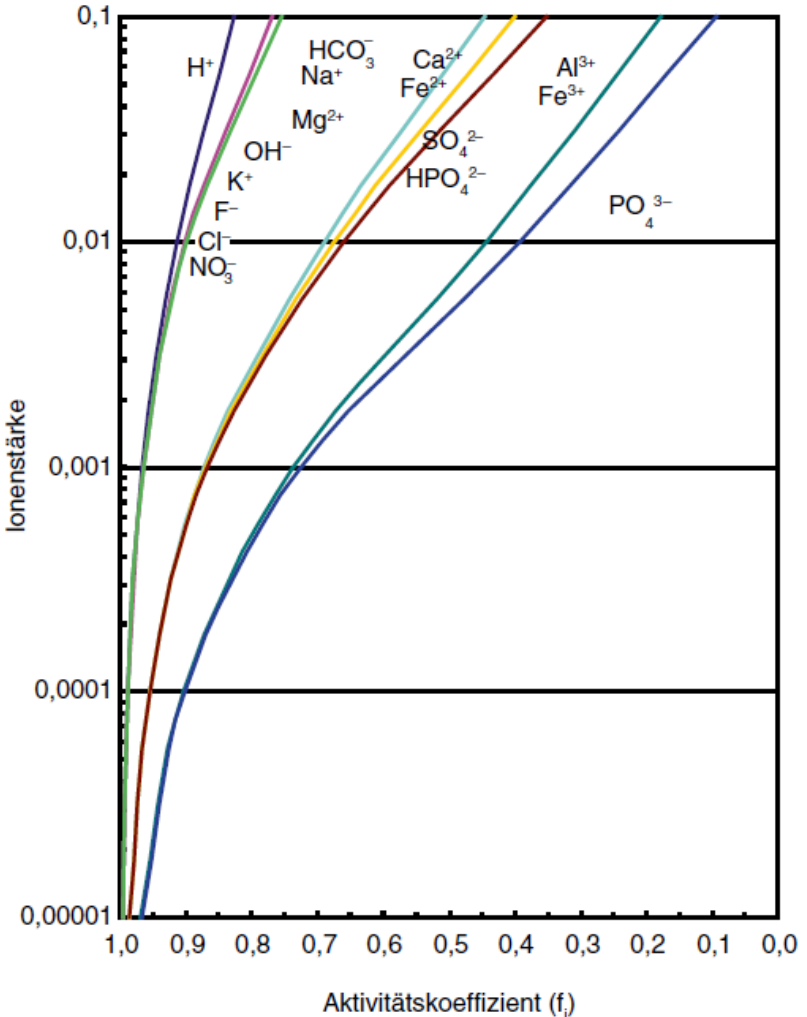
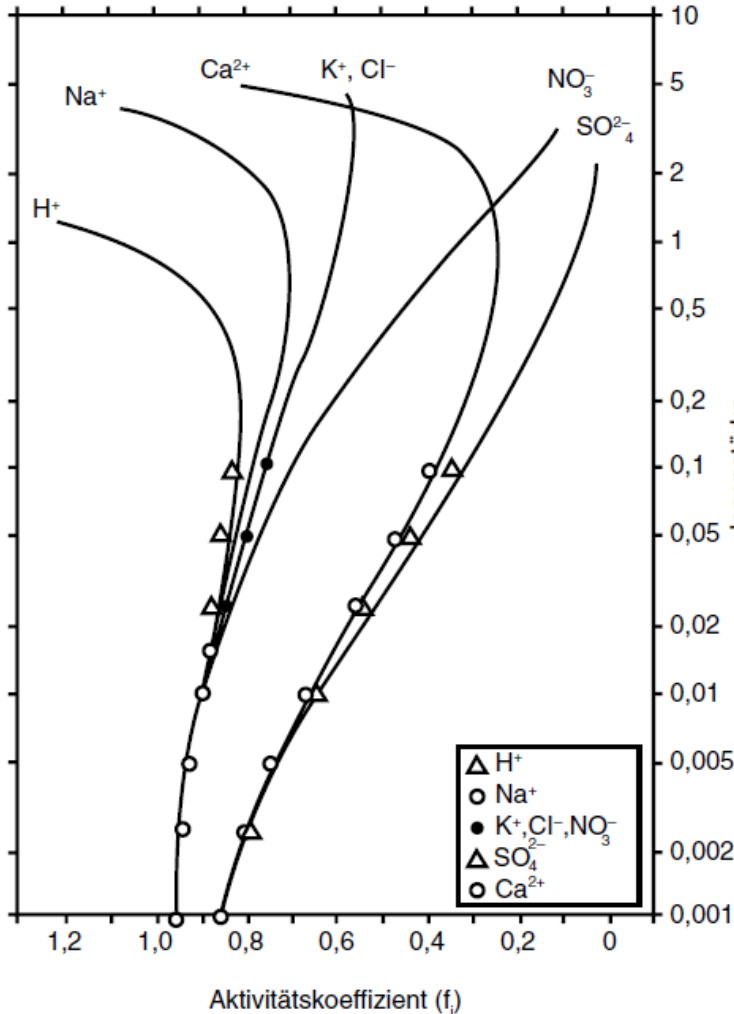
Ion	Aktivitätskoeffizient für Ionenstärke I [mol/l]			
	r <sub>eff</sub> [pm]	I = 0,001	I = 0,01	I = 0,1
H <sup>+</sup>	900	0,967	0,914	0,830
Li <sup>+</sup>	600	0,965	0,907	0,810
Na <sup>+</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	400	0,964	0,901	0,770
K <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	300	0,964	0,899	0,755
Mg <sup>2+</sup> , Be <sup>2+</sup>	800	0,872	0,690	0,450
Ca <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup>	600	0,870	0,675	0,405
Sr <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , S <sup>2-</sup> , WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	500	0,868	0,670	0,380
Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	400	0,867	0,660	0,355
Al <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Sc <sup>3+</sup> , Y <sup>3+</sup> , La <sup>3+</sup>	900	0,738	0,445	0,180
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> , [Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	400	0,725	0,395	0,095

Berechnung der Aktivitätskoeffizienten nach Debye und Hückel

$$\log \gamma = \frac{-0.51 \cdot z \cdot \sqrt{I}}{1 + (r_{\text{eff}} \sqrt{I}/305)}$$

# 6. Wasserstoff/Sauerstoff-Chemie

## Wasser - Aktivitätskoeffizient ausgewählter Ionen in H<sub>2</sub>O bei 25 °C

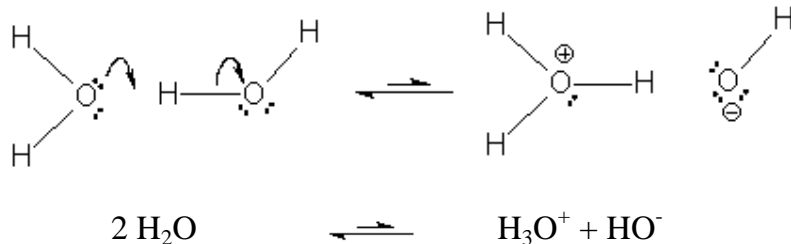


Daten nach Garels und Christ 1965 (links) und nach Hem 1989 (rechts)

# 6. Wasserstoff/Sauerstoff-Chemie

**Autoprotolyse von Wasser: Das Molekül dissoziiert in  $H^+$  und  $OH^-$  und kann sowohl als Säure als auch als Base auftreten**

**Auch reinstes Wasser enthält  $OH^-$ - und  $H_3O^+$ -Ionen, wodurch eine geringe aber noch messbare elektrische Leitfähigkeit vorliegt**



$$K = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} = 10^{-14}$$

**Da die Wasserkonzentration mit 55,5 mol/l konstant ist, kann  $[H_2O]$  in die Konstante gezogen werden:**

$$K_W = K[H_2O] = [H_3O^+][OH^-] \text{ (mol}^2/\text{l}^2\text{)}$$

**Diese Gleichgewichtskonstante nennt man das Ionenprodukt von Wasser, welches bei 22 °C genau  $1,0 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2$  beträgt**

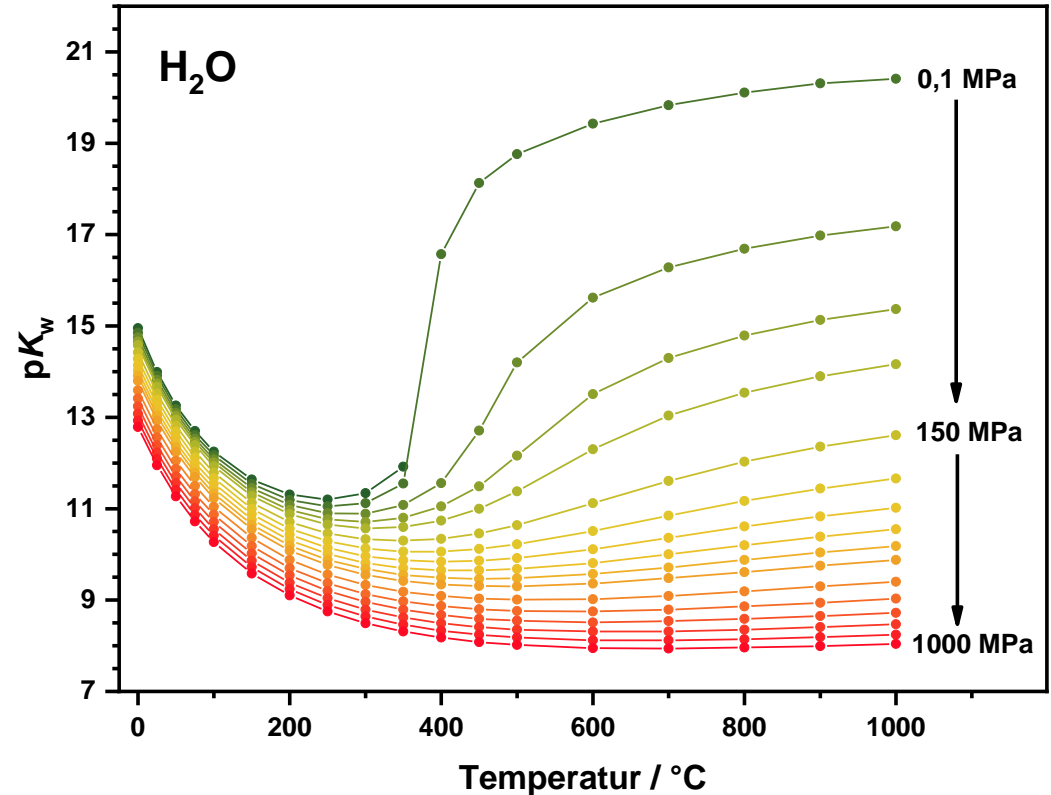
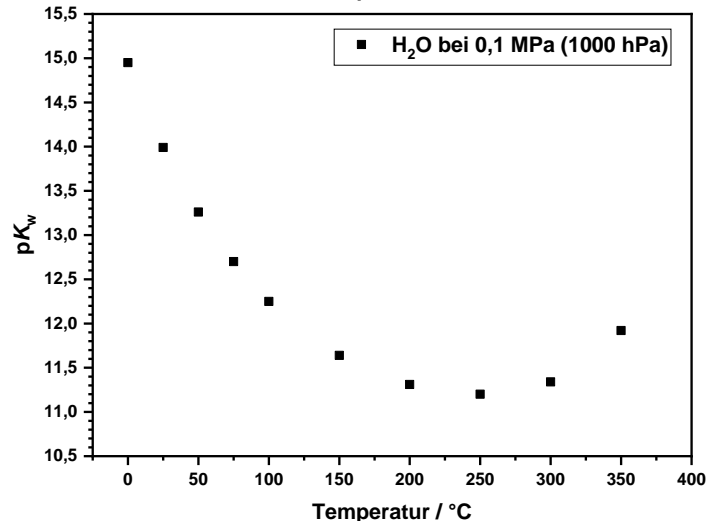
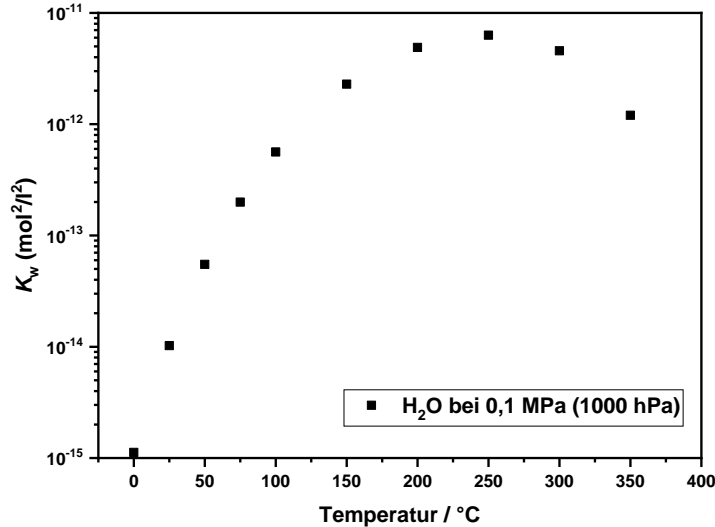
**Temperaturabhängigkeit des Ionenproduktes von Wasser**

T [°C]	$K_W$ [mol <sup>2</sup> l <sup>-2</sup> ]	pK <sub>W</sub>
0	$0,114 \cdot 10^{-14}$	14,89
10	$0,681 \cdot 10^{-14}$	14,16
20	$0,929 \cdot 10^{-14}$	14,03
25	$1,008 \cdot 10^{-14}$	14,00
30	$1,469 \cdot 10^{-14}$	13,83
40	$2,919 \cdot 10^{-14}$	13,53
50	$5,474 \cdot 10^{-14}$	13,26
100	$134,9 \cdot 10^{-14}$	12,13



# 6. Wasserstoff/Sauerstoff-Chemie

## Autoprotolyse von Wasser: Temperatur- und Druckabhängigkeit



Lit.: The Ionization Constant of Water over Wide Ranges of Temperature and Density, Andrei V. Bandura, Serguei N. Lvov, Journal of Physical and Chemical Reference Data 35, 15 (2006)

# 6. Wasserstoff/Sauerstoff-Chemie

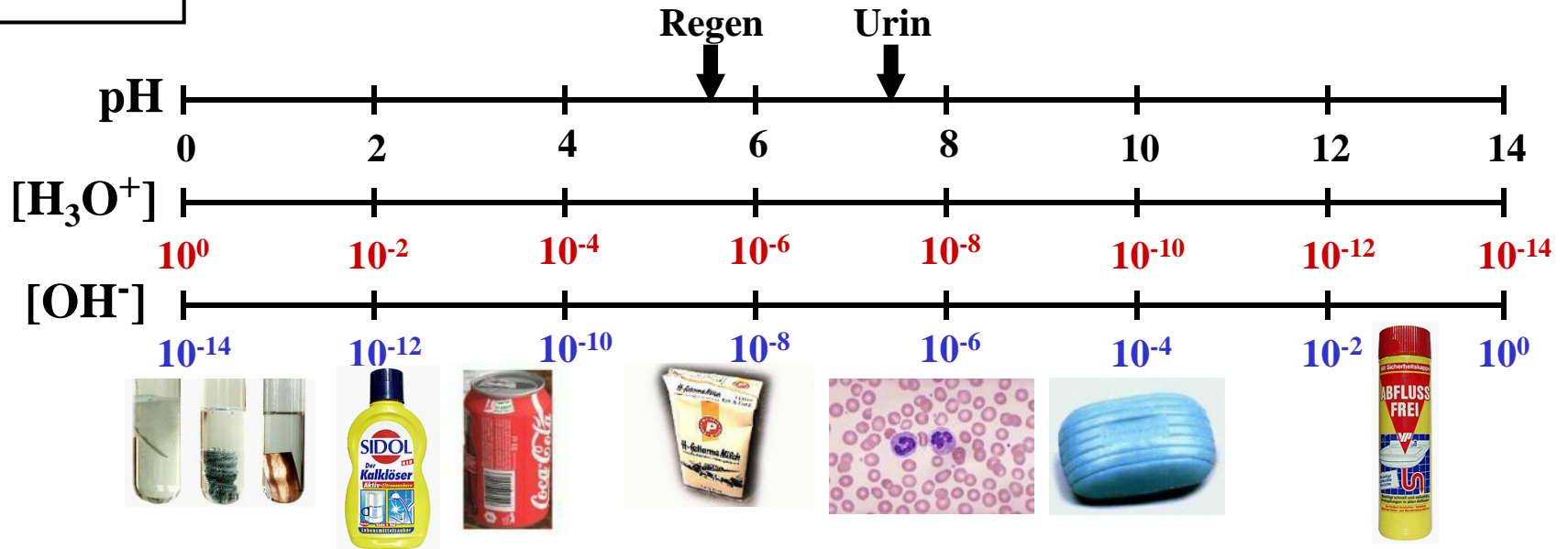
## Wasser - Der pH-Wert (lat.: potentia Hydrogenii)

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

negativer dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$$

negativer dekadischer Logarithmus der Hydroxidionenkonzentration



- In wässrigen Lösungen ist das Produkt der Konzentration der  $\text{H}_3\text{O}^+$ - und  $\text{OH}^-$ -Ionen stets konstant:  $\text{pH} + \text{pOH} = \text{pK}_W$
- Der pH-Wert kann leicht außerhalb der üblichen Skala liegen  $\text{pH} = -1 \Rightarrow [\text{H}^+] = 10 \text{ mol/l}$

# 6. Wasserstoff/Sauerstoff-Chemie

## Wasser - pH-Wert Berechnung von Säuren

Säurestärke	$c(\text{H}_3\text{O}^+)$	pH-Wert
Sehr stark $\text{pK}_s < -1,74$	$c(\text{H}_3\text{O}^+) = c_0(\text{HA}) + 10^{-7}$	$\text{pH} = -\log(c_0(\text{HA}) + 10^{-7})$
Stark $-1,74 < \text{pK}_s < 4,5$	$c(\text{H}_3\text{O}^+) = -\frac{K_s}{2} + \sqrt{\frac{K_s^2}{4} + K_s \cdot c_0(\text{HA})}$	$\text{pH} = -\log\left(-\frac{K_s}{2} + \sqrt{\frac{K_s^2}{4} + K_s \cdot c_0(\text{HA})}\right)$
Mittelstark $4,5 < \text{pK}_s < 9,5$	$c(\text{H}_3\text{O}^+) = \sqrt{K_s \cdot c_0(\text{HA})}$	$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_s - \log(c_0(\text{HA})))$
(Sehr) schwach $\text{pK}_s > 9,5$	$c(\text{H}_3\text{O}^+) = \sqrt{K_s \cdot c_0(\text{HA}) + K_w}$	$\text{pH} = -\frac{1}{2} \cdot \log(K_s \cdot c_0(\text{HA}) + K_w)$

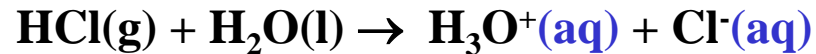
# 6. Wasserstoff/Sauerstoff-Chemie

**Wasser - Elektrolyte: Verbindungen, die sich unter Bildung frei beweglicher Ionen in Wasser lösen**

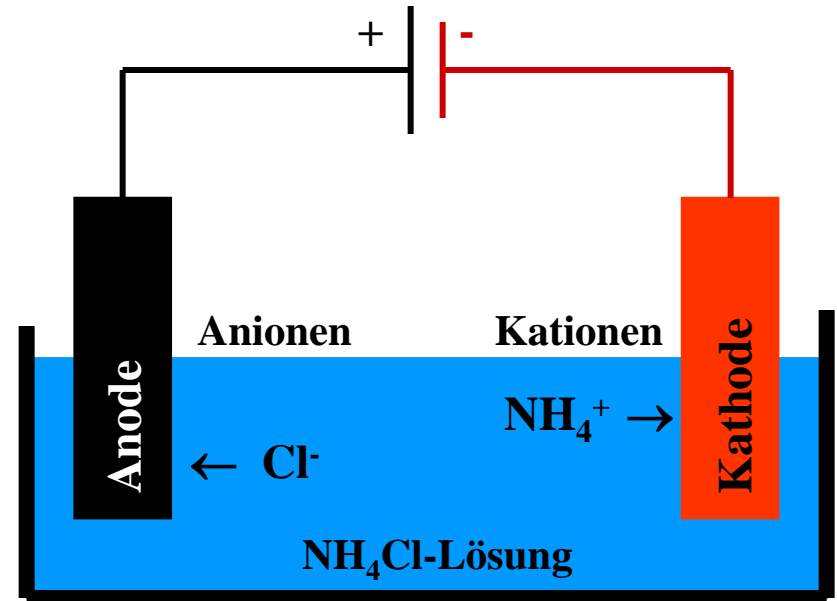
## 1. Ionische Verbindungen



## 2. Stark polare kovalente Verbindungen



- ⇒ **Bildung frei beweglicher Ionen**
- ⇒ **Erleichterter Stromtransport bzw. Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit**



**Dagegen werden Substanzen, wie Zucker oder Alkohol, deren wässrige Lösungen den Strom nicht leiten, als Nichtelektrolyte bezeichnet**

# 6. Wasserstoff/Sauerstoff-Chemie

## Wasser - Elektrolyte: Leitfähigkeit wässriger Lösungen diverser Verbindungen

$$\kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{1}{q} [\mu\text{S} / \text{cm}]$$

mit R = elektrischer Widerstand, q = Plattenabstand

Lösung	c [mol/l]	$\kappa$	Erläuterung
destilliertes Wasser	55,5	13	Autoprotolyse des H <sub>2</sub> O und gelöstes CO <sub>2</sub> $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$
NaCl-Lösung	0,1	10620	starker Elektrolyt
D-Glucose-Lösung	0,1	14	Nichtelektrolyt (Autoprotolyse des H <sub>2</sub> O + gelöstes CO <sub>2</sub> )
HCl	0,01	24300	starker Elektrolyt und hohe Ionenbeweglichkeit
CH <sub>3</sub> COOH	0,1	522	schwacher Elektrolyt

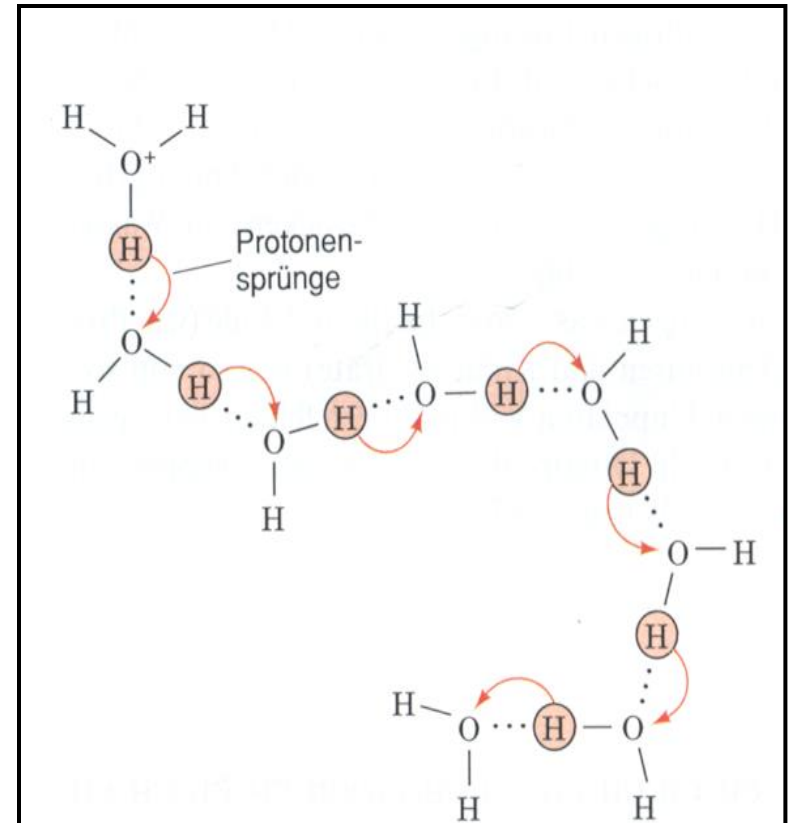
# 6. Wasserstoff/Sauerstoff-Chemie

## Wasser - Elektrolyte: Ionenbeweglichkeit in wässrigen Lösungen bei 298 K

<u>Ion</u>	<u>Beweglichkeit <math>\mu</math> [<math>10^{-5}</math> in <math>\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}</math>]</u>
$\text{H}_3\text{O}^+$	362,4
$\text{Li}^+$	40,1
$\text{Na}^+$	51,9
$\text{K}^+$	76,1
$\text{NH}_4^+$	76,0
$\text{Mg}^{2+}$	55,0
$\text{Ca}^{2+}$	61,6
$\text{OH}^-$	197,6
$\text{Cl}^-$	76,3
$\text{Br}^-$	78,3
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	40,9
$\text{SO}_4^{2-}$	79,8

Die große Protonenleitfähigkeit ist für viele biochemische Vorgänge von entscheidender Bedeutung  
 $\Rightarrow$  z.B. für transmembrane Protonenpumpen

## Protonensprungmechanismus für Hydroniumionen in wässr. Lösungen



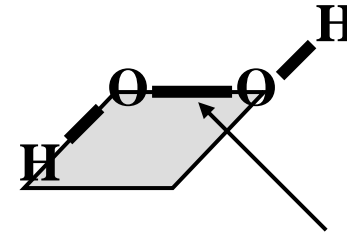


# 6. Wasserstoff/Sauerstoff-Chemie

**Wasserstoffperoxid  $\text{H}_2\text{O}_2$  ist eine leicht bläuliche Flüssigkeit hoher Viskosität**

## Struktur

Zwei OH-Einheiten, die in einem Winkel, dem Diederwinkel, von  $111^\circ$  zueinander stehen



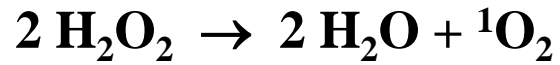
Relativ schwache O-O Bindung als „Sollbruchstelle“  $\rightarrow$  2 OH $\cdot$ -Radikale

## Reaktivität

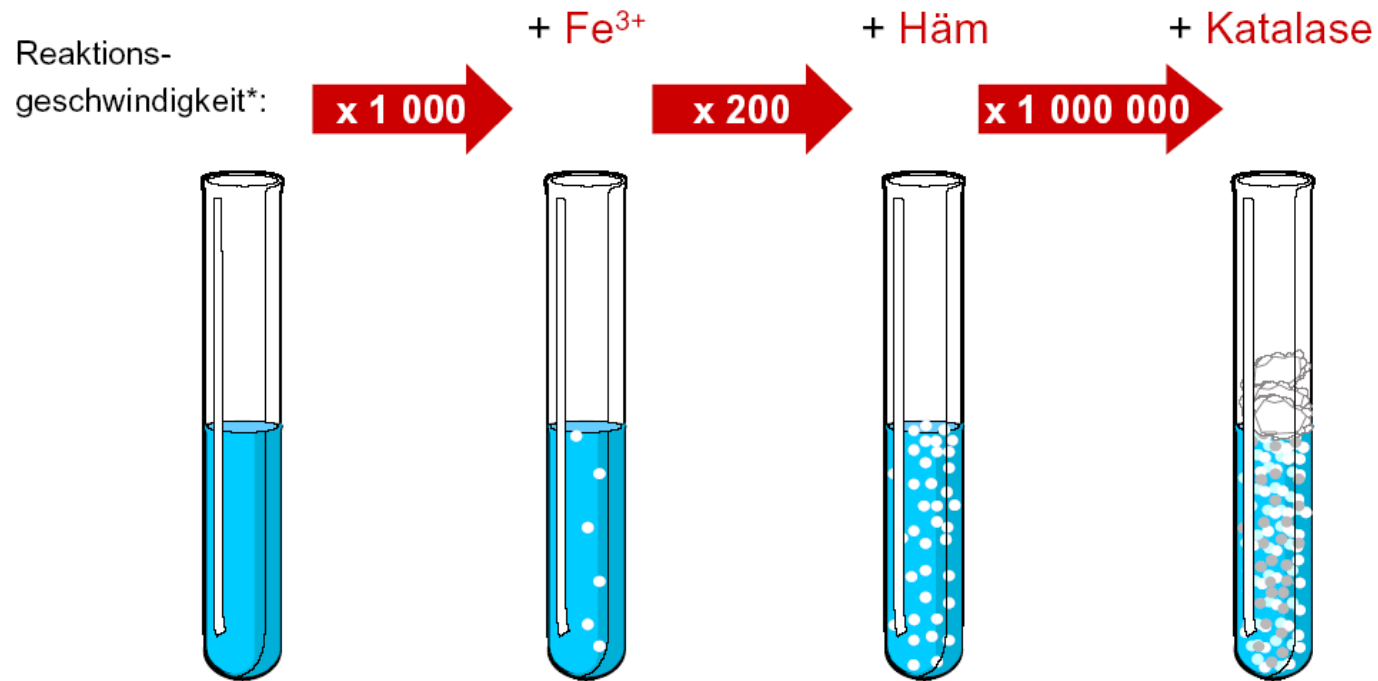
- $\text{H}_2\text{O}_2$  ist thermodynamisch instabil  
 $2 \text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta G_{\text{R}} = -117 \text{ kJ/mol}$
- Handelsüblichen Lösungen von 30 – 35%  $\text{H}_2\text{O}_2$  in  $\text{H}_2\text{O}$  werden häufig Stabilisatoren zugesetzt, um den Zerfall zu verlangsamen
- Der Zerfall wird durch Metalle, Staub, Blut, Licht, Metalloxide, etc. katalysiert
- Starkes Oxidationsmittel
- Das Peroxidanon  $\text{O}_2^{2-}$  ist eine sehr starke Base:  
 $\text{Na}_2\text{O}_2(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2 \text{NaOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$

# 6. Wasserstoff/Sauerstoff-Chemie

## Wasserstoffperoxid $\text{H}_2\text{O}_2$ - Zersetzung



Katalysatoren:  $\text{Mn}^{3+/4+}$ ,  $\text{Fe}^{2+/3+}$ ,  $\text{Cu}^{+/2+}$ , Häm, Katalase, .....



\*) relative Beschleunigung der Reaktion bei gleicher Katalysator-Konzentration

# 7. Chemische und mikrobiol. Verunreinigungen

## Suspendierte Feststoffe

### Sedimente

- **Erdreich**
- **Schichtsilikate (Talk, Tonminerale, Glimmer, Kaolin, ....)**
- **Andere unlösliche Mineralstoffe**

### Organische Feststoffe

- **Pflanzenreste**
- **Tierreste**
- **(Mikroorganismen)**
- **(Mikro)Plastik!**

# 7. Chemische und mikrobiol. Verunreinigungen

## Suspendierte Feststoffe: Mikroplastik und seine Morphologie

**Fasern**



**Pellets**



**Filme**



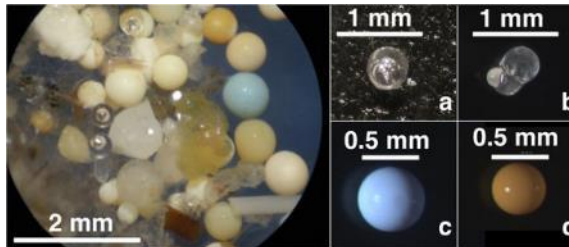
**Fragmente**



**Schaum**



**Mikroperlen**



**Primäres  
Mikroplastik**  
Plastikpartikel, die  
schon mikroskalig  
in die marine  
Umwelt gelangen

**Sekundäres  
Mikroplastik**  
Entsteht durch  
Abrieb aus größeren  
Plastikteilen, welche  
in die marine  
Umwelt gelangen

# 7. Chemische und mikrobiol. Verunreinigungen

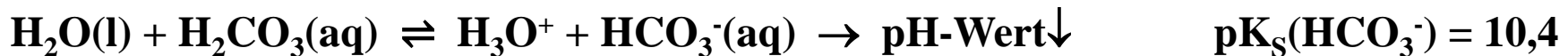
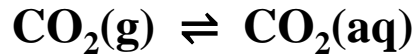
## Gelöste Ionen - Salze

Kenngröße	Leitungswasser (ST)	Standard Meerwasser
pH-Wert	7,45	7,60
Ca <sup>2+</sup>	85,7 mg/l	
Mg <sup>2+</sup>	5,83 mg/l	1,28 g/kg
Na <sup>+</sup>	20,3 mg/l	10,78 g/kg
K <sup>+</sup>	4,88 mg/l	
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	229 mg/l	
Cl <sup>-</sup>	29,4 mg/l	18,37 g/kg
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	62,9 mg/l	2,71 g/kg
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	15,9 mg/l	

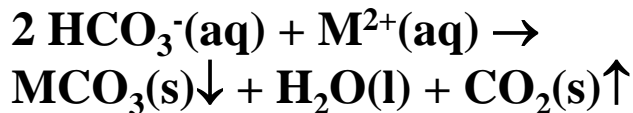
Quellen: a) F. J. Millero et. al., Deep Sea Research I 55 (2008) 50-72  
b) Stadtwerke Steinfurt, [www.swst.de](http://www.swst.de)

# 7. Chemische und mikrobiol. Verunreinigungen

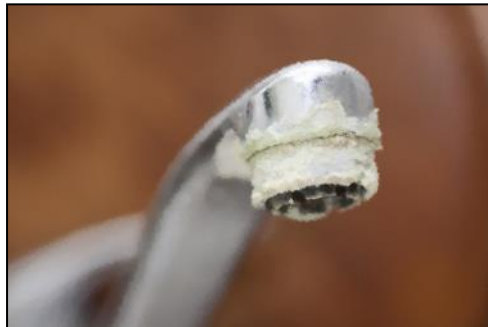
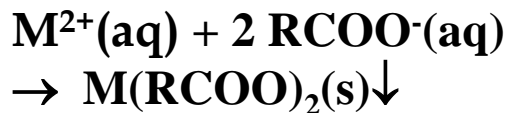
## Gelöste Ionen - Carbonat und Hydrogencarbonat "Wasserhärte DIN 38409"



Temperaturerhöhung (Kesselsteinbildung):



Bildung von Kalkseifen

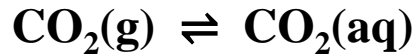


Härtebereich	°dH	Erdalkalimetall- ionen [mmol]	Beurteilung
1	0 - 7	0 - 1,25	weich
2	7 - 14	1,25 - 2,5	mittel
3	14 - 21	2,5 - 3,75	hart
4	> 21	>3,75	sehr hart

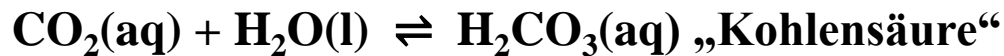


# 7. Chemische und mikrobiol. Verunreinigungen

## Gelöste Ionen - Carbonat und Hydrogencarbonat

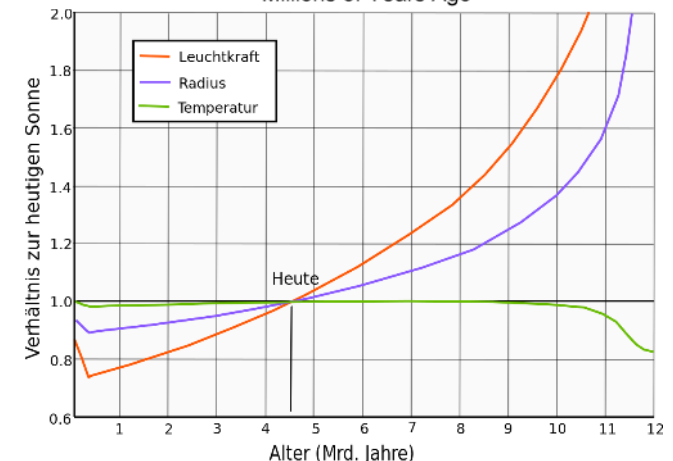
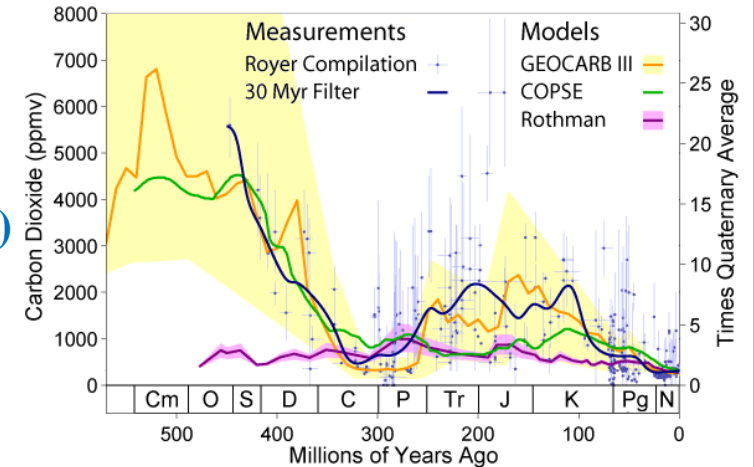


Henry-Konstante für  $\text{CO}_2$  bei  $10^\circ\text{C}$ :  $53,077 \text{ mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{bar})$



$\text{CO}_2(\text{g})$ [Vol.-%]	pH(Regenwasser)	Jahr/Epoche
0,0280 (280 ppm)	5,64	1750 (vorindustriell)
0,0317	5,62	1960
0,0339	5,60	1980
0,0370	5,58	2000
0,0400	5,57	2015
0,0425 (425 ppm)	5,55	2023
0,2	5,22	Jura
0,7	4,94	Kambrium
1,0	4,87	Präkambrium
2,0	4,72	
3,0	4,63	
5,0 (50.000 ppm)	4,52	Archaikum

Phanerozoic Carbon Dioxide

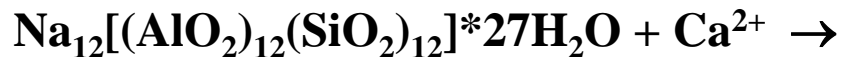


# 7. Chemische und mikrobiol. Verunreinigungen

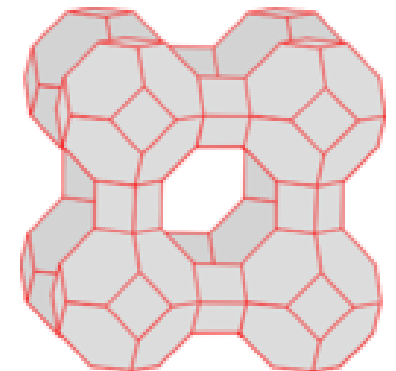
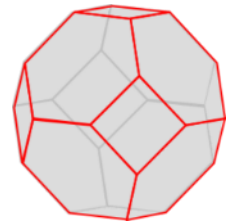
## Gelöste Ionen - $\text{Ca}^{2+}$

### Methoden der Wasserenthärtung

1. Fällung durch Aufkochen:  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3(\text{s})\downarrow + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{CO}_2(\text{g})\uparrow$
2. Fällung durch Sodazugabe:  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3\downarrow + 2 \text{NaHCO}_3$
3. Komplexierung durch Phosphate:  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} + \text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{CaP}_3\text{O}_{10}^{3-} + 5 \text{Na}^+$
4. Komplexierung durch EDTA:  $[\text{H}_2\text{EDTA}]^{2-} + \text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons [\text{Ca}(\text{EDTA})]^{2-} + 2 \text{H}^+$
5. Zugabe von Ionenaustauscher wie Zeolith A



**Nachteile der Ionenaustauscher: Bildung schwerabbaubarer Schlämme**

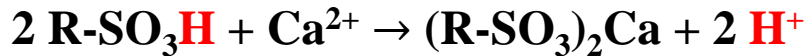


# 7. Chemische und mikrobiol. Verunreinigungen

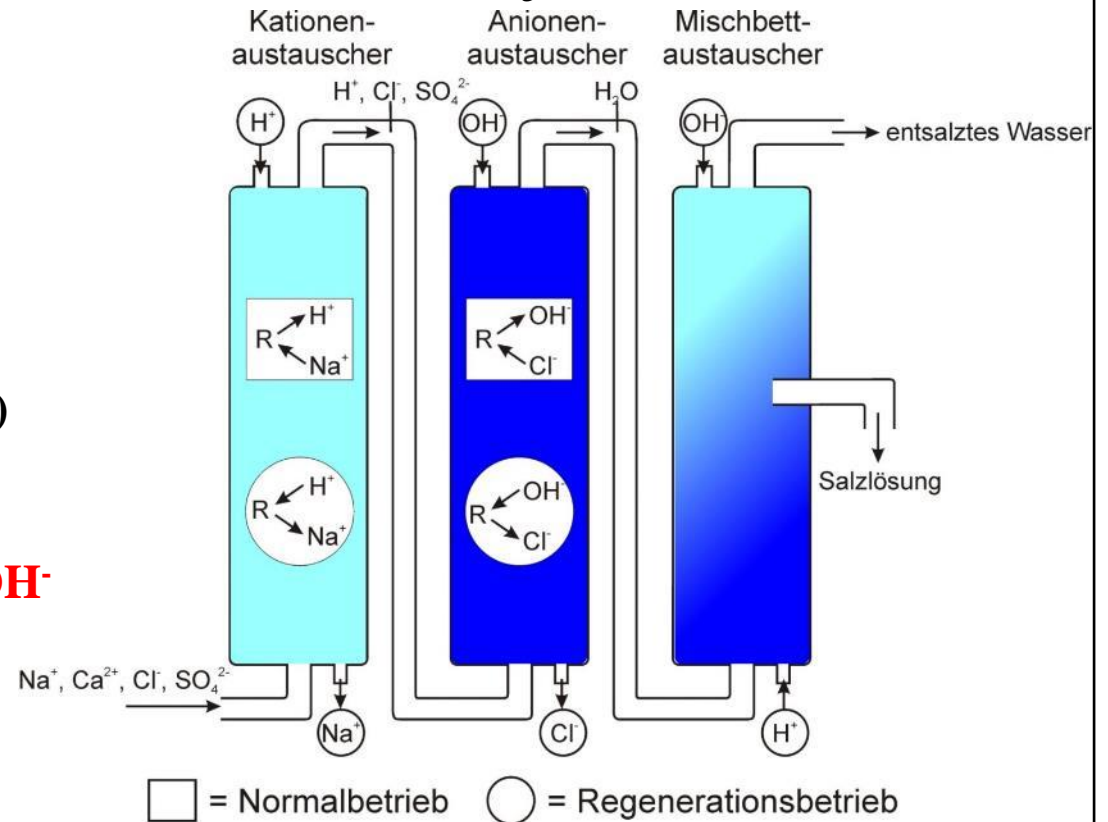
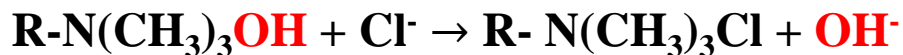
## Gelöste Ionen - $\text{Ca}^{2+}$

### Methoden der Wasserenthärtung

#### 6. Kationenaustauscher: Polymergerüst mit sauren Gruppen ( $-\text{SO}_3\text{H}$ , $-\text{COOH}$ )



Kopplung mit Anionenaustauscher mit basischen Gruppen ( $-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ) führt zur Entsalzung



Quelle: Pearson Studium 2008

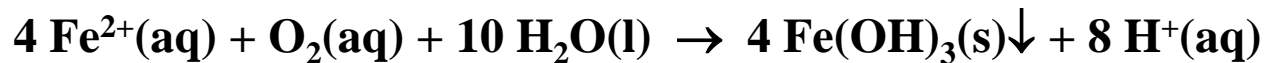
# 7. Chemische und mikrobiol. Verunreinigungen

## Gelöste Ionen - Farbige Kationen

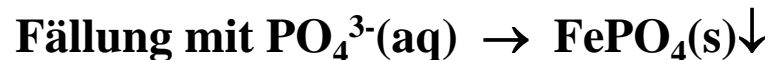
### Eisen im Grundwasser

**Fe<sup>2+</sup> unter anaeroben Bedingungen: hellgrün**

**Fe<sup>3+</sup> unter aeroben Bedingungen: gelb-rot-braun**



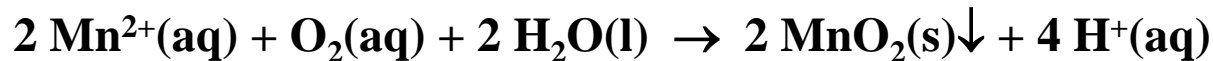
**Entfernung: Filtration bzw. Flokkulation**



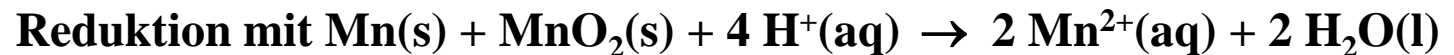
### Mangan im Grundwasser

**Mn<sup>2+</sup> unter anaeroben Bedingungen: hellrosa**

**Mn<sup>4+</sup> unter aeroben Bedingungen: braun**



**Entfernung: Filtration bzw. Flokkulation**



**Quelle: DVGW Arbeitsblatt W 223, 2005: Enteisung und Entmanganung**

# 7. Chemische und mikrobiol. Verunreinigungen

## Gelöste Ionen - Uranyl-Kationen $[O=U=O]^{2+}$

- Mineralische Phosphatdünger enthalten im Mittel zwischen 50 und 100 mg Uran pro kg Dünger [1] entsprechend 50 – 100 ppm
- Der Trinkwassergrenzwert beträgt 10  $\mu\text{g/l}$  [2] das entspricht einer Aufnahme von über 7 mg Uran pro Jahr (Erzgebirge, angenommene Wasseraufnahme: 2 l/Tag)
- Zwischen 1951 und 2011 wurden 14.000 t Uran auf deutschen Feldern ausgebracht [3]

Entfernung:      1. Reduktion zu  $U^{4+}$   
                     2. Fällung mit Phosphat als  $[U(HPO_4)_2] \downarrow$

### Quellen:

[1] Umweltbundesamt, Texte 37/2012

[2] Uranium in German Tap and Groundwater, in: The New Uranium Mining Boom, Springer 2011, S. 807-820

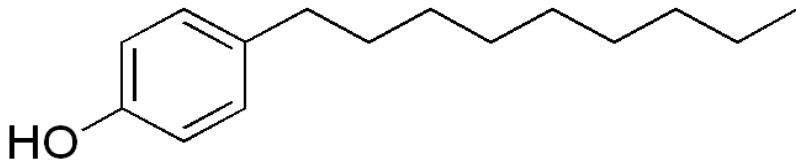
[3] Strahlentelex, Nr. 612-613 (2012) 3

# 7. Chemische und mikrobiol. Verunreinigungen

## Pharmazeutika, Diagnostika und persönliche Pflegeprodukte

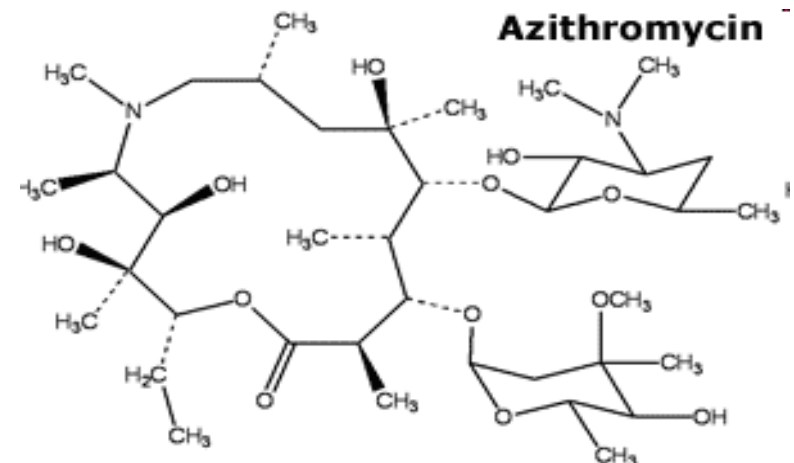
- **Menschliche Aktivität: Kosmetika, Rasiercremes, Seifen, UV-Schutzprodukte, ...**
- **Illegale Drogen**
- **Veterinärdrugs, insbesondere Antibiotika und Steroide**
- **Rückstände der pharmazeutischen Produktion → Industrieabwässer**
- **Abwässer aus Krankenhäusern, Kliniken, Arztpraxen usw. →  $Gd^{3+}$ -Belastung durch NMR-Verschiebungsreagenzien ( $Gd^{3+}$ -Komplexe), Kontrastmittel (Iodide)**

## Detergenzien



4-n-Nonylphenol

## Antibiotika



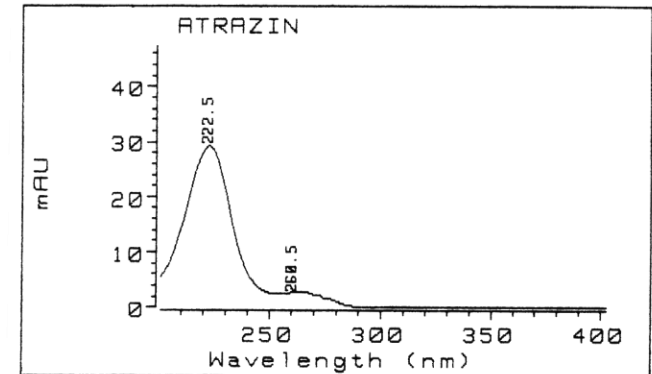


# 7. Chemische und mikrobiol. Verunreinigungen

## Pestizidrückstände – Abhängig von Nutzung und Degradationsmechanismen

### Einteilung

- **Avizide**            gegen Vögel
- **Bakterizide**     gegen Bakterien
- **Fungizide**        gegen Pilze
- **Herbizide**        gegen Unkräuter
- **Insektizide**      gegen Insekten
- **Molluskizide**    gegen Schnecken
- **Nematizide**     gegen Fadenwürmer
- **Rodentizide**    gegen Nager
- **Viruzide**         gegen Viren



**Nichthalogenierte Substanzen werden vollständig abgebaut**

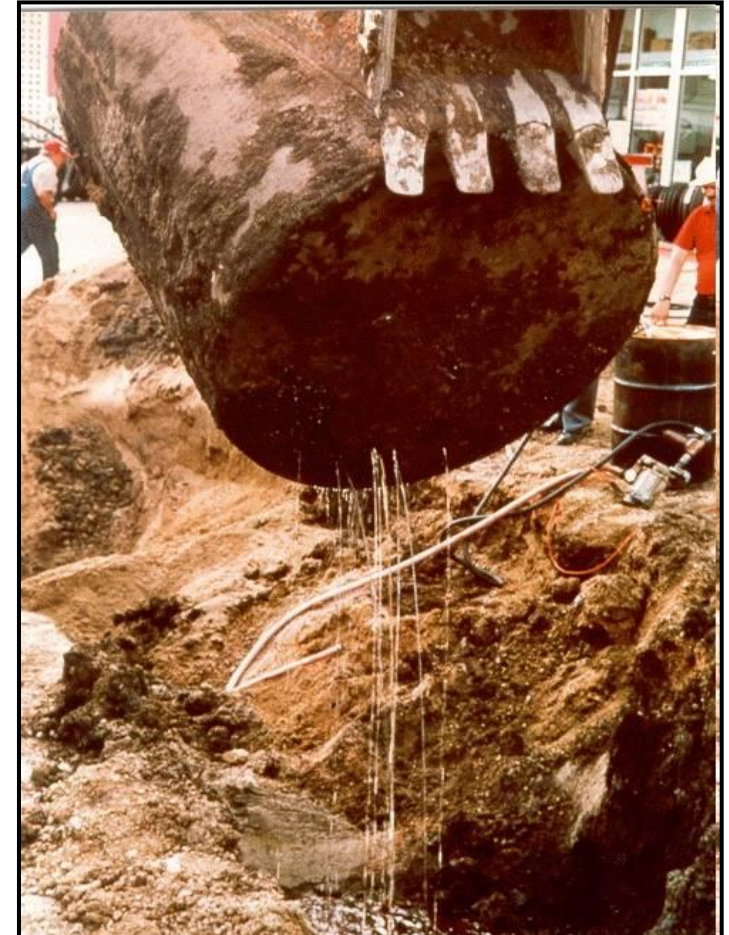
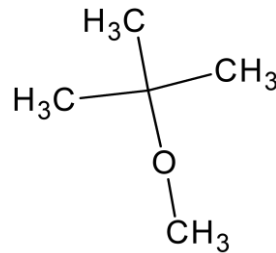
**Chlorierte Insektizide degradieren dagegen nur langsam, wie z.B. Aldrin, Atrazin, Chlordan, DDT, Dieldrin, Endrin, Heptachlor, Mirex**

**Mittlerweile werden häufig Organophosphor-Verbindungen eingesetzt.....**

# 7. Chemische und mikrobiol. Verunreinigungen

## Erdölprodukte und deren Rückstände

- BTEX – Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol
- MTBE – Methyl-tert.-butylether  
Sehr wasserlöslich
- Gebrauchte Motorenöle
- “Total Petroleum hydrocarbons” TPH  
Benzin  
Diesel  
Rohöl

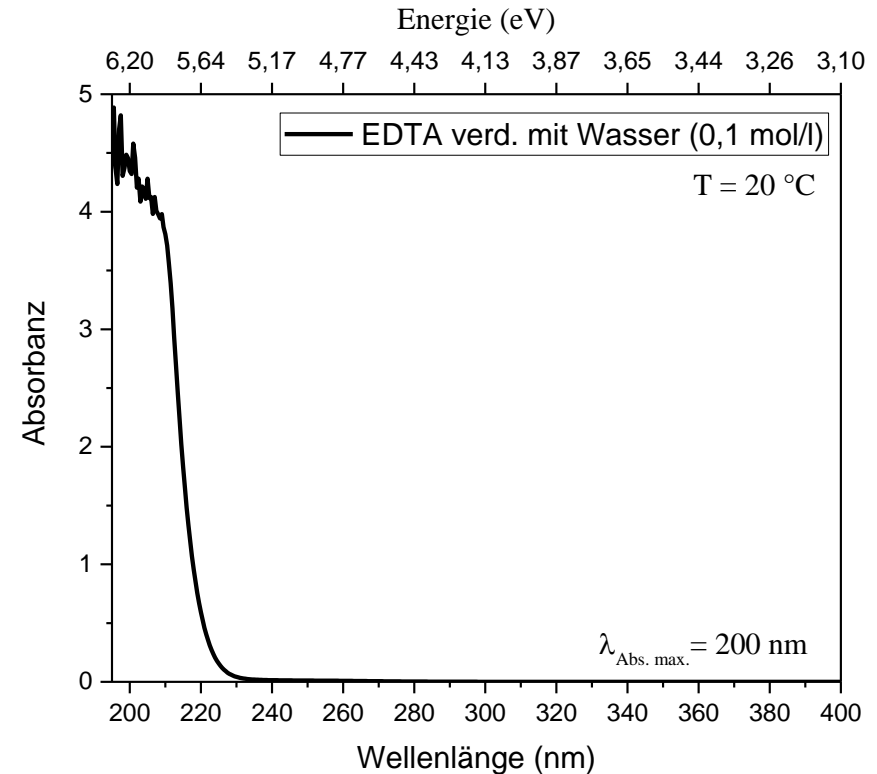


# 7. Chemische und mikrobiol. Verunreinigungen

## Weitere Mikroschadstoffe

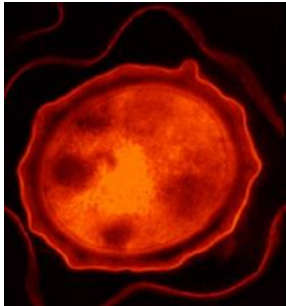
- Perfluorierte Tenside
- Flammschutzmittel
- Komplexbildner, z.B. EDTA
- Drogen
- Geruchsstoffe
- Frackingrückstände
- Altlasten, z.B. Sprengstoffe

→ Inzwischen werden bis zu 8.000 verschiedene Mikroschadstoffe erfasst

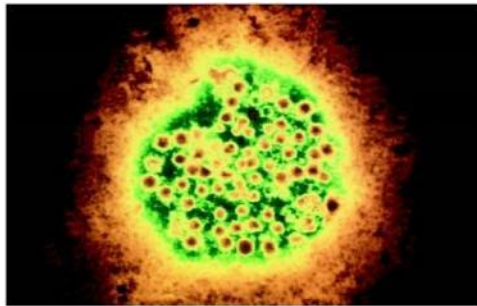


# 7. Chemische und mikrobiol. Verunreinigungen

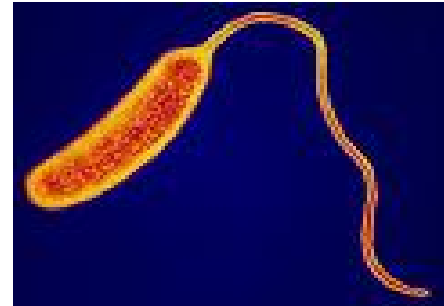
**Mikrobiologische Verunreinigungen sind eine Bedrohung für die öffentliche Gesundheit**



**Anthraxspore**



**Hepatitis A**



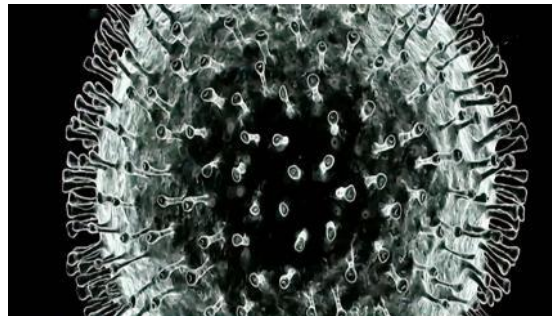
**Cholera**



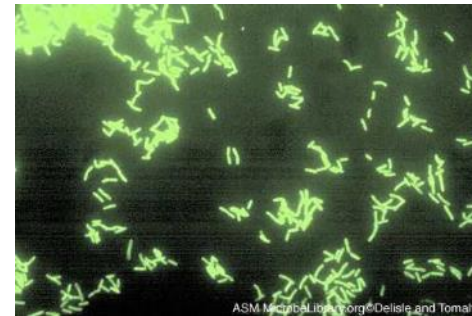
**Amöben**



**Cryptosporidium**



**Coronavirus**



**Legionella  
pneumophila**



**Giardia**



# 7. Chemische und mikrobiol. Verunreinigungen

## Geruch und Geschmack von Oberflächenwasser - Seen, Flüsse, Bäche usw.

### •Algen: Diatome, Blaugrünalgen, Flagellaten



### •Aktinomyceten: Filamentierte Bakterien

- Erdiger Geschmack
- Verbindungen: Geosmin und 2-Methylisoborneol
- Entfernung: Koagulation, Filtration, Oxidation



### •Desinfektionsnebenprodukte: Chlorverbindungen

- Durch Chlorierung natürlicher organischer Materie (NOM: Fulvin- und Huminsäuren)
- Verbindungen: Trihalomethan (THM:  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CHBrCl}_2$ ,  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CHBr}_3$ )
- Entfernung: Oxidation von NOM durch Ozon, UV-Bestrahlung, Adsorption mit Aktivkohle

# 7. Chemische und mikrobiol. Verunreinigungen

## Geruch und Geschmack von Oberflächenwasser - Meer

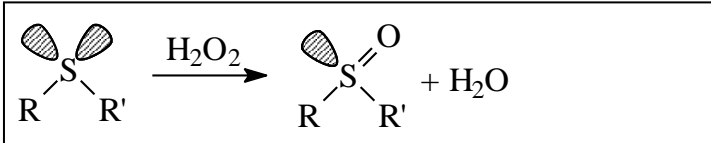
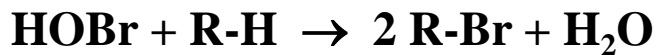
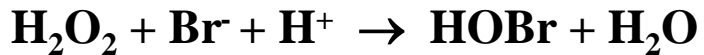
Aerosole: NaCl, MgCl<sub>2</sub>, Bromide, ....

### Organobromverbindungen und Sulfoxide

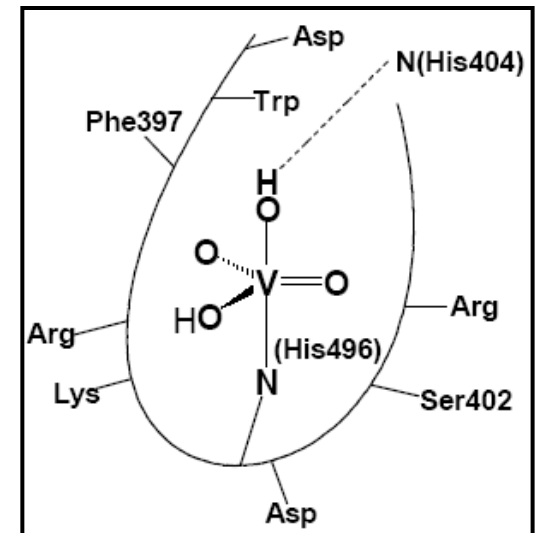
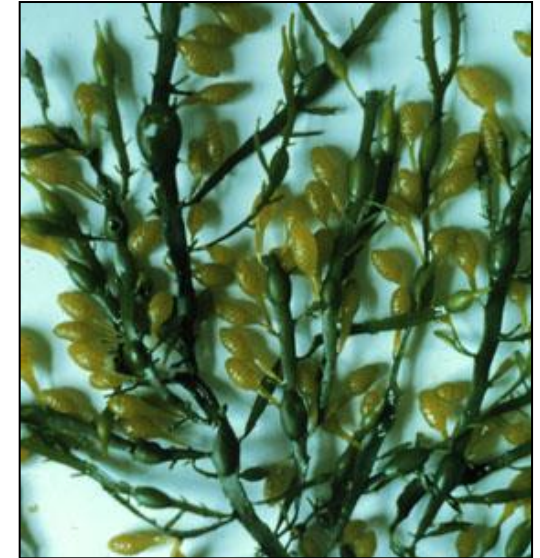
Bildung durch Haloperoxidasen,

z.B. im Knotentang (*Ascophyllum nodosum*):

Diese enthalten in ihrer aktiven Form Vanadium(V)-Ionen



→ Orientierung von Seevögeln  
um die Küste zu finden





# 7. Chemische und mikrobiol. Verunreinigungen

## Messgrößen zur Beurteilung der Wasserqualität - Ionen und gelöste Substanzen

- **Alkalität** Säure-Neutralisationskapazität
- **Azidität** Base-Neutralisationskapazität
- **Härte**  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{Mg}^{2+}$ -Salze
- **pH-Wert** Azidität
- **Gelöste org. Verbindungen** Huminsäuren
- **Salinität**  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$
- **Kationen**  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$
- **Anionen**  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$
- **Schwermetalle** Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, Sn, Pb, As, Sb, U, ...

# 8. Reinigungsmethoden - Eine Übersicht

## Chemische und physikalische Methoden

Ab-, Oberflächen-, Prozesswasserbehandlung

### Physikalische Methoden

- Erhitzen
- Destillation
- Sedimentation
- Filtration
- Membranfiltration
- Adsorption (Aktivkohle)
- "Biologisch"
- Photovoltaisch
- Flokkulation
- Koagulation

### Chemische Methoden

#### Nicht-grüne Chemie

- Chlorierung ( $\text{Cl}_2$ )
- Chlordioxidzugabe ( $\text{ClO}_2$ )

#### Grüne Chemie

Katalytische Oxidation mit Fe-TAML/ $\text{H}_2\text{O}_2$

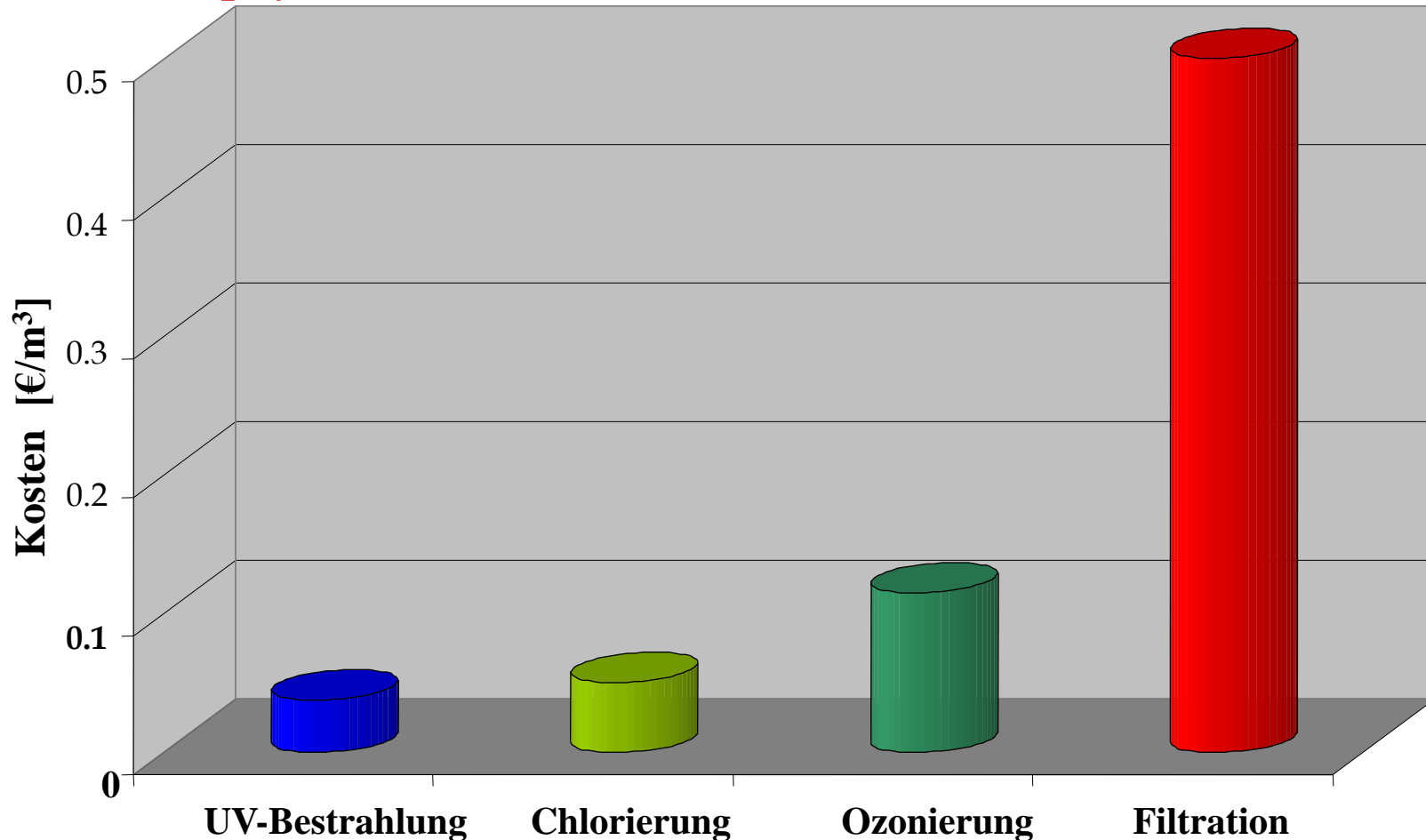
#### Advanced oxidation processes

- Fenton-Oxidation
- Heterogene Photokatalyse
- Elektrolyse
- Sonolyse
- Singulett-Sauerstoff
- $\text{O}_3$
- $\text{H}_2\text{O}_2$
- UV

TAML = Tetraamidomakrozyklischer Ligand

# 8. Reinigungsmethoden - Eine Übersicht

## Chemische und physikalische Methoden



Quelle: "Desinfektion von biologisch gereinigtem Abwasser", Merkblatt ATV-M 205, Deutsche Gesellschaft für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V. (1998)

# 8. Reinigungsmethoden - Eine Übersicht

## **(Vakuum) UV-Bestrahlung - Vorteile**

- **Direkte Methode: effektiv, ökonomisch, selektiv**
- **Einfache Installation**
- **Nebeneffekt: Inaktivierung von Mikroorganismen, wie z. B. Cryptosporidium Parvum oocysts, Giardia Muris usw.**
- **Sichere und einfache Handhabung**
- **Kein Einsatz schädlicher Chemikalien**
- **Minimale Bildung von Nebenprodukten**
- **Kein Einfluss auf den Geruch und/oder Geschmack von Wasser bzw. Luft**
- **Keine Konzentration oder Akkumulation von Viren, Bakterien, Sporen, Pilze, ...**

# 8. Reinigungsmethoden - Eine Übersicht

## Desinfektionsmethoden – Anwendung und Begriffe

Desinfektion erfolgt immer am Ende der Wasseraufbereitungskette:

- Koagulation
- Flockulation
- Sedimentation
- Filtration
- Desinfektion

### Einige Begriffe

- **Sterilisation:** Vollständige Eliminierung von Mikroorganismen
- **Desinfektion:** Reduktion der Keimzahl z.B. um den Faktor 10000 (→ log<sub>4</sub> Red.)
- **Bakterizid:** Substanz, welche die Keimzahl reduziert, z.B. Chlor
- **Bakteriostatikum:** Substanz, welche die Keimvermehrung stoppt, z.B. Kupfer
- **Planktonisch:** Einzeln vorliegende Mikroorganismen
- **Intrazellulär:** Mikroorganismen in einer Zelle, z.B. in einer Amöbe

# 8. Reinigungsmethoden - Eine Übersicht

## Desinfektionsmethoden

- **Thermische Behandlung (Sieden, Destillation)**
  - **Im Haushalt und in Notfallsituationen (Outdoor-Aktivitäten)**
- **Chlorierung →  $\text{Cl}_2(\text{g})$ ,  $\text{NaOCl}(\text{l})$  oder  $\text{Ca}(\text{OCl})_2(\text{s})$**
- **Monochloraminzugabe →  $\text{NH}_2\text{Cl}$**
- **Ozonierung →  $\text{O}_3$**
- **Chlordioxidzugabe →  $\text{ClO}_2$**
- **UV-Bestrahlung**
  - **Solarstrahlung**
  - **Hg-Strahler**
  - **Excimerstrahler**
  - **LED, Laserdioden**
- **Iodzugabe**
  - **Nur kurzzeitig**
  - **Langfristig gesundheitsschädlich**



# 9. Physikalische Methoden der Wasseraufbereitung

## Filtrationsmethoden

Ziel: Elimination von suspendierten Substanzen:  $d_{50} > 100 \text{ nm}$ , Kolloide  $d_{50} < 100 \text{ nm}$

Bedeutung: Zentrales Element jeder Trinkwasseraufbereitungsanlage (Meist drei Stufen)

Filtrationsarten:

Schnellfiltration

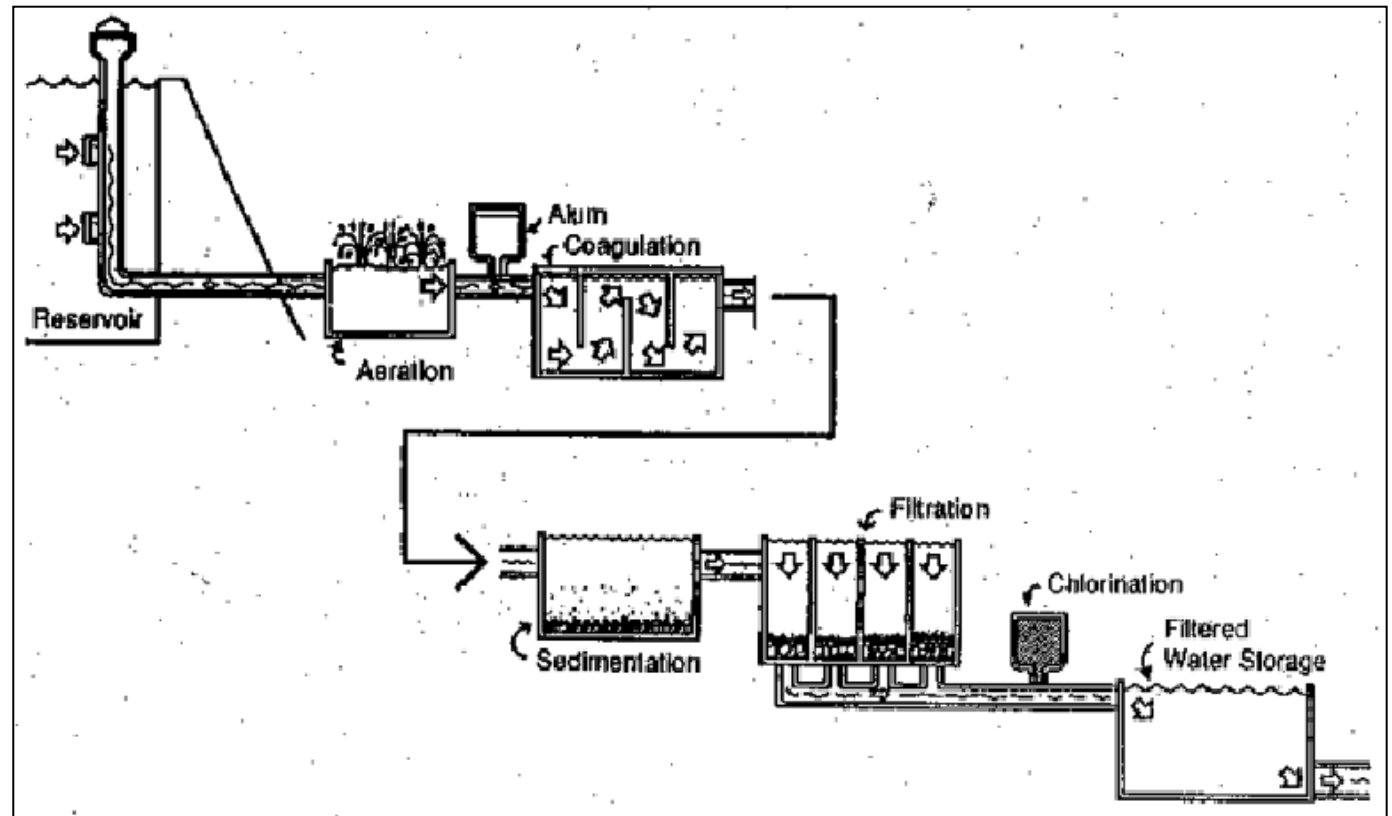
Langsamsandfiltration

Schwerkraftfiltration

Druckfiltration

Einschichtenfiltration

Mehrschichtenfiltration

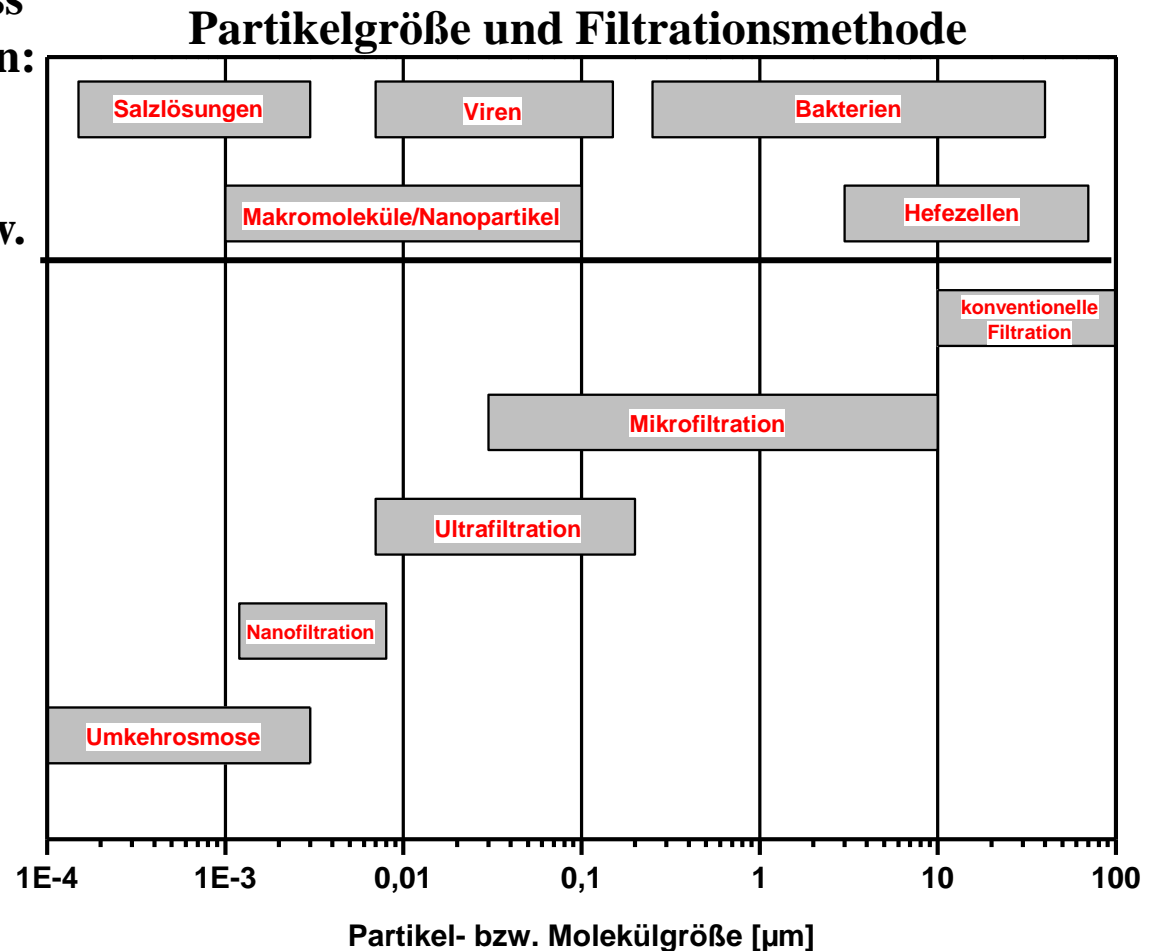


# 9. Physikalische Methoden der Wasseraufbereitung

## Filtrationsmethoden

Größen, welche den Filtrationsprozess und seine Geschwindigkeit bestimmen:

- Partikelgröße
- Druck
- Korngröße des Filtermaterials bzw. der -materialien
- Höhe der Filterschicht oder der Schichten
- Chemische Vorbehandlung der zu filternden Feststoffe



# 9. Physikalische Methoden der Wasseraufbereitung

## Filtrationsmethoden

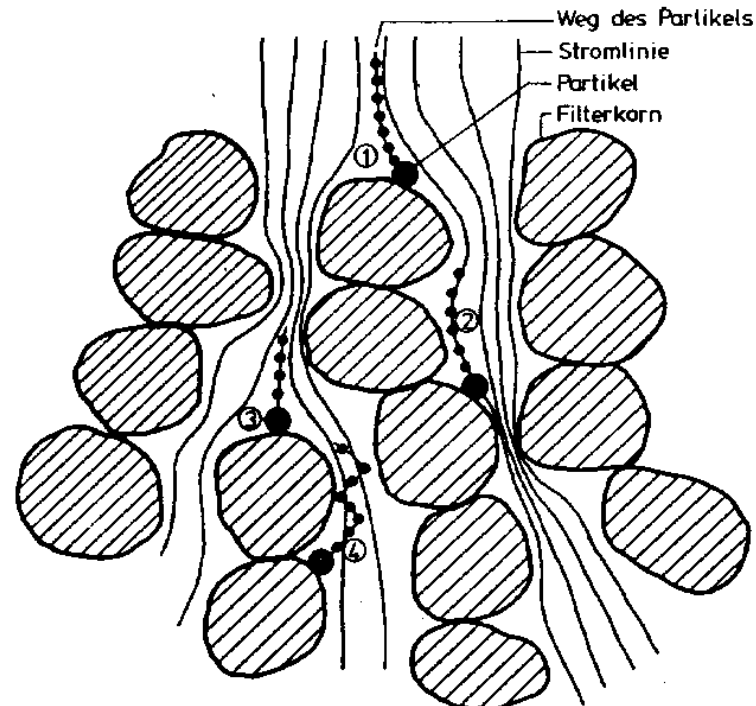
**Physikalisches Filtrationsprinzip:**  
**Strömungswiderstand**  
**Adsorption und Desorption**

### Filteraufbau:

- **Kornart:** Sand, Aktivkohle
- **Korngröße**
- **Filterbetthöhe**
- **Überstauhöhe**

### Parameter zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit:

- **Überstauhöhe**
- **Filtergröße:** Oberfläche, Volumen
- **Filtergeschwindigkeit**
- **Laufzeit des Filters:** Zeit bis zum Durchbruch
- **Wassereigenschaften:** Viskosität, Dichte



- ① Einfangen infolge Verzweigung
- ② Einfangen infolge Verengung
- ③ Sedimentation oder Massenträgheit
- ④ Brown'sche Diffusion (Molekularbewegung)

# 10. Chemische Methoden der Wasseraufbereitung

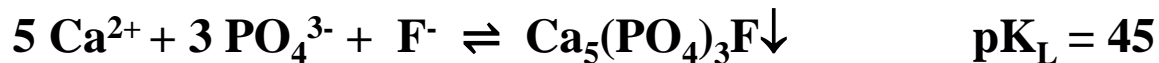
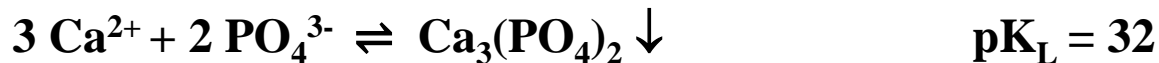
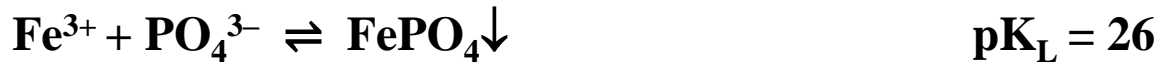
## Phosphatreduktion $\text{PO}_4^{3-}$

Methode: Zugabe von Fällungs- oder Flockungsmitteln ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ )

$\text{Fe}^{3+}$  als  $\text{FeCl}_3$  oder  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

$\text{Al}^{3+}$  als  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

$\text{Ca}^{2+}$  als  $\text{CaCl}_2$



Nach der Abtrennung werden die Fällungsprodukte einer weiteren Verwendung zugeführt!

# 10. Chemische Methoden der Wasseraufbereitung

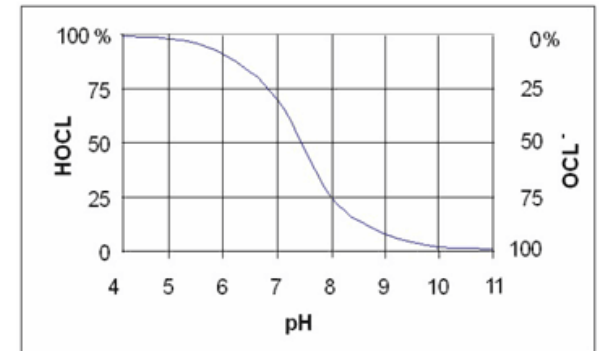
## Chlorierung $\text{Cl}_2$

**Historisches: Erste Anwendung London, GB im Jahr 1905**

**Max. empfohlene  $\text{Cl}_2$ -Konzentration:  $< 5 \text{ mg/l}$  (USA, EPA)  
 $< 1,2 \text{ mg/l}$  (D, DIN EN937)**

**Ausgangsstoffe für die Chlorierung:**

- $\text{Cl}_2$  (Gas)
- $\text{NaOCl}$  (Flüssigkeit)
- $\text{Ca(OCl)}_2$  (Feststoff)
- $\text{NaCl}$  (gelöst): Elektrochlorierung  $2 \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$

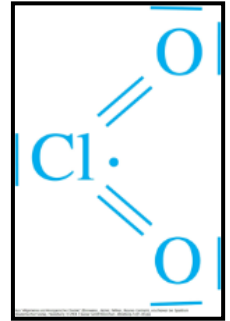


**In alkalischer Lsg.:  $\text{Cl}_2 + 2 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{OCl}^- + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$  Disproportionierung**

- $\text{OCl}^-$  (Hypochlorid) ist ein starkes Oxidationsmittel
- $\text{OCl}^- + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{HO}^- + \text{NH}_2\text{Cl}$  (Chloramin → Schwimmbadgeruch!)

# 10. Chemische Methoden der Wasseraufbereitung

## Chlordioxidzugabe $\text{Cl}^{\text{IV}}\text{O}_2$



**Historisches:** Erste Anwendung in Niagara Fall, NY, USA im Jahr 1944

**Physikalisches:** Schmelzpunkt:  $-59\text{ }^\circ\text{C}$

Siedepunkt:  $11\text{ }^\circ\text{C}$

Dichte:  $2.4\text{ g/cm}^3$

**Max. empfohlene  $\text{ClO}_2$ -Konzentration:**  $< 0,5\text{ mg/l}$  (USA, EPA)

$< 0,4\text{ mg/l}$  (D)

**Darstellung (meist zentral aus festen Chemikalien, d.h. Chlorite und Chlorate)**

- $2\text{ NaClO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{ ClO}_2 + 2\text{ NaHSO}_4$
- $2\text{ NaClO}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{ ClO}_2 + 2\text{ NaCl}$

**Eigenschaften**

- In alkalischer Lösung:  $2\text{ ClO}_2 + 2\text{ OH}^- \rightleftharpoons \text{ClO}_2^- + \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$  Disproportionierung
- Thermischer Zerfall:  $2\text{ ClO}_2 \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{ O}_2$



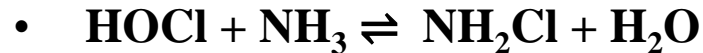
# 10. Chemische Methoden der Wasseraufbereitung

## Chloraminzugabe $\text{NH}_2\text{Cl}$

**Historisches: Erste Anwendung in Ottawa, Kanada und Denver, CO, USA im Jahr 1917**

**Empfohlene  $\text{NH}_2\text{Cl}$ -Konzentration: Einige mg/l (USA, EPA)**

**Darstellung (meist aus Hypochlorit und Ammoniumchlorid)**



**Eigenschaften**

- Nur zwischen pH 7 und 9 stabil
- Moderates Oxidationspotential

# 10. Chemische Methoden der Wasseraufbereitung

## Ozonierung O<sub>3</sub>

**Historisches: Erste Anwendung in Oudshoon, USA im Jahr 1893**

### Darstellung

- 1. Siemenscher Ozonisorator (1857)**
- 2. Hg-Entladungslampen**
- 3. Stille Entladungen in trockener Luft (Ozon-Generatoren)**

### Anwendungen

- Advanced Oxidation Processes (AOP): Kombination aus UV-C mit O<sub>3</sub>**
- Geruchsentfernung (Altkleider)**
- Entkeimung**
- Ozonolyse**

**Max. empfohlene O<sub>3</sub>-Konzentration: < 10 mg/l**

# 11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

## Einteilung der UV-Strahlung

VUV	UV-C	UV-B	UV-A
100 nm	200 nm	280 nm	315/320 nm
12,5 – 6,9 eV	6,2 – 4,5 eV	4,5 – 3,9 eV	3,9 – 3,1 eV
<p>Spaltung von H<sub>2</sub>O und O<sub>2</sub> in Radikale</p> <p>Ozonbildung</p> <p>Spaltung von C-C, C-H, C-O Bindungen</p>	<p>Anregung von C=C Bindungen</p> <p>Anregung der Nukleobasen</p> <p>Spaltung von O<sub>3</sub>, ClO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></p>	<p>Vitamin D Bildung</p> <p>Transkription von Reparaturenzymen</p> <p>Bildung von Melanosomen in der Haut</p>	<p>Photokatalytische Reaktionen</p> <p>Oxidation von Melanin in der Haut</p> <p>Zersetzung organischer Pigmente</p> <p>Aktivierung photokatalytischer Pigmente</p>
<p>Wasserreinigung</p> <p>Photochemie</p>	<p>Desinfektion von Luft, H<sub>2</sub>O und Oberflächen</p> <p>Photochemie</p>	<p>Behandlung von Hautkrankheiten (Psoriasis)</p> <p>Bräunung</p> <p>Photochemie</p>	<p>Wasser- und Luftreinigung mittels TiO<sub>2</sub> Photokatalysator</p> <p>Bräunung</p> <p>Photochemie</p>

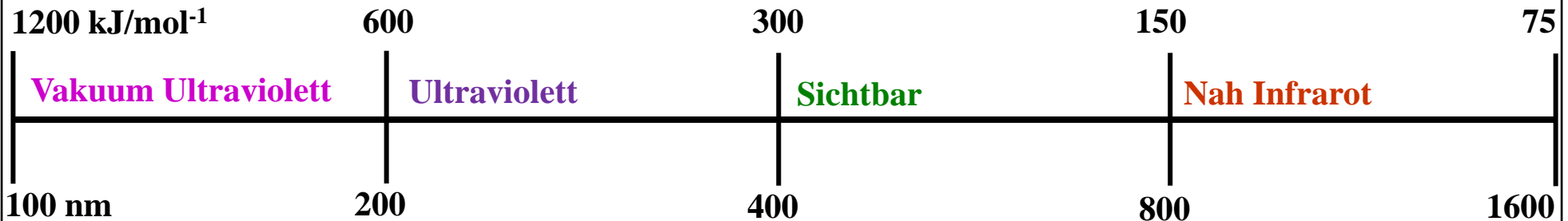
# 11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

## Chemische Bindung und Photonenenergie

Energie von chemischen Bindungen  
~ 10 – 1100 kJ/mol

Energie von optischer Strahlung  
 $E = N_A hc/\lambda = 119226/\lambda$  [kJmol<sup>-1</sup>]

<b>E-E</b>	100 – 500 kJ/mol	<b>F-F</b>	159 kJ/mol
		<b>C-C</b>	348 kJ/mol
<b>E=E</b>	400 – 700 kJ/mol	<b>O=O</b>	498 kJ/mol
		<b>C=C</b>	648 kJ/mol
<b>E≡E</b>	800 – 1100 kJ/mol	<b>N≡N</b>	946 kJ/mol
		<b>C≡C</b>	839 kJ/mol
<b>H-Brücken</b>	10 - 160 kJ/mol	<b>H...F</b>	> <b>H...O</b> > <b>H...N</b>
<b>Van-der-Waals</b>	0,5 - 5 kJ/mol		

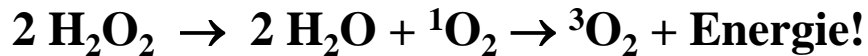
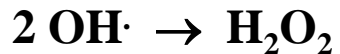


(V)UV - VIS Strahlung kann also chemische Bindungen spalten

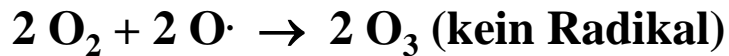
# 11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

## UV-Strahlung – Wirkung auf Wasser und Luftkomponenten

### 1. Photochemische Spaltung von Wasser



### 2. Ozonbildung



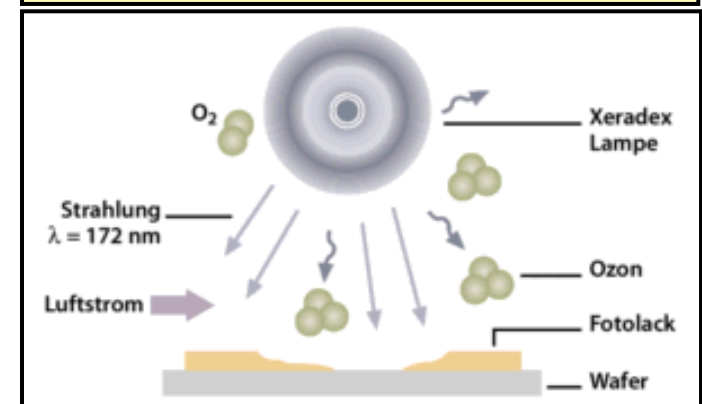
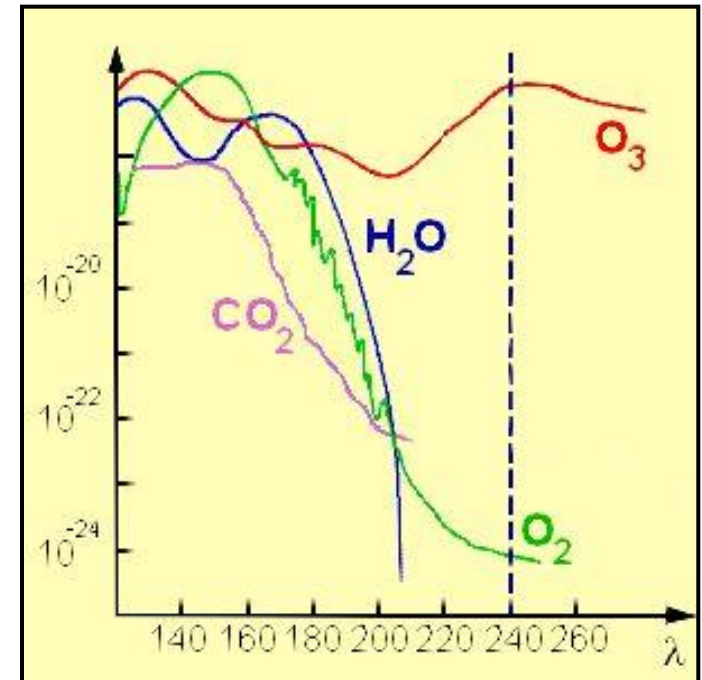
### 3. Photochemische Spaltung von Ozon



### 4. Photochemische Spaltung von Kohlendioxid



### 5. Photochemische Spaltung von Stickstoff



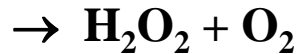
# 11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

## UV-Strahlung – Wirkung auf $\text{H}_2\text{O}_2$ und $\text{O}_3$

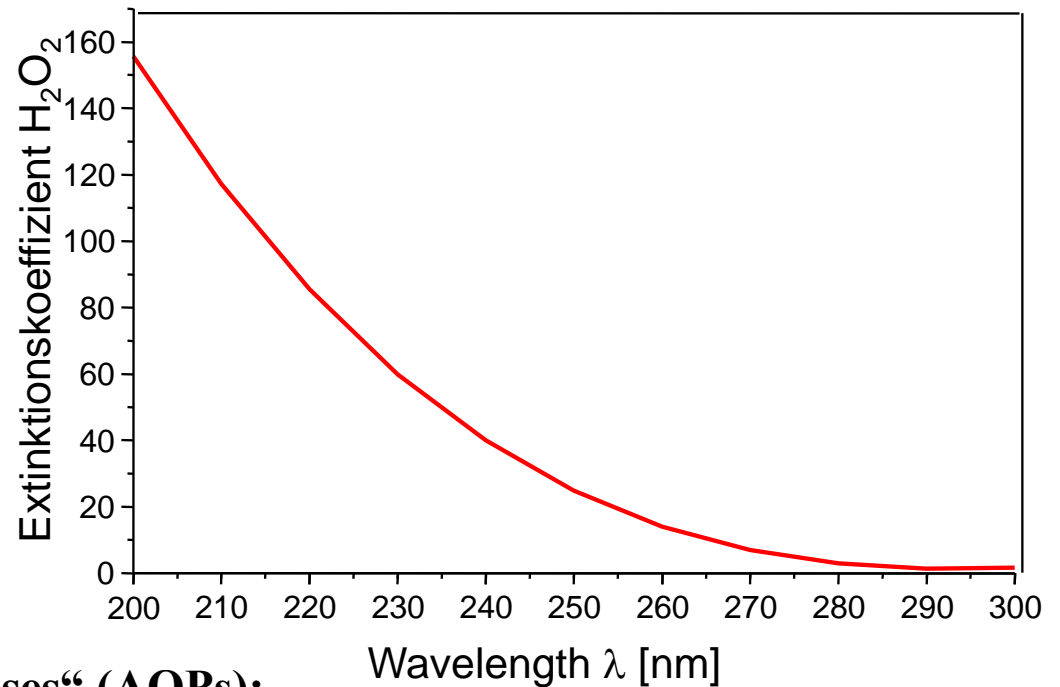
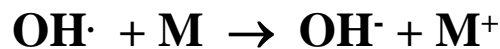
### 1. Spaltung von $\text{H}_2\text{O}_2$ in OH Radikale ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ Prozess)



### 2. Konversion von Ozon in $\text{H}_2\text{O}_2$



Die Bildung von  $\text{OH}\cdot$  Radikalen ist der Schlüssel zu „Advanced Oxidation Processes“ (AOPs):





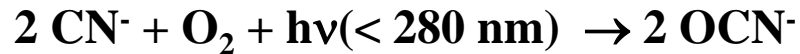
# 11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

## UV-Strahlung - Wirkung auf weitere anorganische Moleküle

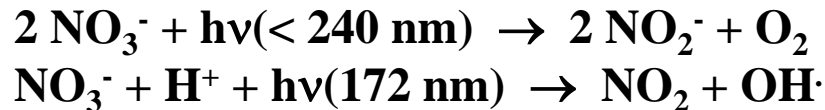
- Spaltung von HCOOH



- Abbau von  $\text{CN}^-$



- Spaltung von  $\text{NO}_3^-$



- Spaltung von  $\text{NO}_2^-$



- Spaltung von Aziden



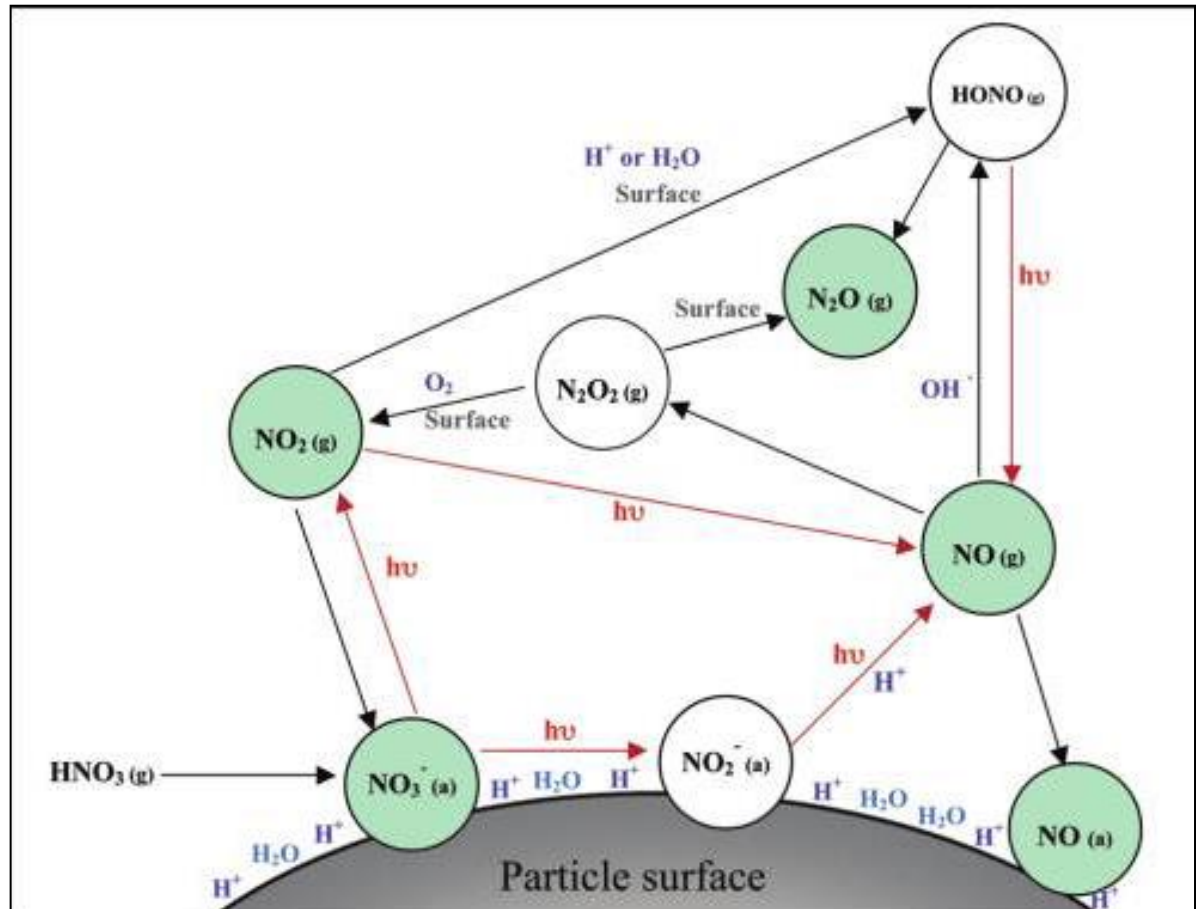
# 11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

## UV-Strahlung - Wirkung auf anorganische Moleküle

Komplexes chemisches Gleichgewicht zwischen diversen  $\text{NO}_x$ - und  $\text{NO}_x^-$ -Spezies

Bsp.:  $\text{NO}_2^- + 2 \text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{NO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$  bei 365 nm

Nebenprodukt:  $\text{N}_2\text{O}$  (klimaaktives Spurengas)



# 11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

## UV-Strahlung - Wirkung auf organische Moleküle

- Spaltung von Organoazidverbindungen



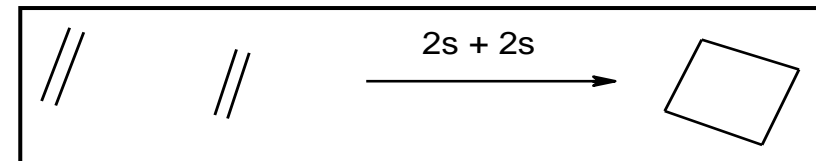
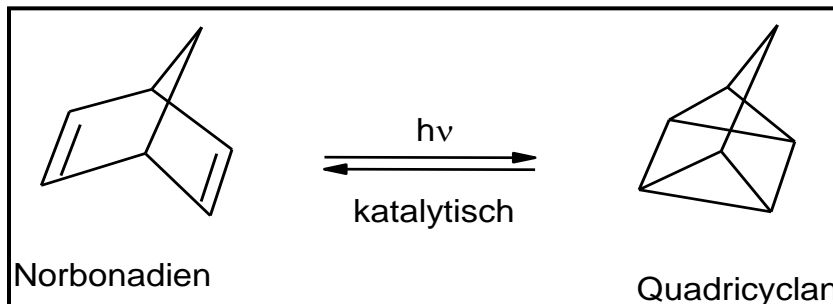
- Spaltung von Diazoverbindungen



- Spaltung von Peroxiden



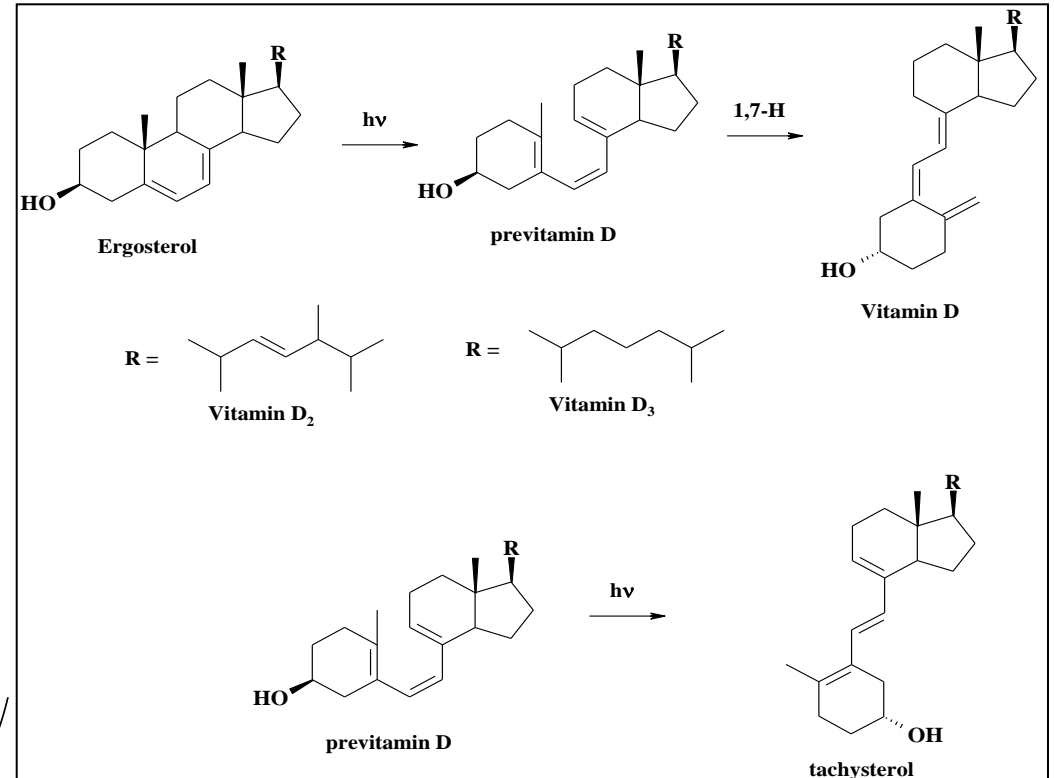
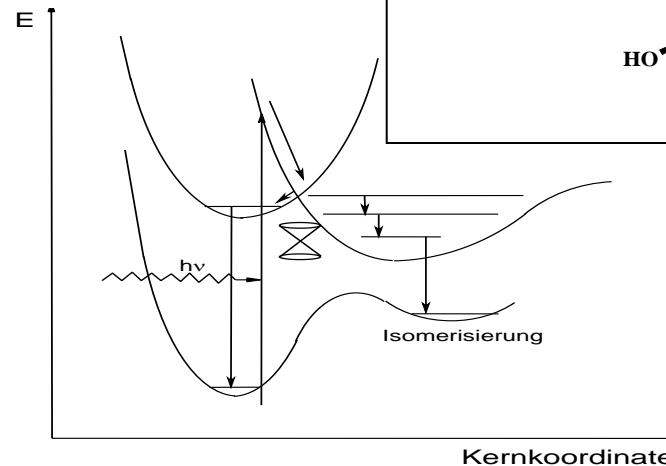
- [2+2] Cycloaddition gemäß Regeln nach Woodward-Hoffman für elektrozyklische Reakt.



# 11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

## UV-Strahlung - Wirkung auf organische Moleküle

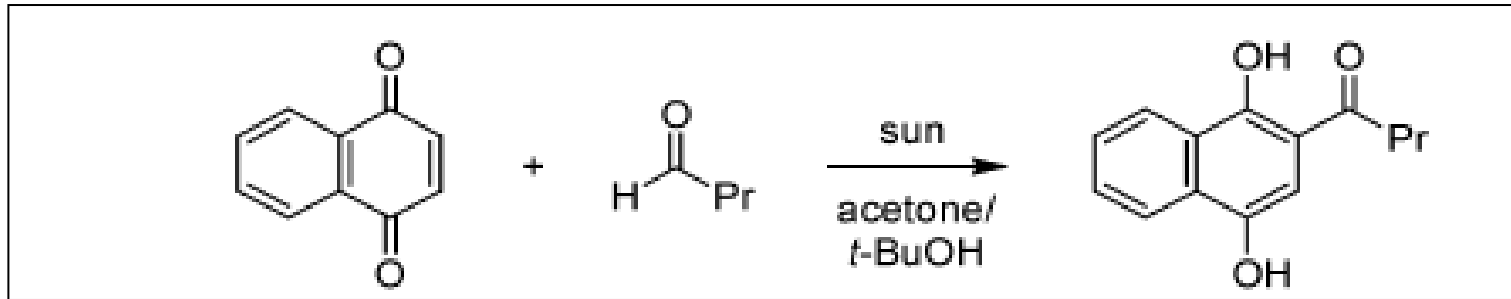
- **Photoisomerisation:**  
**Praecalciferol +  $h\nu(282\text{ nm})$**   
**→ Calciferol (Vitamin D<sub>3</sub>)**
- **Photodegradation (Bleiche):**  
**Reaktion mit  $^1\text{O}_2$  (Singlett-Sauerstoff)**  
**→ Addition an Doppelbindungen**



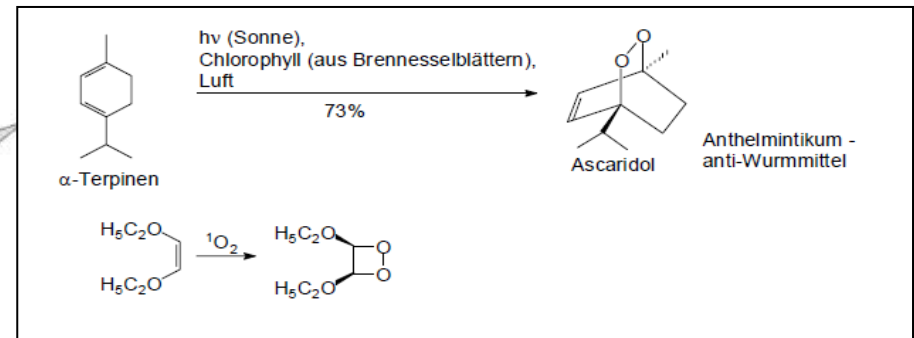
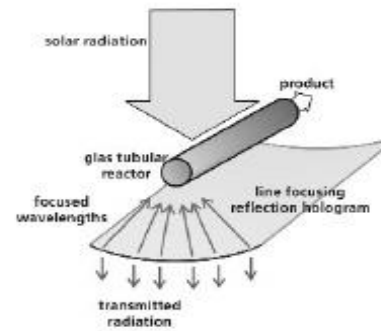
# 11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

## UV-Strahlung - Wirkung auf organische Moleküle

- Photoinduzierte Acylierung aromatischer Verbindungen

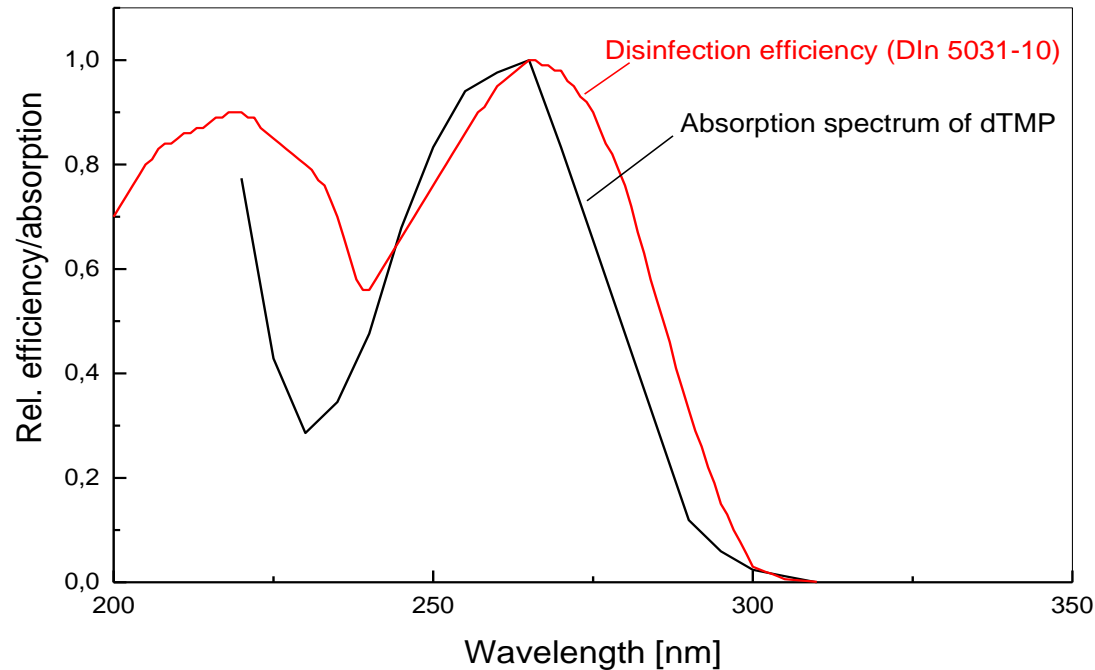


- „Solarchemie in Durchflussreaktoren“

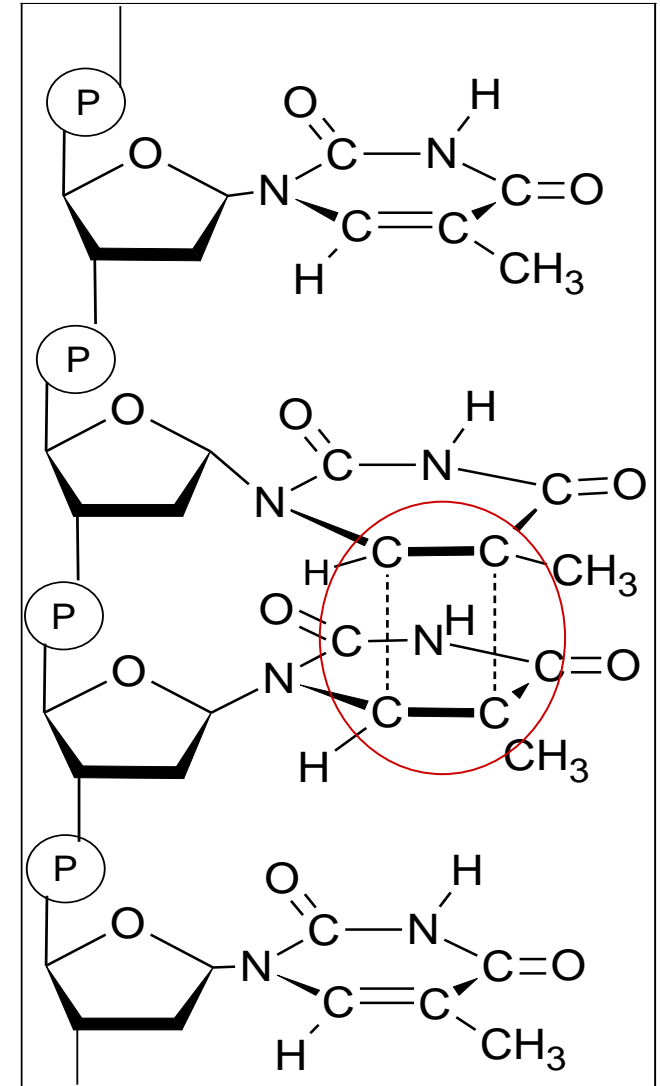


# 11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

## UV-Strahlung – Wirkung auf biochemische Moleküle



Nukleotid	Extinktionkoeffizient $\epsilon$ bei 260 nm
dAMP	15200 $\text{lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$
dTMP	8400 $\text{lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$
dGMP	12000 $\text{lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$
dCMP	7100 $\text{lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$





# 11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

## UV-Strahlung – Wirkung auf biochemische Moleküle

**Basen**

**Cytosyn**

NC1=NC=CC(=O)N1

**Thymin**

CC1=CNC(=O)NC1=O

**Adenin**

NC1=NC=NC2=C1N=CN2

**Guanin**

NC1=NC2=C(N=CN2)C(=O)N1

**Doppelhelix**

**benachbarte Thyminbasen**

Zucker Phosphat Zucker

Disinfection efficiency (DIn 5031-10)

Absorption spectrum of dTMP

**UV-Strahlung**

Zucker Phosphat Zucker

**Cyclobutan-Pyrimidindimer (CPD) 70-80%**

Zucker Phosphat Zucker

**Pyrimidin-Pyrimidon-Photoprodukt (64PP) 20-30%**

**Zucker- und Phosphateinheiten**

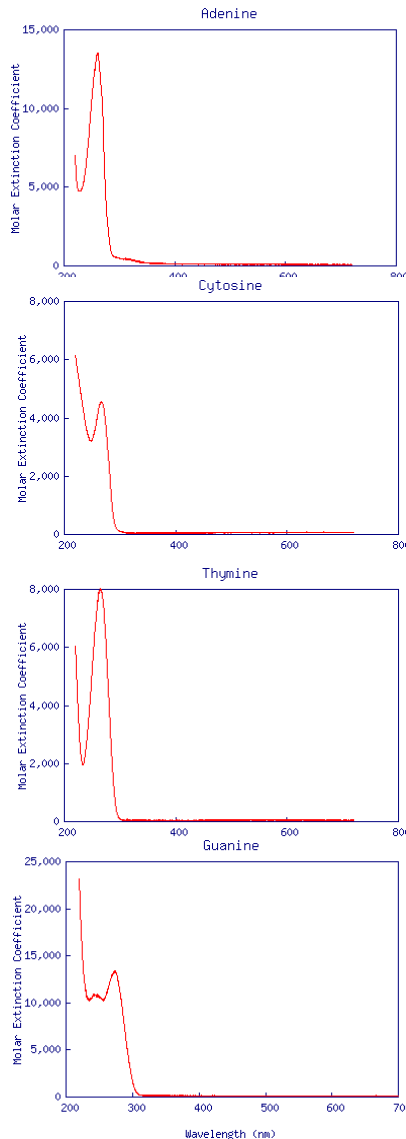
# 11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

## UV-Strahlung – Wirkung auf biochemische Moleküle

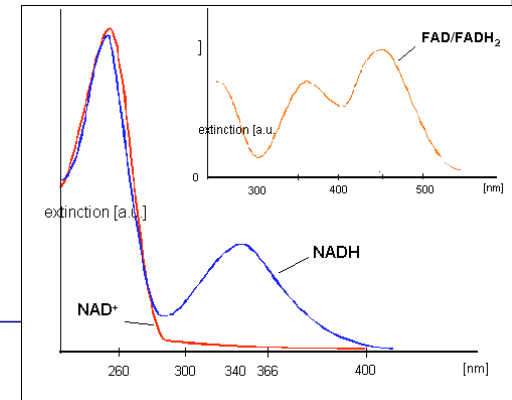
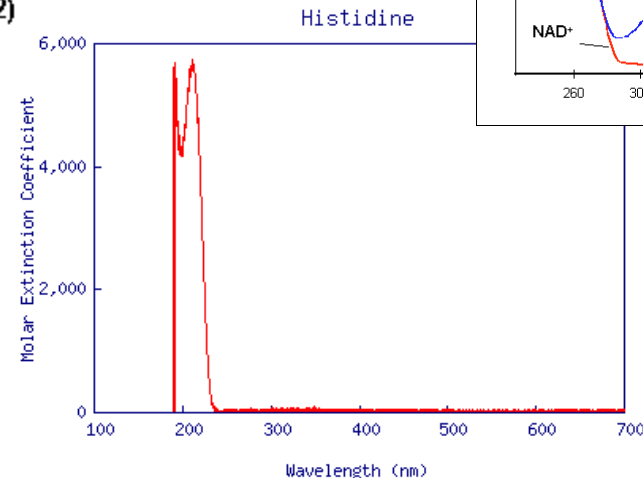
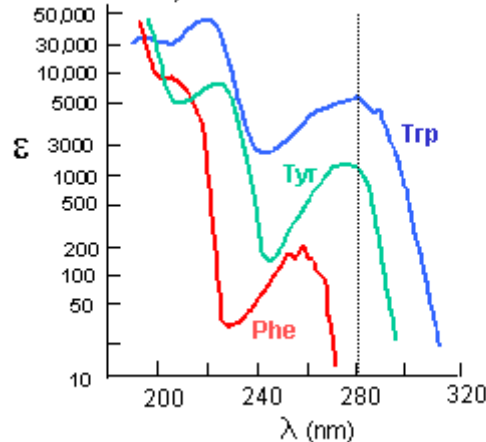
Nukleotide weisen starke Absorptionsbanden bei 265 nm (A, C, T, G) sowie bei 240 nm (G) auf

Aromatische Aminosäuren zeigen Absorptionsbanden bei 280 nm (Trp, Tyr), bei 250 nm (Phe) bzw. bei 210 nm (His)

Andere Biomoleküle absorbieren sogar im nahen UV oder blauen Spektralbereich, z.B. NAD(P)H oder FADH<sub>2</sub>



after Wetlaufer, Ad. Prot. Chem. 17:303 (1962)



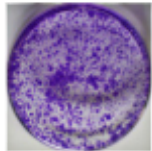
# 11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

## UV-Strahlung – Wirkung auf biochemische Moleküle

<u>Biomolekül (Chromophor)</u>	<u>Stärkste Absorption im Band</u>	<u>im Wellenlängenbereich</u>
● Nukleinsäuren	UV-C	um 265 nm
● Proteine	UV-B	270 – 280 nm
● Urocaninsäure	UV-B/A	305 – 365 nm
● Porphyrine, Hämoproteine, Cytochrome	blau grün rot	400 – 450 nm 500 – 560 nm 600 – 650 nm
● Flavine	blau	420 – 450 nm
● Karotinoide, Bilirubin	blau	450 – 460 nm
● Melanin	UV, VIS	300 – 700 nm
● Wasser	IR-A, IR-B	1400, 1900 nm

# 11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

**UV-Strahlung – Wirkung auf Mikroorganismen: UV-C > UV-B > UV-A**

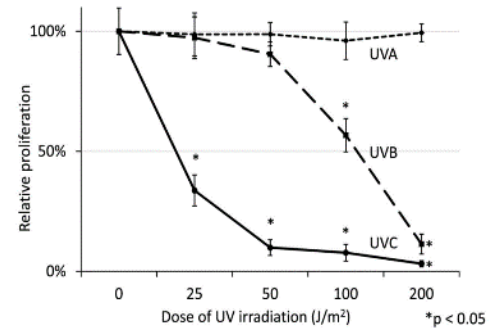
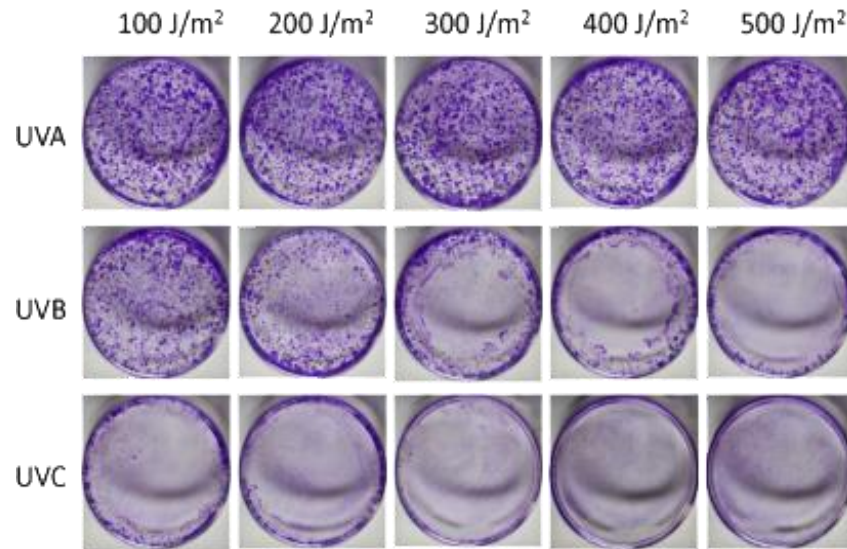


Ctrl

**UV-A** 320 – 400 nm

**UV-B** 280 – 320 nm

**UV-C** 200 – 280 nm



	Penetration characteristic	Damage conferred
UV-C	Penetrates cell membranes/cell walls	mainly DNA damage
UV-B	Most responsible for sunburns. Penetrates deeper than UV-C, but is typically adsorbed by the skin's stratum corneum (dead cell layer)	DNA and other cell components by generation of free radicals
UV-A	Long wavelengths that reach inner strata of skin causing premature aging in humans	Shown to cause membrane damage

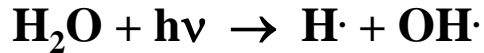
↓  
increasing penetration

Lit.: S. Miwa, et. al., Journal of Cellular Biochemistry 2013, 114, 2493-2499

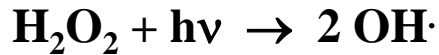
# 11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

## Homogene Katalyse in wässriger Lösung

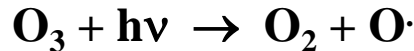
a) VUV + Wasser (via Bandlücke)



b) UV + Wasserstoffperoxid



c) UV + Ozon



d) UV/Vis + Fe<sup>n+</sup> (Photo-Fenton-Reaktion)



Oxidationsmittel	Oxidationspotential [V vs. NHE]
Fluor	3,03
<b>Hydroxyl-Radikal</b>	<b>2,80</b>
Atomarer Sauerstoff	2,42
Ozon	2,07
Wasserstoffperoxid	1,78
Perhydroxylradikal	1,70
Hypobromige Säure	1,68
Chlordioxid	1,57
Hypochlorige Säure	1,49
Chlor	1,36

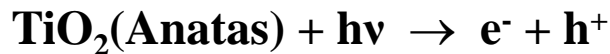
## Heterogene Katalyse an Halbleiteroberflächen



# 11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

## Photokatalytischer Abbau von Mikroschadstoffen: Mineralisierung

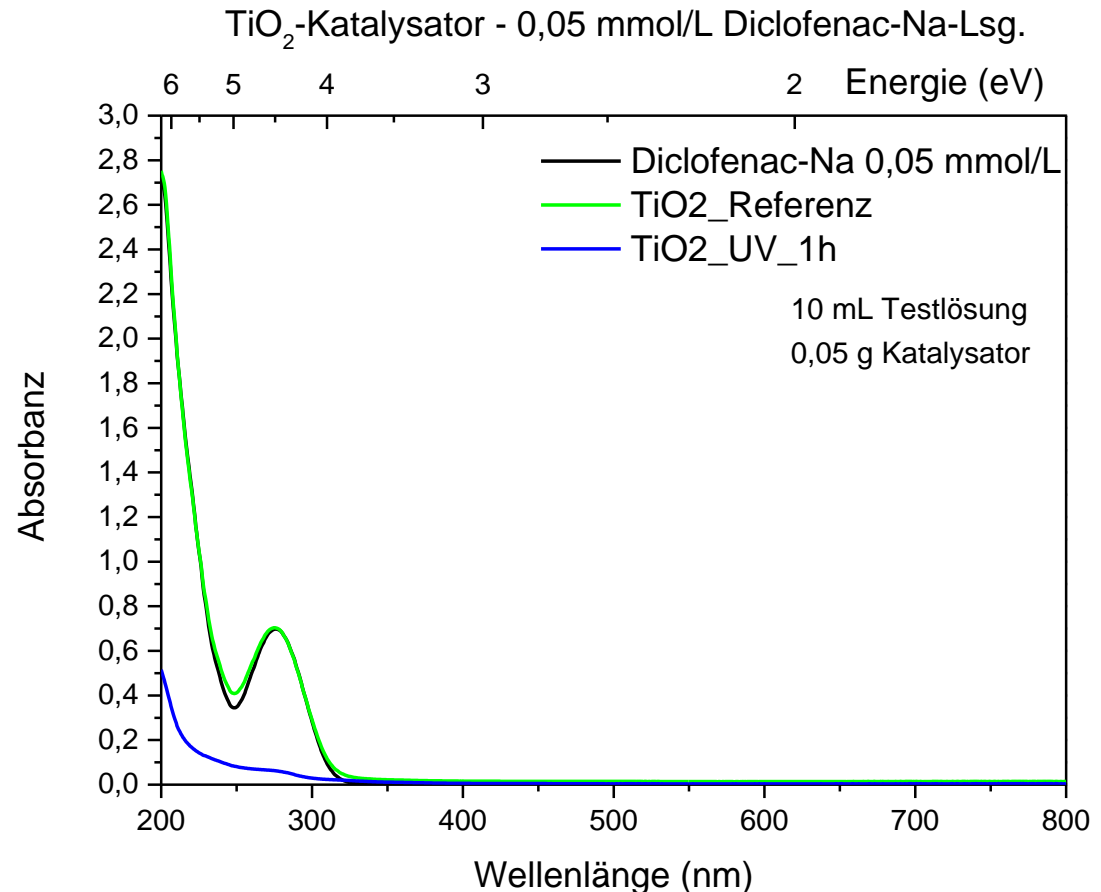
Etablierter Photokatalysator:  $\text{TiO}_2$ (Anatas)



→ Abbau von Diclofenac nach etwa einer Stunde UV-Bestrahlung (Hg-Amalgamlampe)

Weitere photochemisch degra-dierbare Mikroschadstoffe:

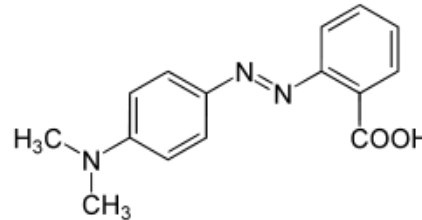
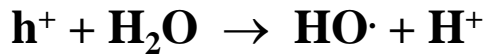
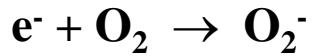
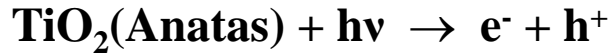
- Ibuprofen
- Paracetamol
- Sulfamethoxazol
- Tetracyclin
- Trimethoprim
- .....





# 11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

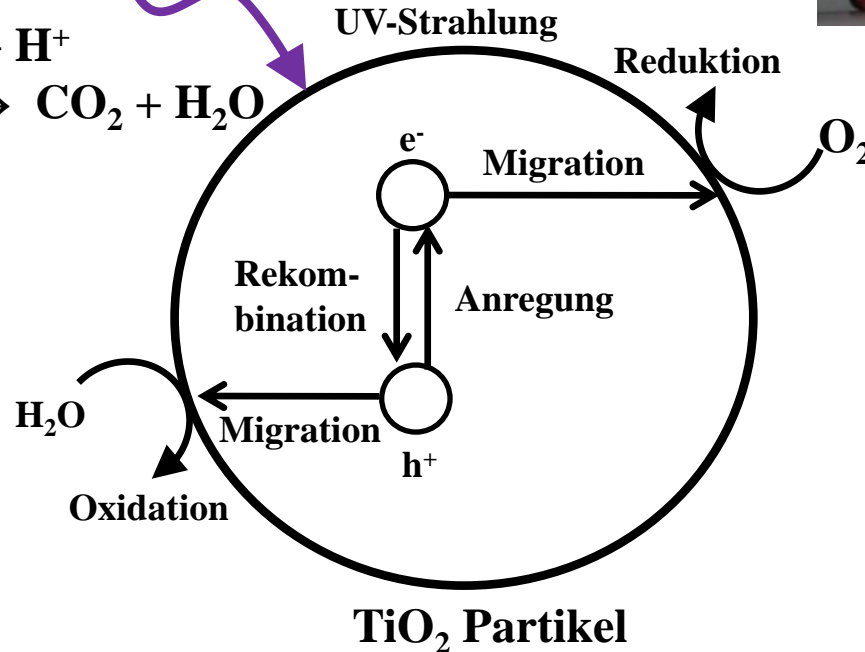
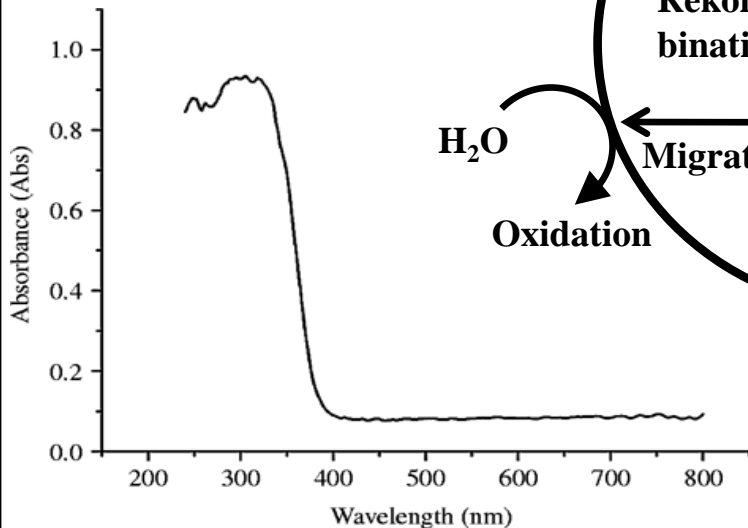
## Photokatalytischer Abbau von Mikroschadstoffen



Start

Nach ca.  
2 min

Nach ca.  
6 min



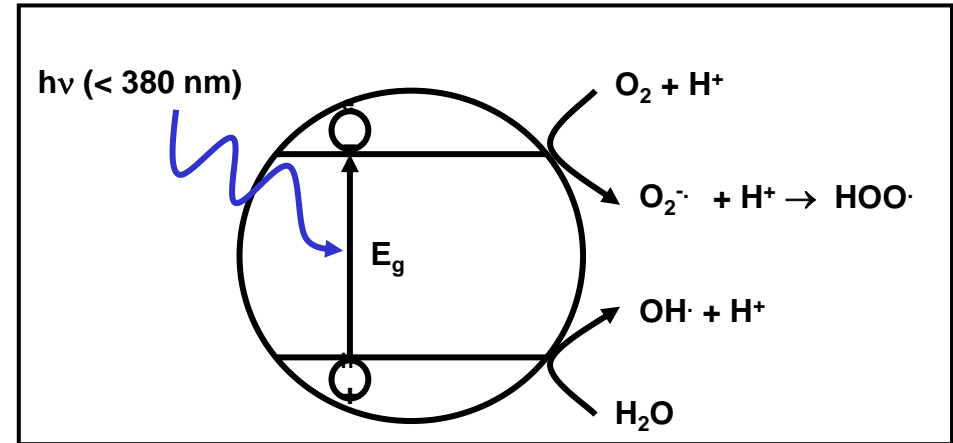
Quelle: Korean Journal of Chemical Engineering,  
January 2008, Volume 25, Issue 1, pp 64-72



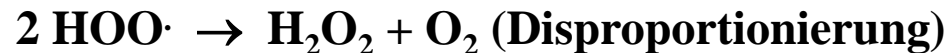
# 11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

## Bildung von $\text{H}_2\text{O}_2$ in Wasser

auf  $\text{TiO}_2$ (Anatas) Oberflächen  
durch UV-Bestrahlung



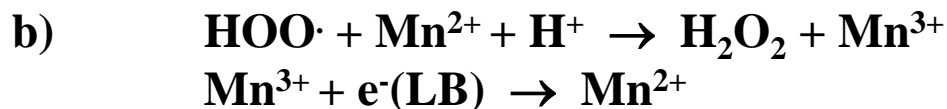
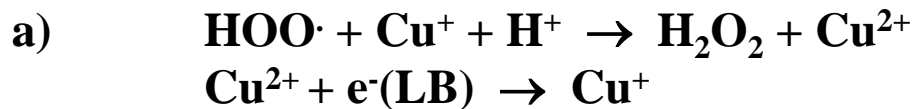
Zielreaktion:



Konkurrenzreaktion:



Strategien, um die Konversion von Hydroperoxyradikalen in  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu beschleunigen, sind



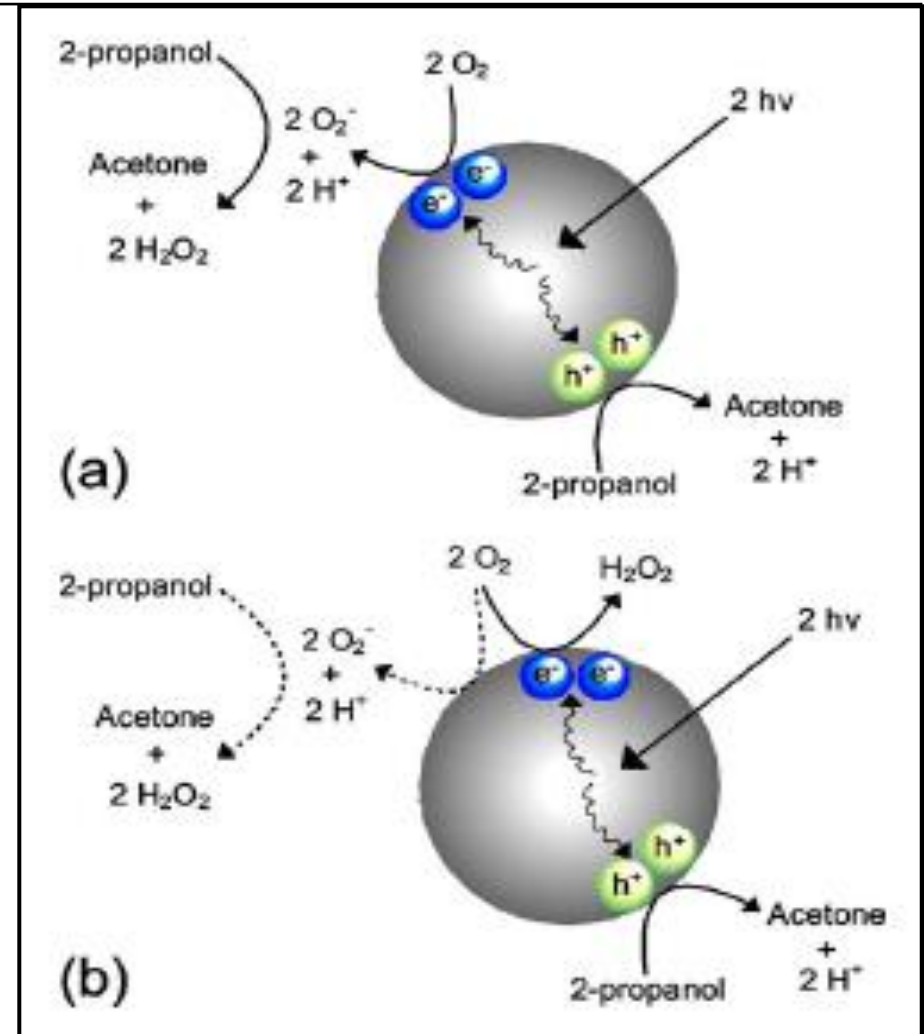
c) Inkorporation von  $\ddot{\text{U}}\text{M}$ -Ionen, z.B.  $\text{Fe}^{3+}$ , in  $\text{TiO}_2$  um Locher einzufangen

# 11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

## Bildung von $\text{H}_2\text{O}_2$ auf $\text{TiO}_2$ Oberflächen

### Einfluss des $\text{TiO}_2$ Polymorphismus

- a) Rutil  
Hauptprodukt: Superoxidationen
- b) Anatas  
Hauptprodukt:  $\text{H}_2\text{O}_2$



# 11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

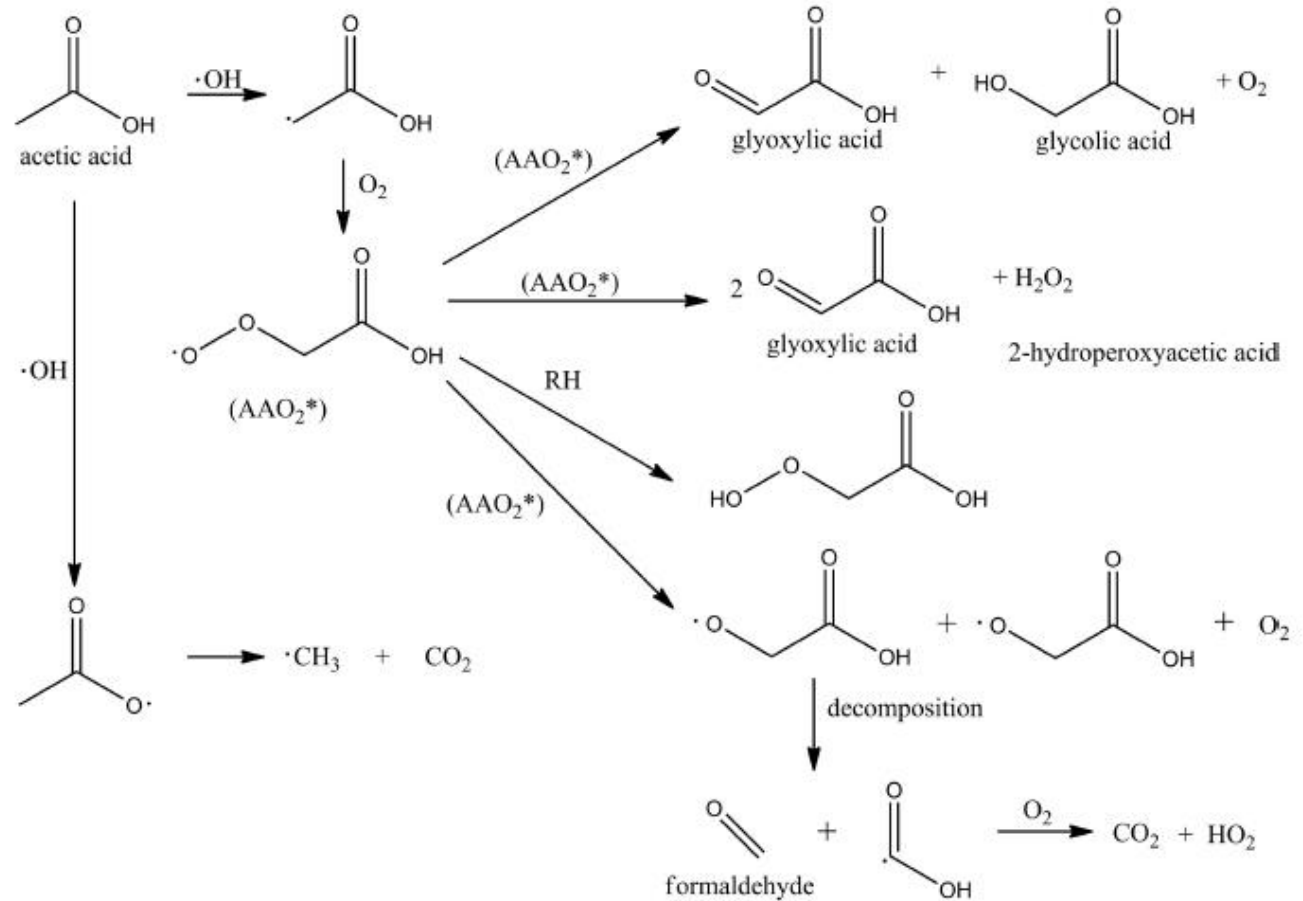
## Photokatalytischer Abbau von Mikroschadstoffen über Bildung von OH-Radikalen

- $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{OH}$  Quantenausbeute = 1
- $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$   $v = 1,66 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$
- $\cdot\text{O}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O}$   $v = 8,31 \times 10^{-13} \text{ cm}^3/\text{s}$
- $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_3^- \rightarrow \text{O}_2 + \cdot\text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O}$   $v = 2,66 \times 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{s}$
  
- $\text{H}^\cdot + \text{HO}_2^\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$   $v = 3,00 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$
- $\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$   $v = 9,00 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{s}$
- $\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^-$   $v = 1,88 \times 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{s}$

Quelle: Zvereva, G., N.: Optics and spectroscopy, Vol. 108, No. 6, pp. 963-970, 2010

# 11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

## Photokatalytischer Abbau von Acetat über OH-Radikale



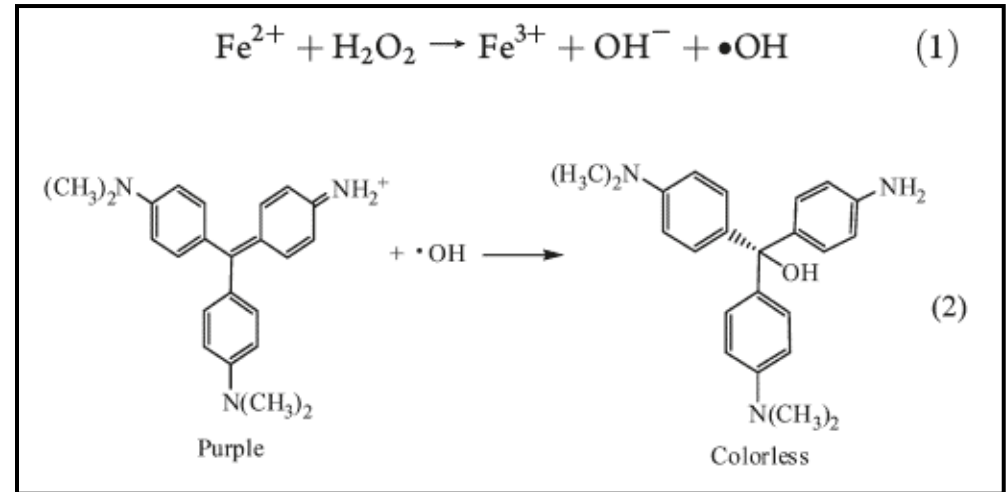
Scheme 1. Oxidation of acetic acid by OH radical (Leitner and Dore, 1997).

# 11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

## Photokatalytische Entfärbung von Methylviolett über OH-Radikale

Hydroxylradikale addieren  
elektrophil an Methylviolett (MV)

Das violette MV wird dabei  
in ein farbloses Produkt überführt



- $\text{NaN}_3$  wirkt als Quencher für Hydroxylradikale, so dass MV vor einem elektrophilen Angriff geschützt wird
- $2 \text{Na}^+ + 2 \text{N}_3^- + 2 \cdot\text{OH} \rightarrow 2 \text{Na}^+ + 2 \text{OH}^- + 3 \text{N}_2 \uparrow$  UV-VUV Degradation

Lit.: Ying Xue: J. Phys. Chem. C 2011, 115, 4433-4438

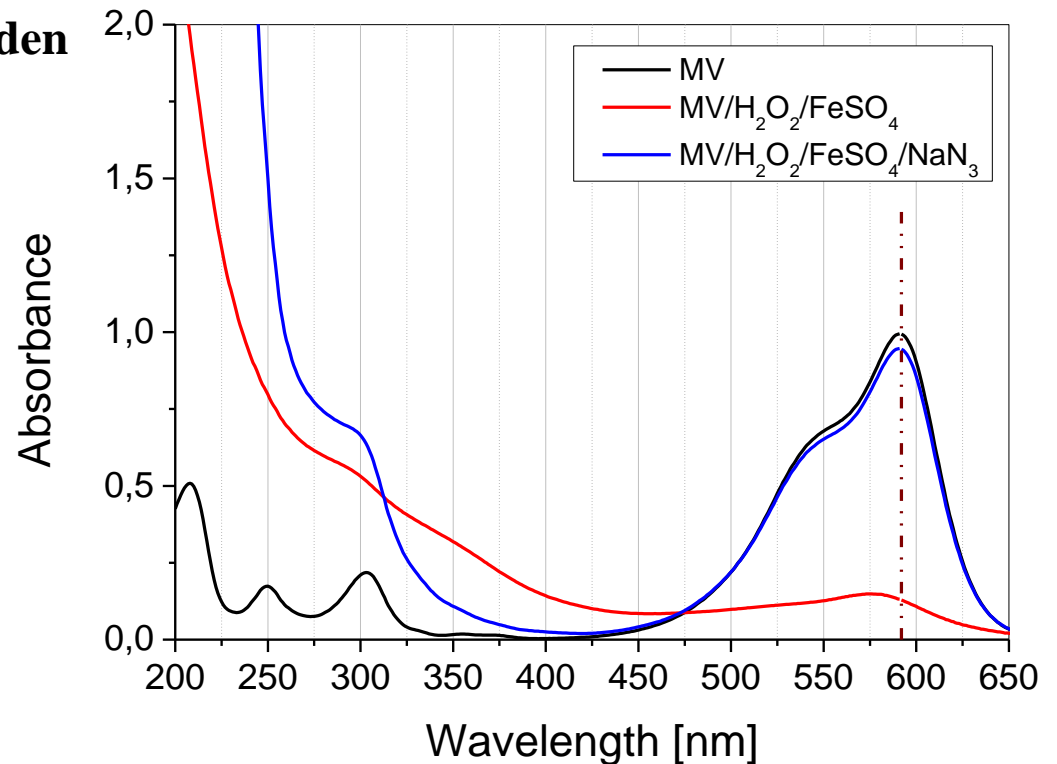
# 11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

## Abbau von Methylviolett (MV)

Gibt man  $\text{Fe}^{2+}$  zu einer MV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  Lösung, so wird die Fenton Reaktion initiiert, wodurch Hydroxylradikale entstehen, welche MV elektrophil angreifen

Durch Zugabe von  $\text{NaN}_3$  wird die Abbau-Reaktion von MV durch  $\cdot\text{OH}$  unterbunden

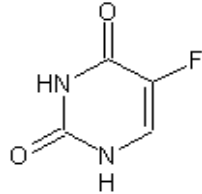
→ Azid ist auch ein “Quencher”!



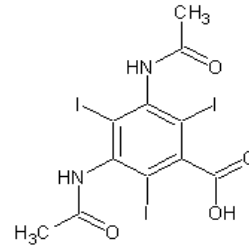


# 11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

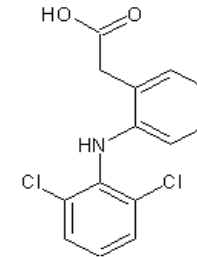
## Einige kritische Pharmazeutika



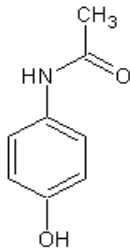
5-Fluorouracil – Zytostatikum



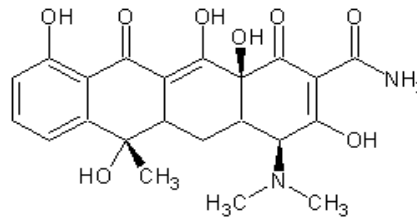
Natriumamidotrizoat –  
Röntgenkontrastmittel



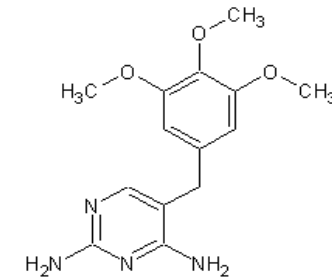
Diclofenac – Analgetikum



Paracetamol – Analgetikum



Tetracyclin – Antibiotikum



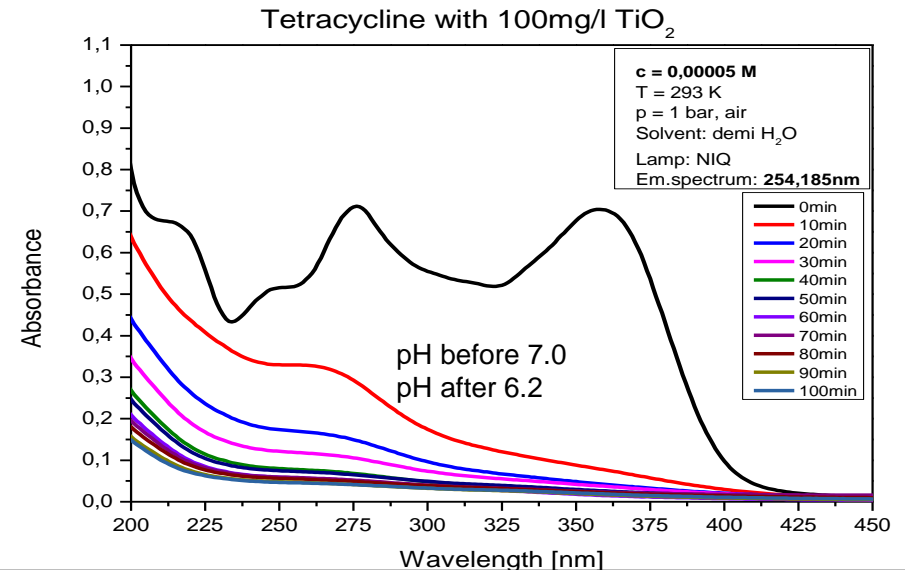
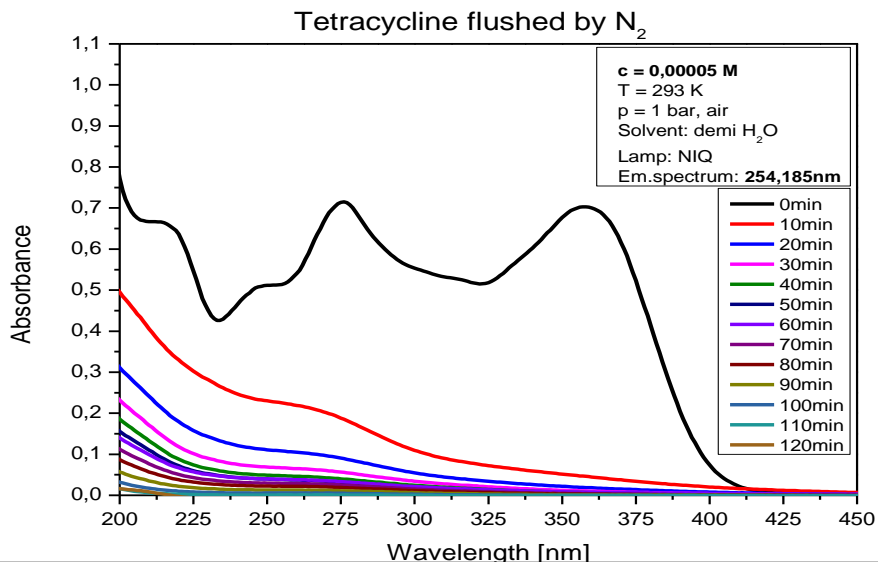
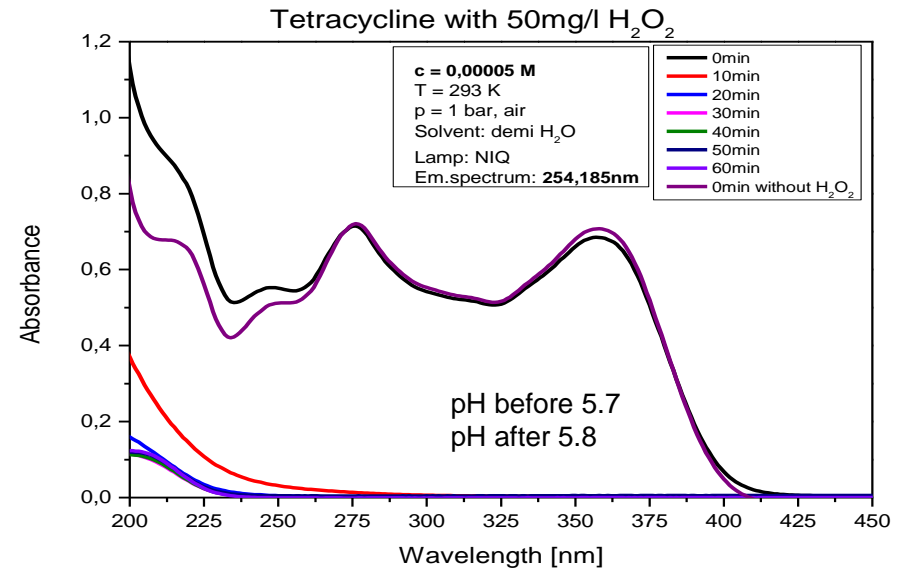
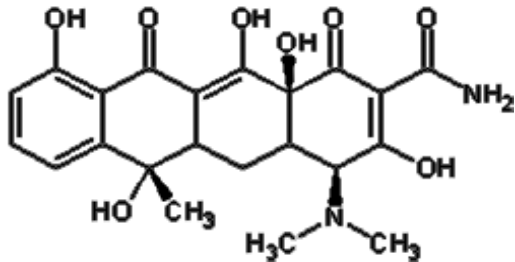
Trimethoprim – Antibiotikum

Staat \ Verbindung	Deutschland 2000	Deutschland 2001	Österreich 1997	England 2000	Schweiz 2004	Australien 1998	Dänemark 1997	Frankreich 1999
Paracetamol [t/Jahr]	641,86	621,65	35,08	390,9	95,20	295,9	0,24	2294

# 11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

## Photodegradation von Mikroschadstoffen

### Ergebnisse für Tetracycline



# 11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

## Anwendungsbereiche

### Trinkwasser

- **Kommunal**
- **Private Haushalte (Point of use POU, Point of entry POE)**
- **Schwimm- und Wellnessbäder**
- **Schiffe, Boote**

### Prozesswasser

- **Lebensmittel- und Getränkeindustrie**
- **Pharmazeutische Industrie**
- **“Personal Care” Produkte (e.g. Kosmetik)**
- **Halbleiter- und Mikroelektronikindustrie**
- **Aquarien**
- **Aquakulturen und Fischfarmen**

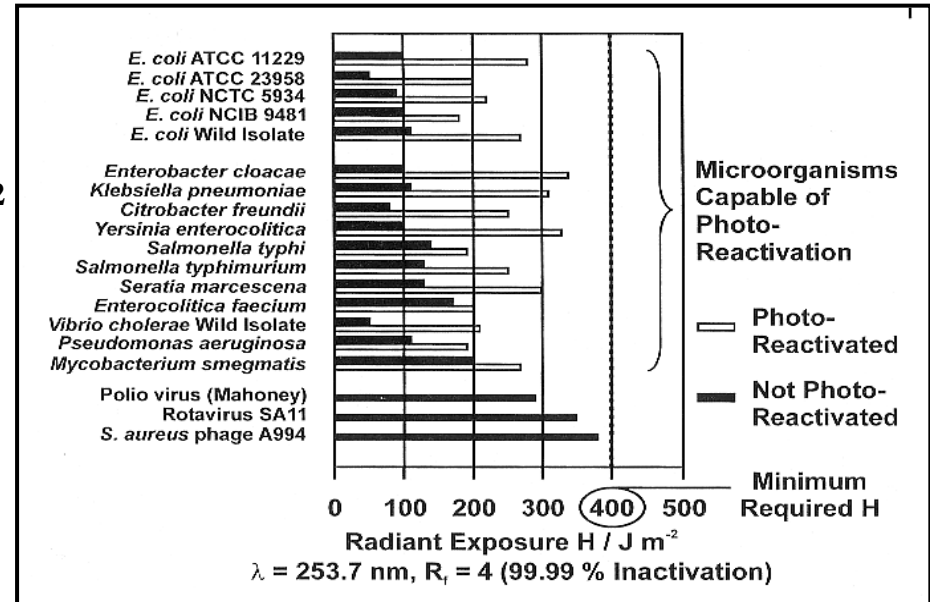
### Abwasser

- **Kommunal**
- **Industrie**
- **Krankenhäuser, Kliniken**

# 11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

## Standards und Regularien

- NSF/ANSI Standard 55 (USA)
  - Klasse A (Sicherheitsstufe): 40 mWs/cm<sup>2</sup>
  - Klasse B (Suppl.): 16 mWs/cm<sup>2</sup>
- DVGW (BRD)
  - 400 J/m<sup>2</sup> (254 nm)
  - Verifikation mit Testorganismen (E. coli, B. subtilis)
  - Reduktion um 99,99% = log 4



## Einige Einflussfaktoren

- Wasserfluss / Wasserqualität (Trübung, Absorptionsstärke)
- Reaktordesign
- Lampenalterung / -effizienz
- „Fouling „des Überzugs, Hülle (engl.: sleeve)
- Art der Mikroorganismen (Strahlungsempfindlichkeit, Photoreaktivierung, usw....)

# 11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

## Art der Mikroorganismen

### Widerstandskraft

- **Vegetative Bakterien: Salmonella, E. coli, usw.:**
- **Enteroviren: Coliphagen, HAV, Norovirus:**
- **Bakterielle Sporen**
- **Pilzsporen**
- **Protozoen, (Oo)zysten, Sporen, Wurmeier, usw.**
  - **Cryptosporidium parvum Oocysten**
  - **Giardia lamblia Zysten**
  - **Ascaris lumbricoides Eier**
  - **Säureresistente Bakterien: Mycobacterium spp.**
- **Biofilme**

**Niedrig**

**Moderat**

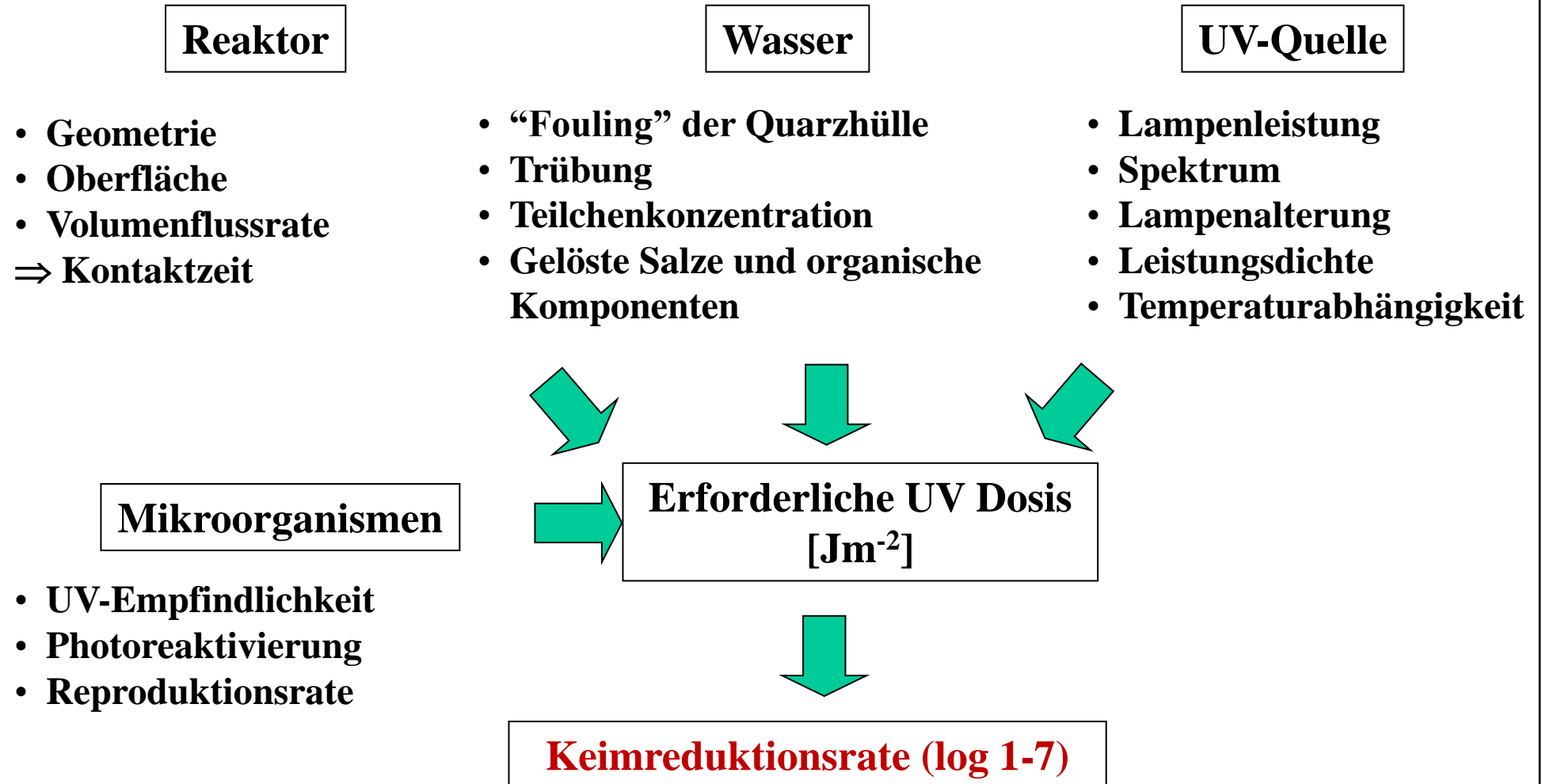
**Hoch**

**Strahlungs-  
resistenz**

**Zunahme**

# 11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

## Übersicht der Einflussfaktoren auf die Desinfektionseffizienz



# 11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

## UV-Strahlungsquellen

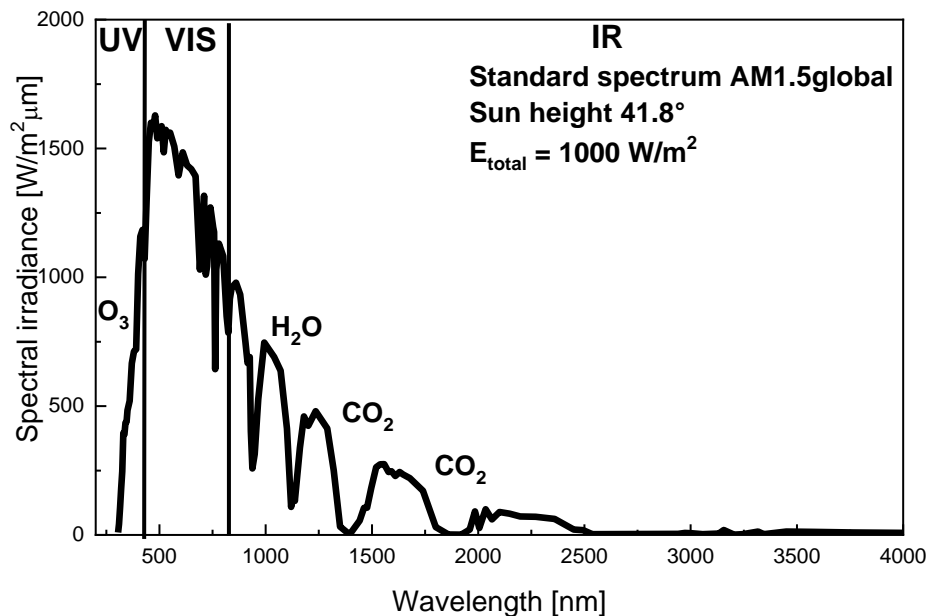
<b>Sonne</b>	> 300 nm
<b>Hg-Dampflampen</b>	
• Niederdruck	185, 254 nm
• Amalgam	185, 254 nm
• Mitteldruck	200 – 400 nm
<b>Xe/(Hg)-Entladungslampen</b>	230 – 800 nm
<b>D<sub>2</sub>-Entladungslampen</b>	110 – 400 nm
<b>Excimer-Laser</b>	
• ArF*	193 nm
<b>Excimerlampen (Dielektrisch behinderte Entladung: DBE)</b>	
• Xe <sub>2</sub> *	172 nm (+ Leuchtstoff: Fluoreszente DBE)
• KrCl*	222 nm
• XeBr*	282 nm
• XeCl*	308 nm
<b>(Al,Ga)N LEDs</b>	205 – 365 nm (+ Leuchtstoff: phosphor converted LEDs)
<b>(Al,Ga)N Laserdioden</b>	205 – 365 nm
<b>Röntgen- oder Kathodenstrahlen + Leuchtstoff</b>	200 – 400 nm



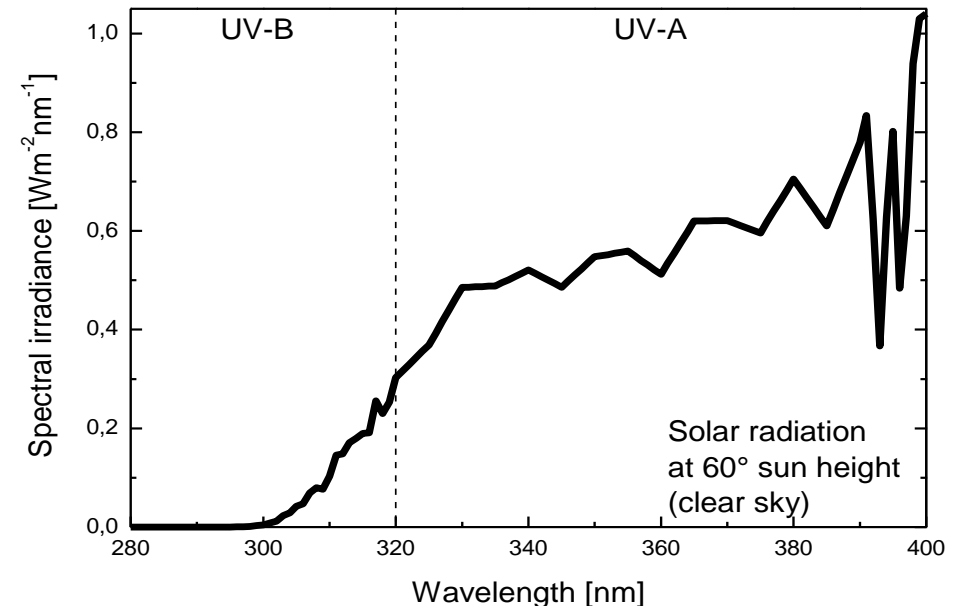
# 11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

**Solarstrahlung (Solarkonstante  $\sim 1000 \text{ W/m}^2$ ,  $\sim 3\%$  UV,  $< 0,1\%$  UV-B)**

**Solares Spektrum (AM 1.5)**



**Solares UV-Spektrum**



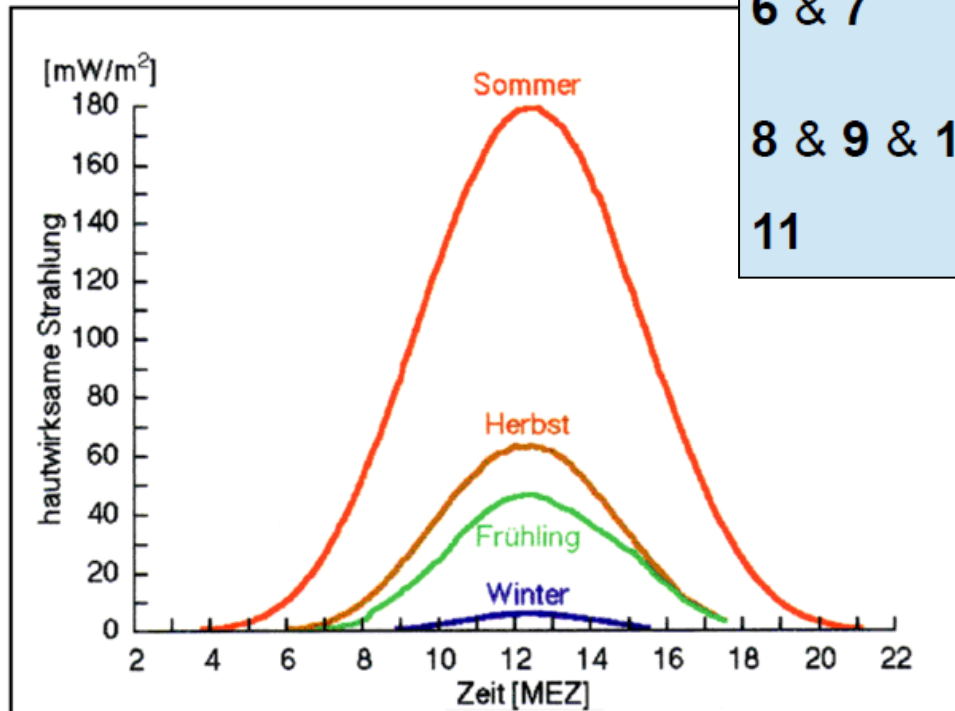
**UV Bestrahlungsstärke  $\sim 30 \text{ W/m}^2$**

**Abhängig von Breitengrad, Tageszeit, Jahreszeit, Höhe ü NN. und den atmosphärischen Bedingungen (Aerosolkonz., Staub, Feuchtigkeit, ...)**

# 11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

**Solarstrahlung (Solarkonstante ~ 1000 W/m<sup>2</sup>, ~ 3% UV, < 0,1% UV-B)**

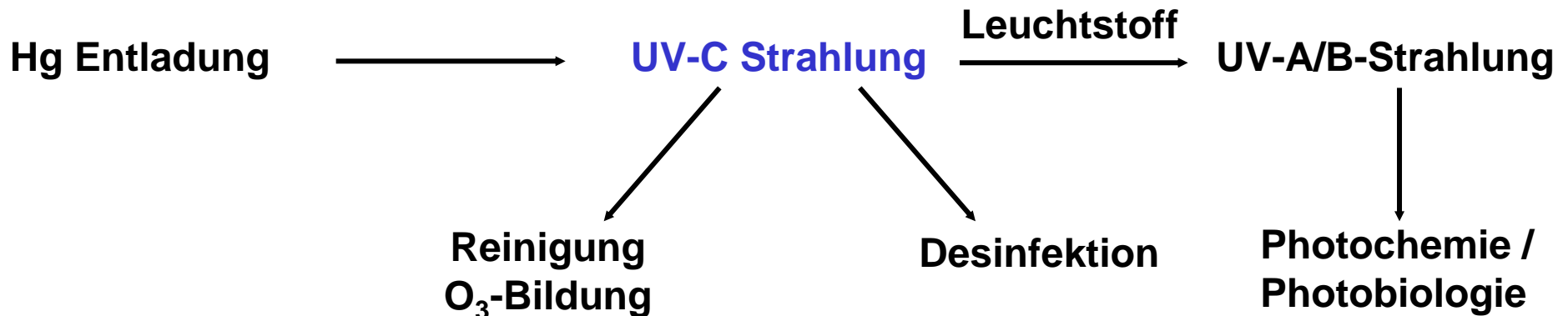
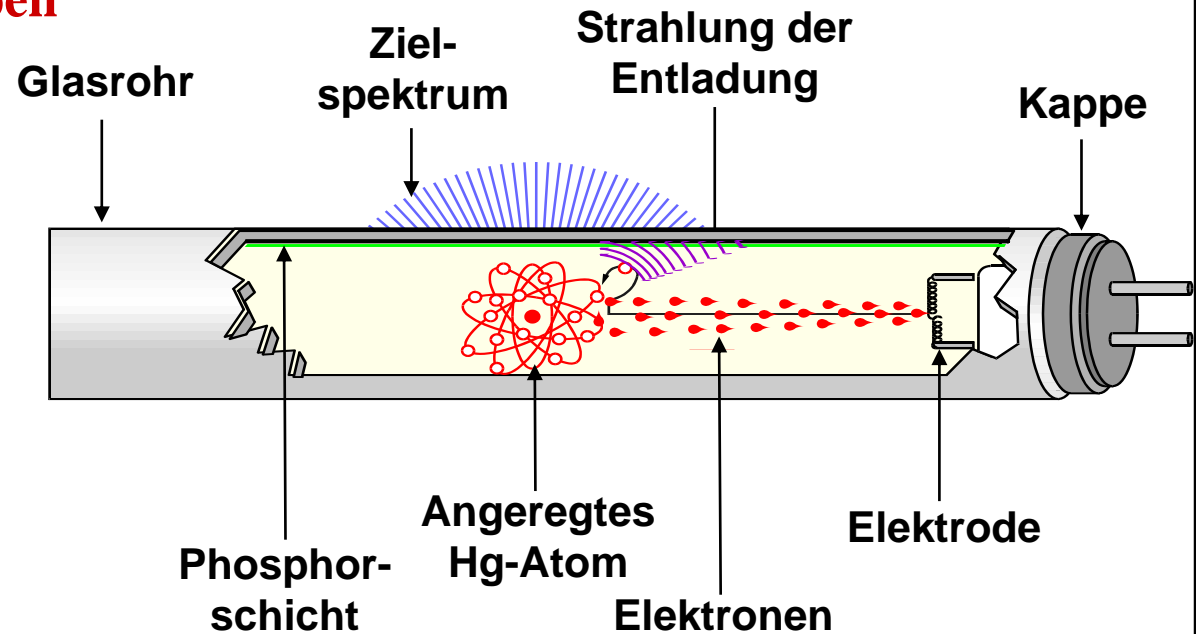
## Jahreszeitlicher Verlauf



UV-Index	Bestrahlungsstärke [W/m <sup>2</sup> ]	Stärke	Notwendiger Schutz
1 & 2	0.05 (UVI: 2)	Schwach	Kein Schutz erforderlich
	0.125 (UVI: 5)	Mittel	
6 & 7	0.175 (UVI: 7)	Hoch	Hut, T-Shirt, Sonnenbrille, Sonnencreme
8 & 9 & 10	0.25 (UVI: 10)	Sehr hoch	
11	0.275 (UVI: 11)	Extrem	Aufenthalt im Freien möglichst vermeiden

# 11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

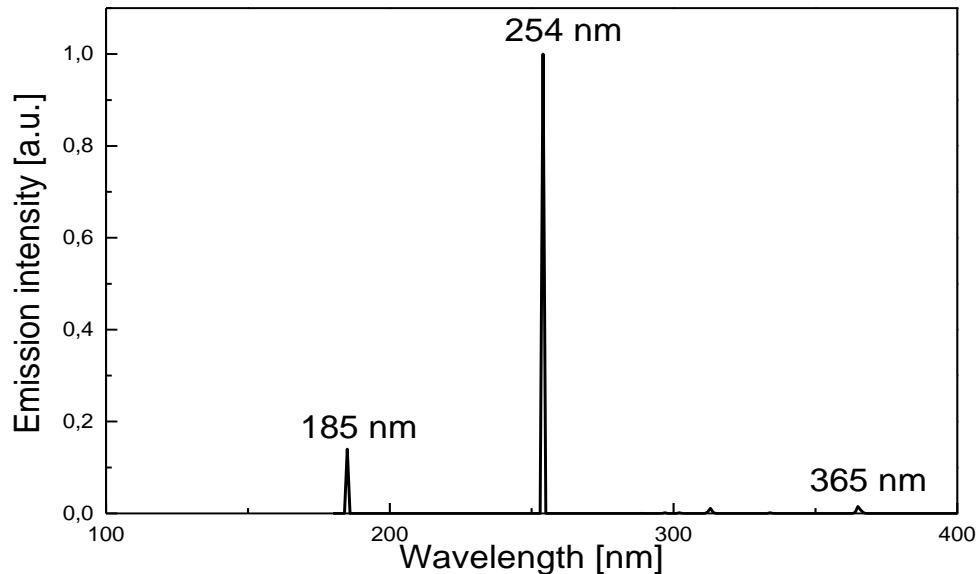
## Hg-Niederdruckentladungslampen



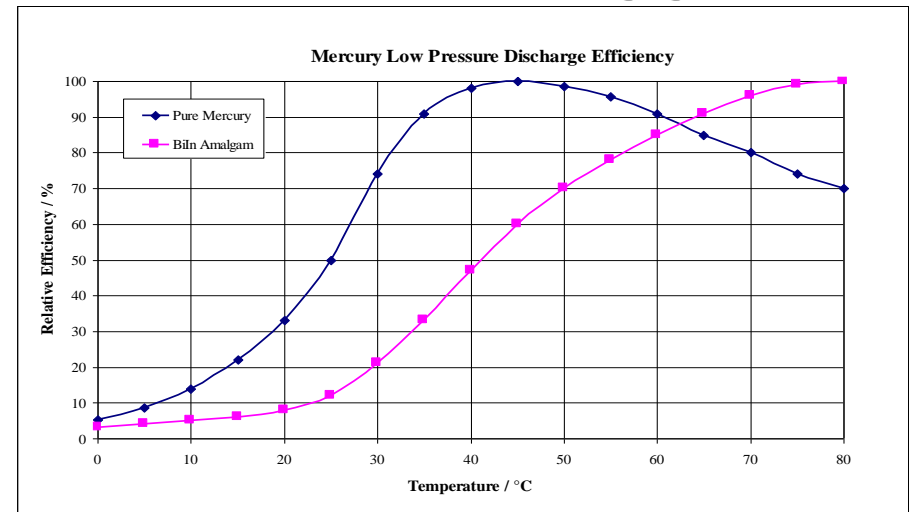
# 11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

## Hg-Niederdruckentladungslampen

### Lampenspektrum



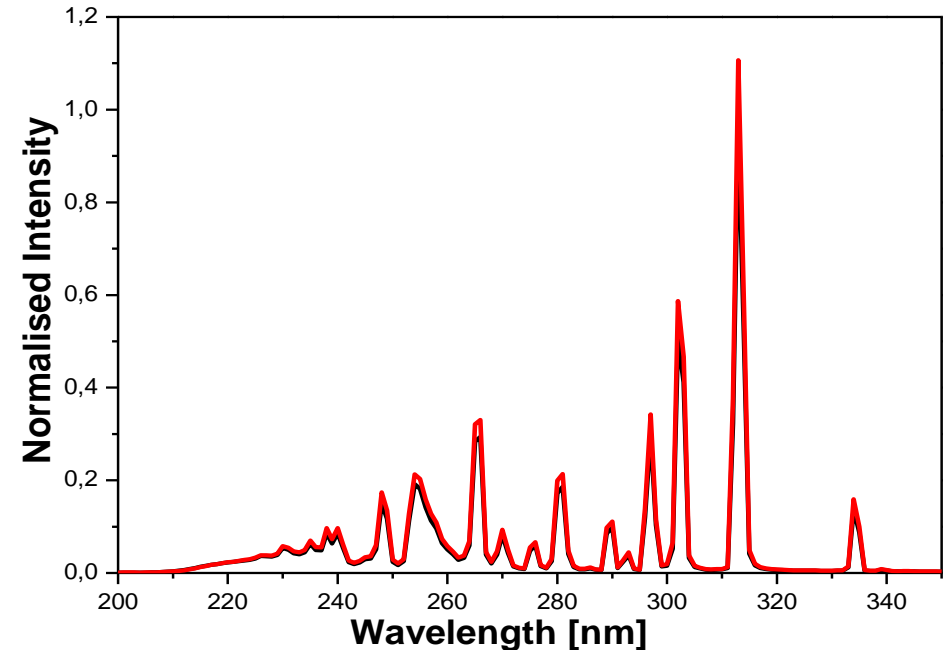
### Temperaturabhängigkeit



- **Höchste Strahlungsausbeute bei etwa 45 °C („cold spot“)**
- **Optimiert für 25 °C Umgebungstemperatur**
- **85% Emission bei 253,7 nm, 12% bei 185,0 nm, Rest bei 313, 365 nm und mehrere Linien im sichtbaren Bereich: 405, 436, 546, 579 nm**
- **Typische Lebensdauer ~ 10.000 h**

# 11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

## Hg-Mitteldruckentladungslampen



- **Stärkste Emission im UV-A/UV-B Bereich aber mehr sichtbare Strahlung als Niederdrucklampen**
- **Semi-kontinuierliches Spektrum im UV-C Bereich**
- **Betriebstemperatur: 600 - 800 °C**
- **Hohe Leistungsdichte + kompaktes Design, aber niedrigere Effizienz**

# 11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

## Hg-Strahlungsquellen: Übersicht

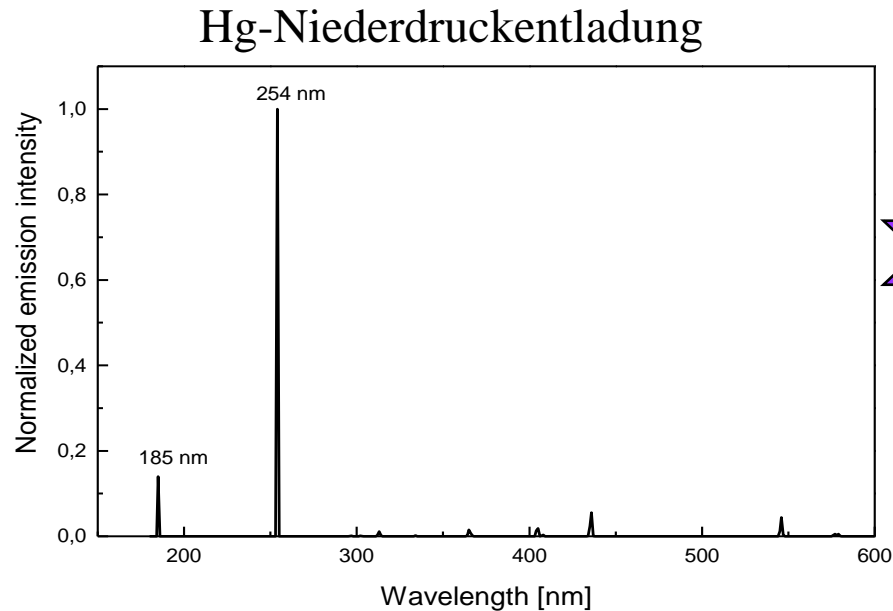


	Niederdruck-Hg	Amalgam	Mitteldruck-Hg
Wellenlängenbereich	254 nm	254 nm	200 - 280 nm
Leistungsaufnahme	4...100 W	100...300 W	1...17 kW
Effizienz	< 40%	30...35%	10...15%
GAC Faktor	85%	85%	80%
UV-C Leistung	0,2 W / cm	0,7 W / cm	15 W / cm
Wandtemperatur	40 °C	100 °C	600 - 900 °C

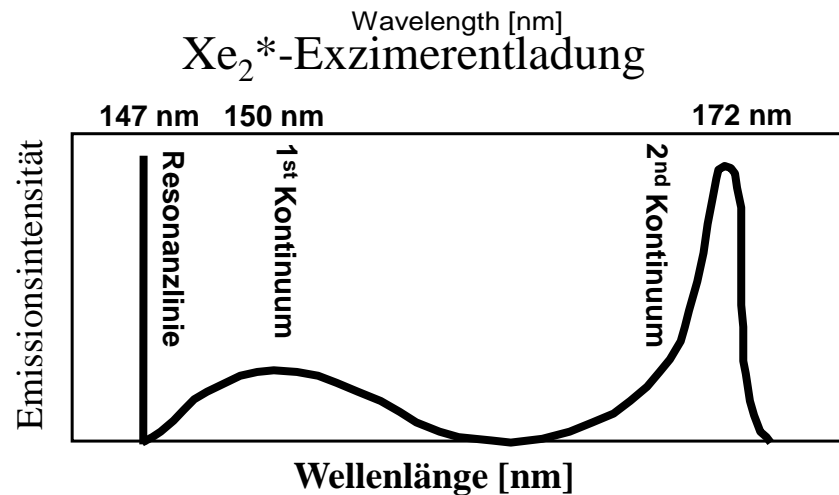
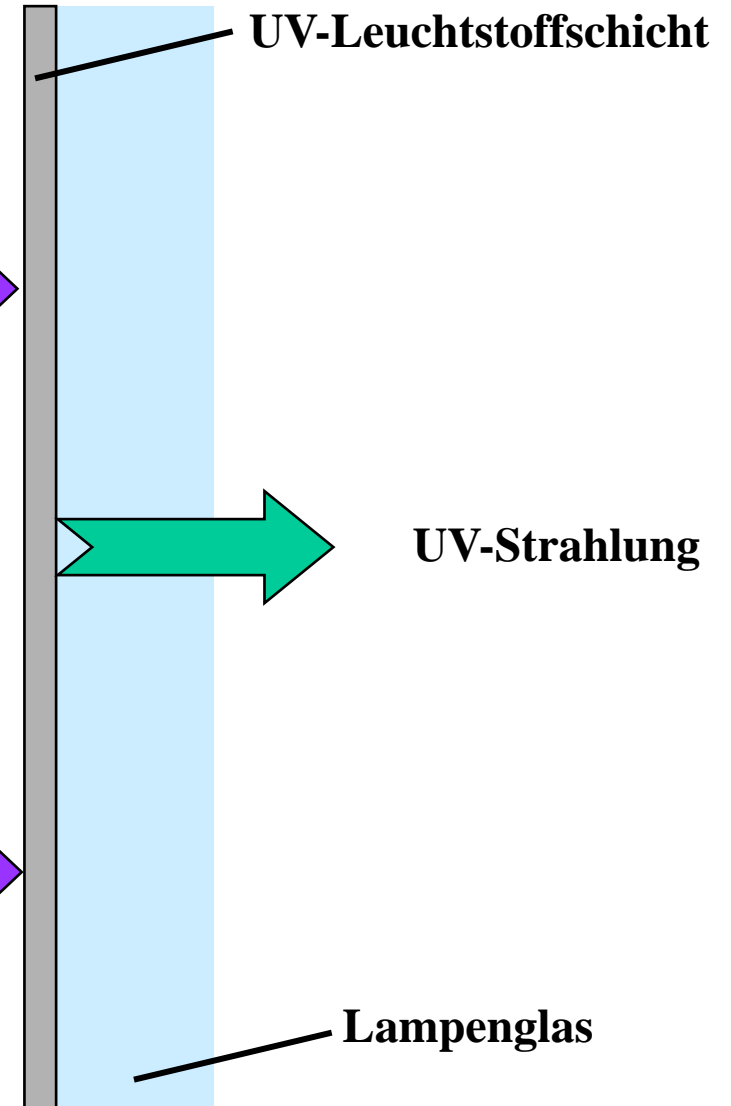
⇒ Auswahl abhängig von Anwendung und Betriebskosten

# 11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

## UV-Fluoreszenzlampen



185 nm  
254 nm



150 nm  
172 nm





# 11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

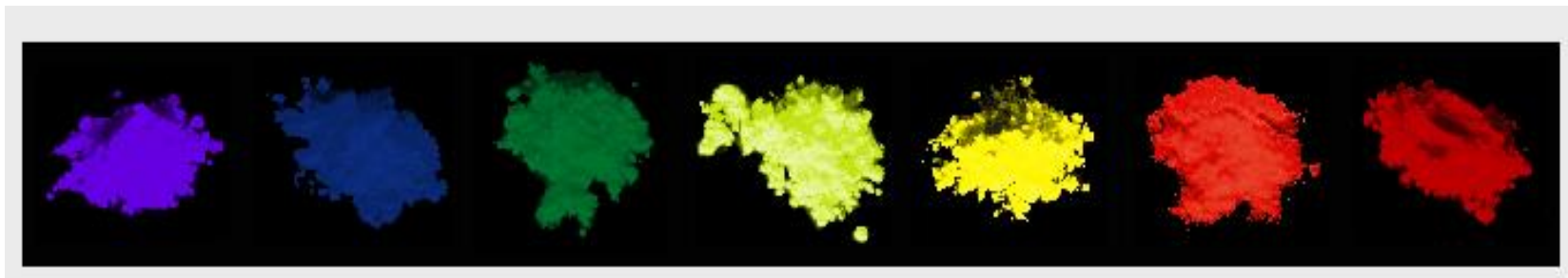
## Definiton Leuchtstoff (Leuchtpigment, Luminophor, engl.: Phosphor)

Mikro- oder nanoskaliges Pigment, das nach der Anregung durch Strahlung (NIR-, VIS-, UV-, Röntgen-, Gamma-), Hochenergiepartikeln, durch Temperaturerhöhung oder nach einer mechanischen Belastung wie Ultraschall oder Druck (sichtbare) elektromagnetische Strahlung im nicht-thermischen Gleichgewicht aussendet.

Unter Tageslicht



Bei Anregung durch Elektronen oder UV-Strahlung



# 11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

## Anorganische Leuchtstoffe für Hg-Niederdruckentladungslampen

$\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Ce}^{3+}$  305 nm

$\text{LaB}_3\text{O}_6:\text{Bi}^{3+},\text{Gd}^{3+}$  311 nm

$\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}$  320 nm

$\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Ce}^{3+}$  340 nm

$(\text{Y},\text{Gd})\text{PO}_4:\text{Ce}^{3+}$  335, 355 nm

$\text{BaSi}_2\text{O}_5:\text{Pb}^{2+}$  350 nm

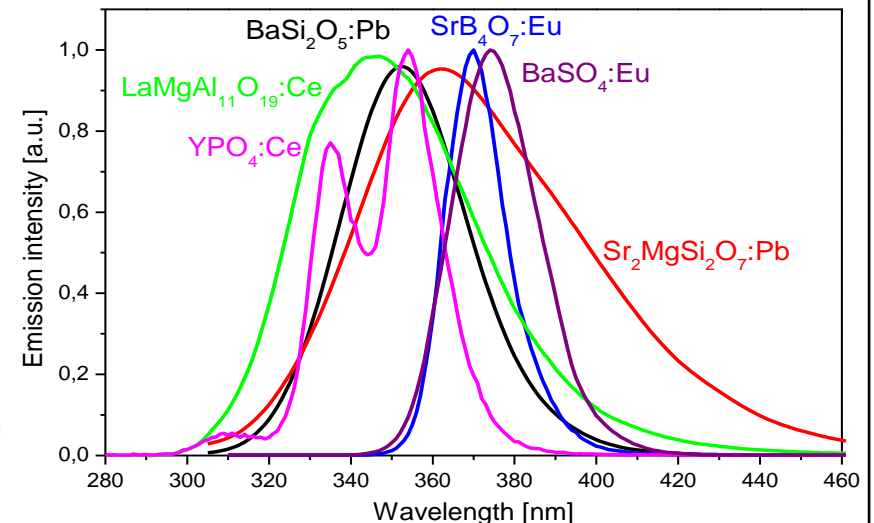
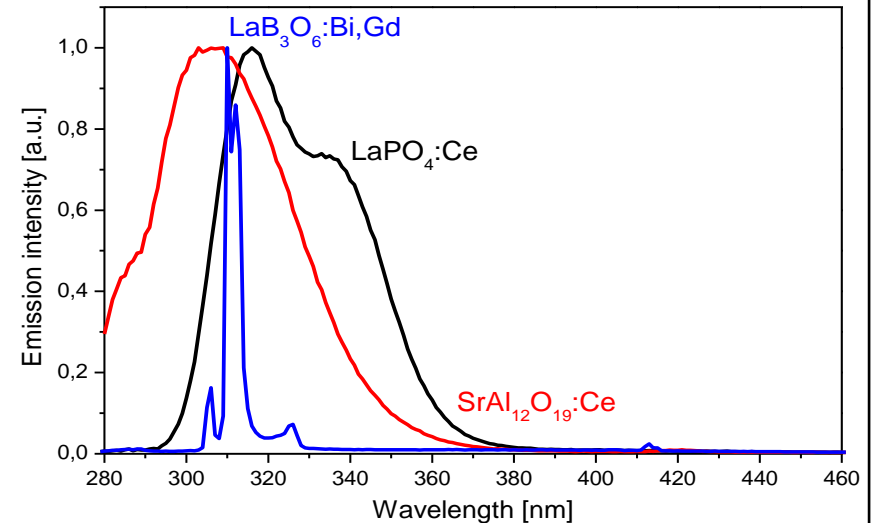
$\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Pb}^{2+}$  365 nm

$\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$  370 nm

$\text{BaSO}_4:\text{Eu}^{2+}$  375 nm

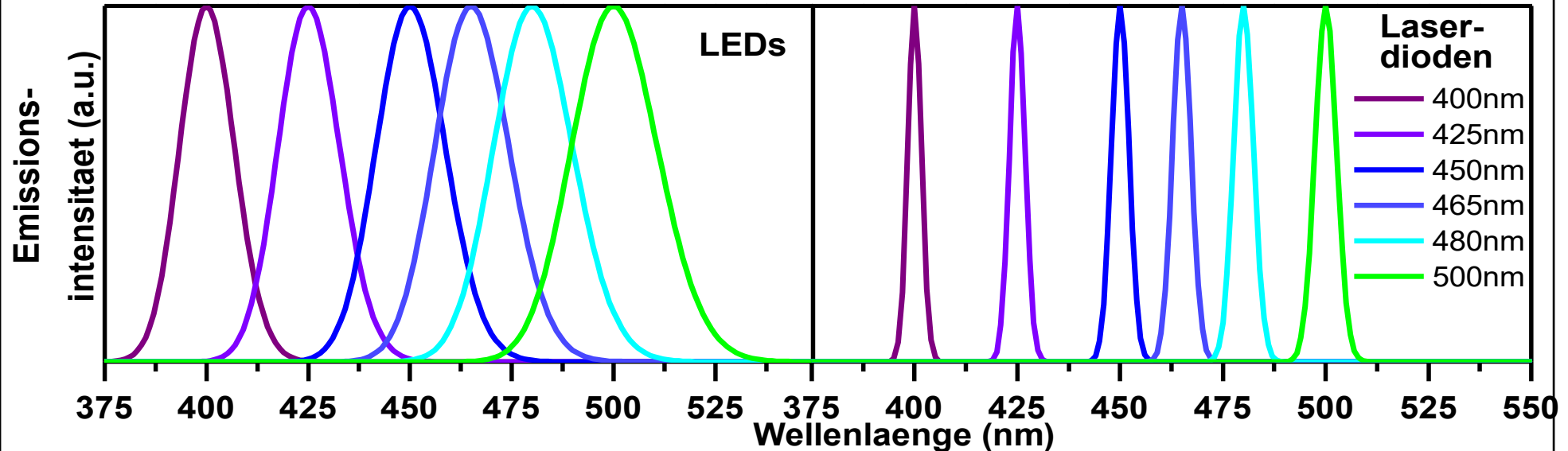
Wirtsgitter.: Borate, Aluminate, Phosphate, Silikate

Aktivatoren:  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$



# 12. Neue Strahlungsquellen

## LEDs und Laserdioden



### „LED Plattform“:

**465 nm LEDs**    **Beleuchtung**  
**365 nm LEDs**    **Schwarzlicht**  
**265 nm LEDs**    **Desinfektion**

### „Laserdioden Plattform“:

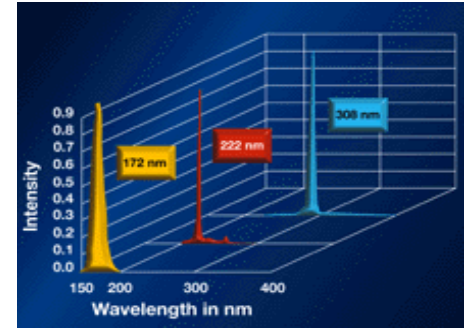
**785 nm**            **CD**  
**655 nm**            **DVD**  
**405 nm**            **Blue ray DVD**

# 12. Neue Strahlungsquellen

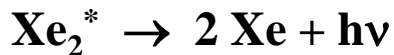
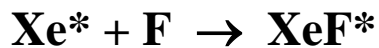
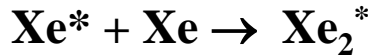
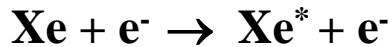
**Excimere sind Moleküle, die nur im angeregten Zustand stabil sind**

Excimerstrahler sind leistungsstarke UV-Quellen,

z.B. mit reinem Xenon



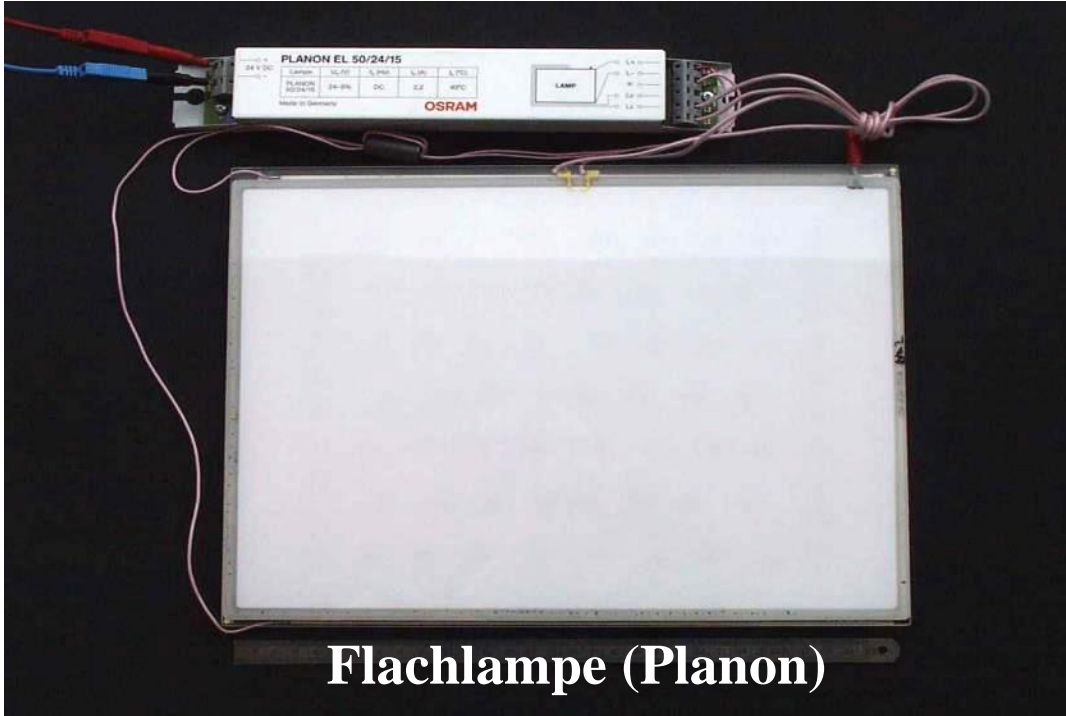
**Effizienz mit einem Sinustreiber (50 kHz)**



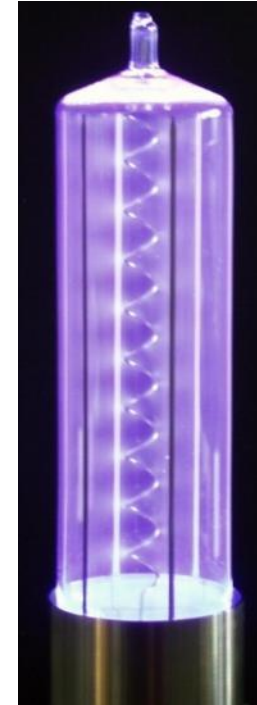
	F	Cl	Br	I	Reines Edelgas
Ar	> 10 % 193 nm	ca. 5 % 175 nm	< 0.1 % 161 nm		Ar* <sub>2</sub> : ~10% 126 nm
Kr	> 10 % 248 nm	18 % 222 nm	ca. 5 % 207 nm	< 0.1 % 185 nm	Kr* <sub>2</sub> : ~15% 146 nm
Xe	> 10 % 351 nm	14 % 308 nm	15 % 282 nm	ca. 5 % 253 nm	Xe* <sub>2</sub> : 30 % 172 nm

# 12. Neue Strahlungsquellen

## Excimerentladungslampen – Einige Ausführungsformen



**Flachlampe (Planon)**



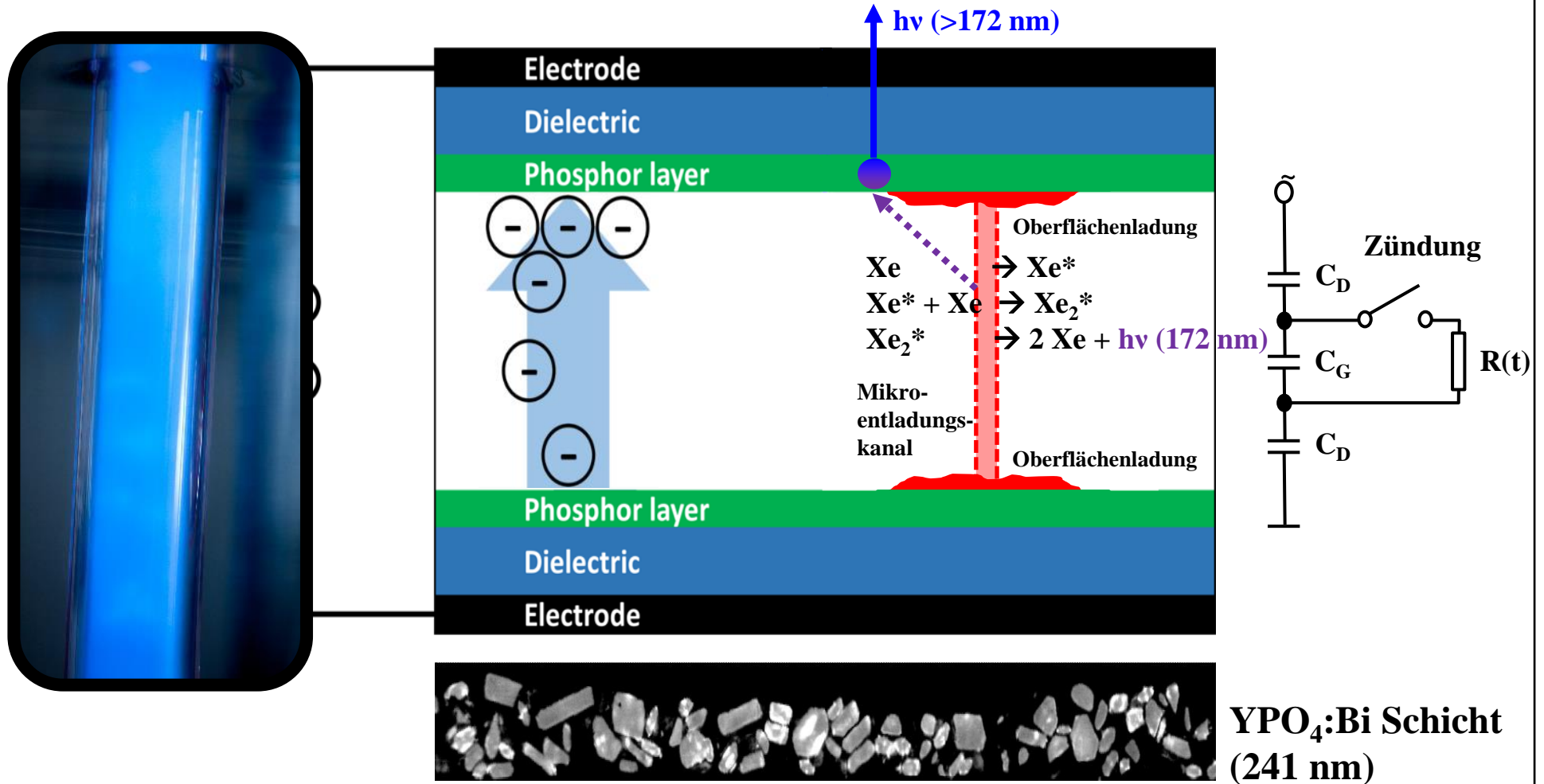
**Zentraldrahtlampe**



**Röhre**

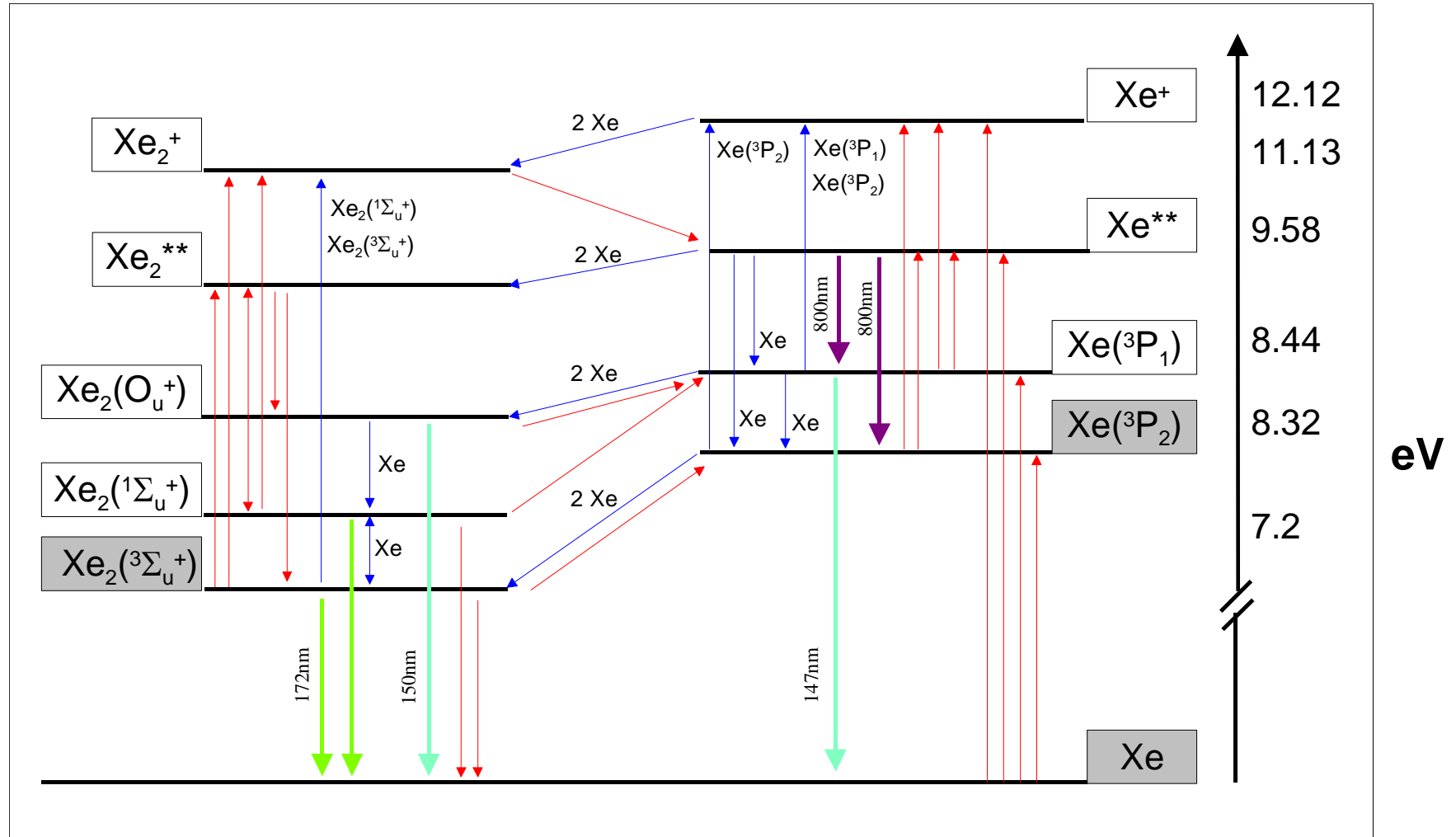
# 12. Neue Strahlungsquellen

## Excimerentladungslampen – Funktionsprinzip



# 12. Neue Strahlungsquellen

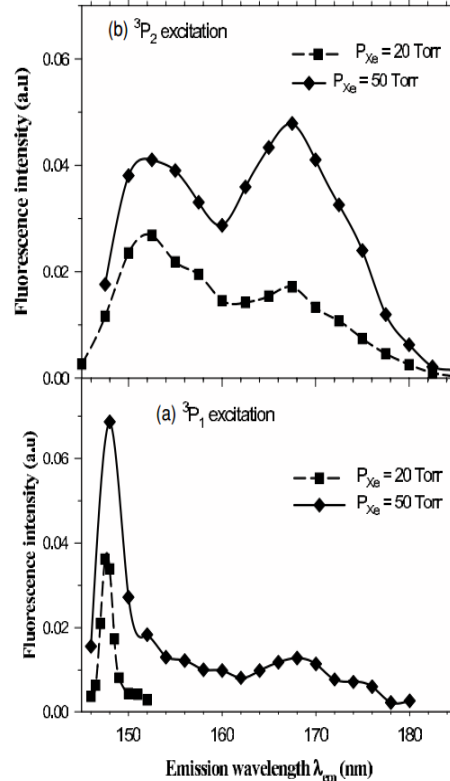
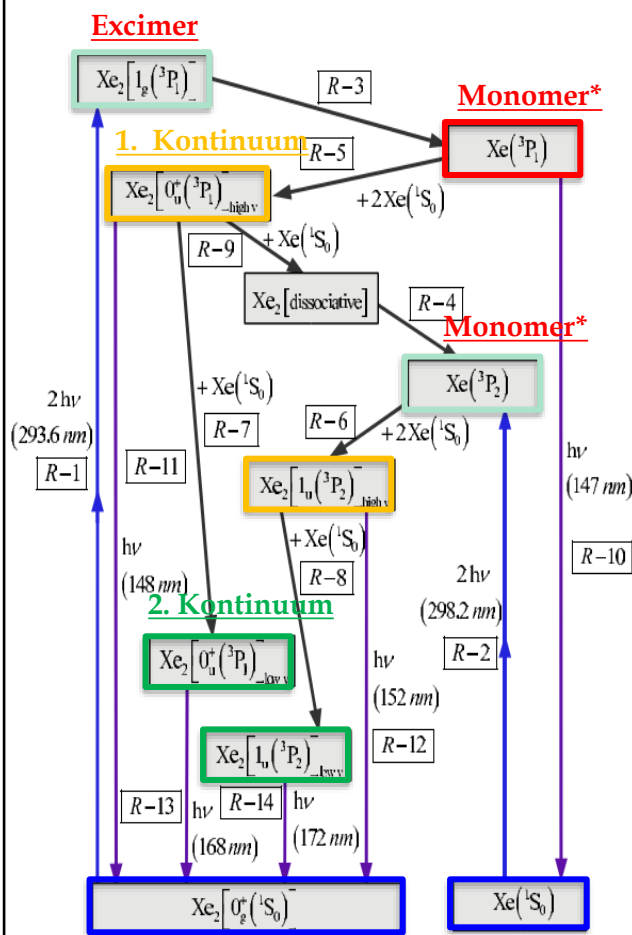
## Excimerentladungslampen: Xe-Entladung





# 12. Neue Strahlungsquellen

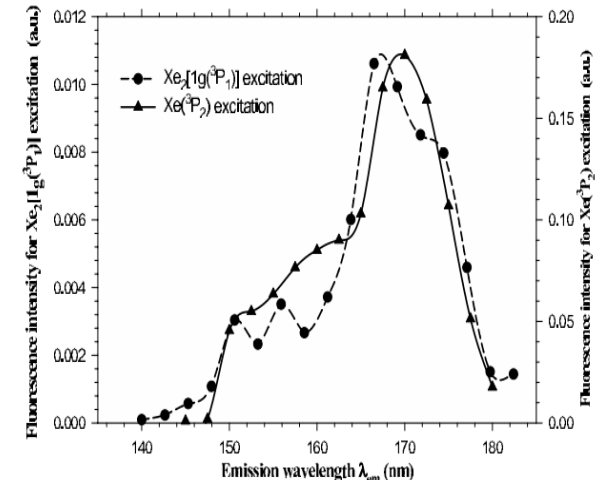
## Excimerentladungslampen – Xe-Druckabhängigkeit



**$\text{Xe}_2[1g(^3P_1)] // \text{Xe}(^3P_2)$  Anregung bei 20 und 50 Torr Xe (~ 27 mbar bzw. 67 mbar)**  
**Emission: 1. und 2. Kontinuum**

**Das Emissionsspektrum ist stark fülldruckabhängig**

**$\text{Xe}_2[1g(^3P_1)] // \text{Xe}(^3P_2)$  Anregung bei 200 Torr Xe (~ 266 mbar)**  
**Emission: 2. Kontinuum**



Lit.: G. Ledru. et al. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 2006, 39, 231-2057

# 12. Neue Strahlungsquellen

## UV Leuchtstoffe für Excimerlampen - Geeignete Materialien

VUV	UV-C	UV-B	UV-A	
100 nm	200 nm	280 nm	315/320 nm	400 nm
<b>Wirtsgitter</b>				
(Fluoride)	Phosphate	Borate	Silikate	Aluminate (Granate)
<b>Aktivatoren</b>				
Nd <sup>3+</sup>	Sc <sup>3+</sup> , Tl <sup>+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Pr <sup>3+</sup> , Bi <sup>3+</sup>	Gd <sup>3+</sup> , Bi <sup>3+</sup> , Pr <sup>3+</sup> , Ce <sup>3+</sup>	Tm <sup>3+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Ce <sup>3+</sup> , Eu <sup>2+</sup>	

# 12. Neue Strahlungsquellen

## UV Leuchtstoffe für Excimerlampen – Keimtötungseffizienz

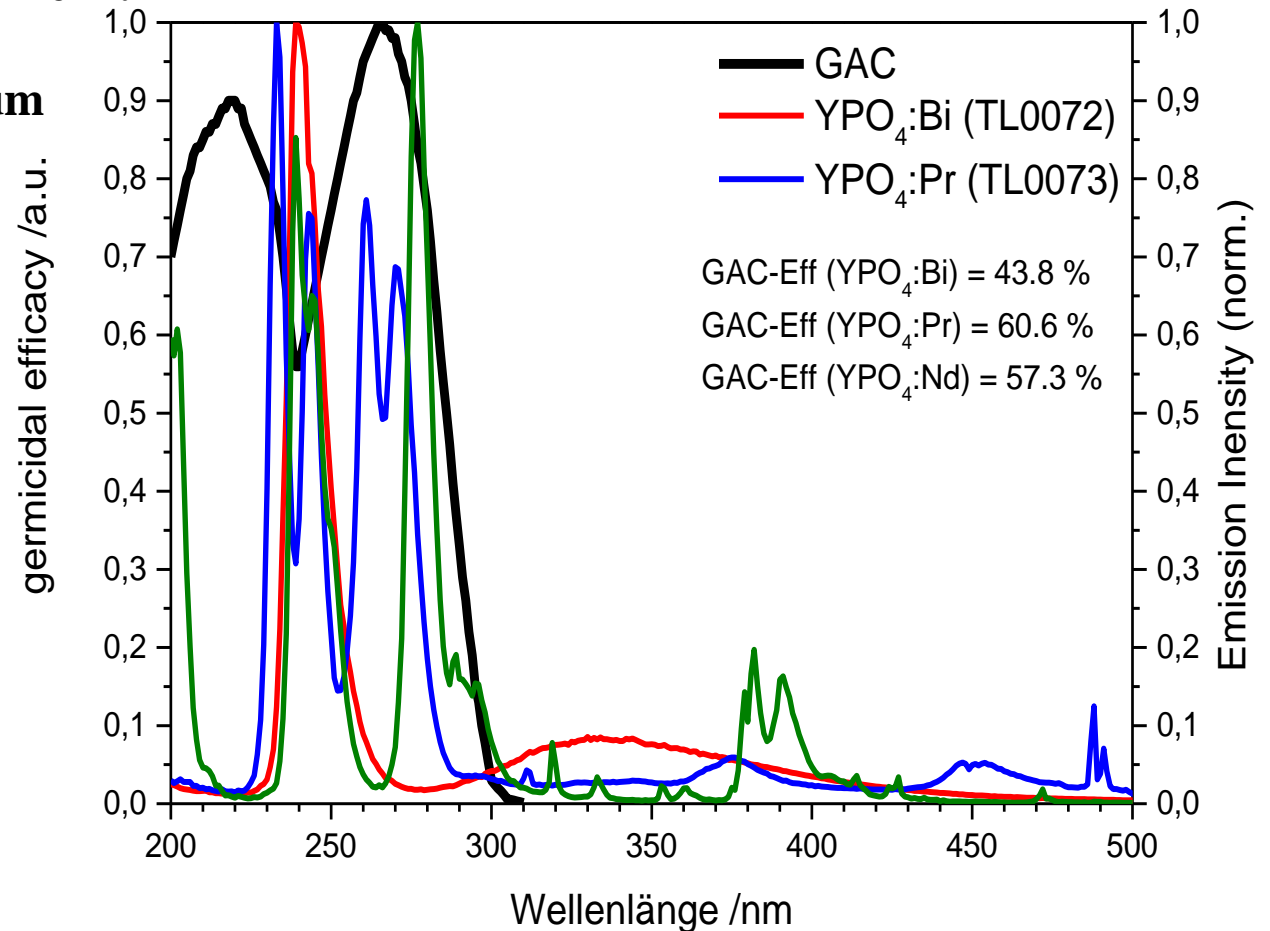
Berechnung der Keimtötungseffizienz:

1. Keimtötungswirkungsspektrum  
(GAC-Kurve  $E(\lambda)$ )

2. Integral normiertes  
Emissionsspektrum  $S(\lambda)$

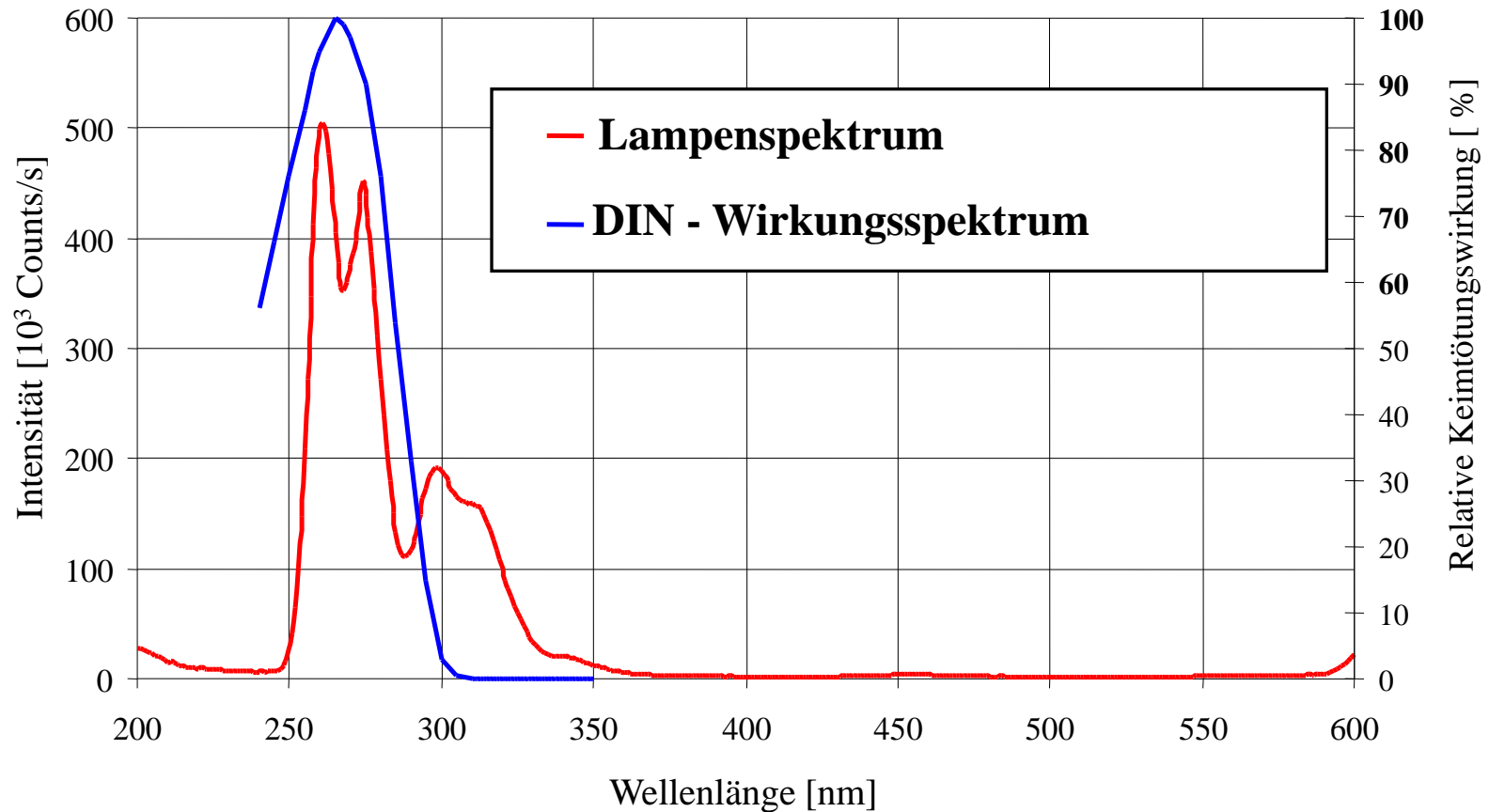
$$\int_A^B E(\lambda) * S(\lambda) d\lambda = I$$

spectral germicidal efficacy DIN 5031-10 (E.Coli)



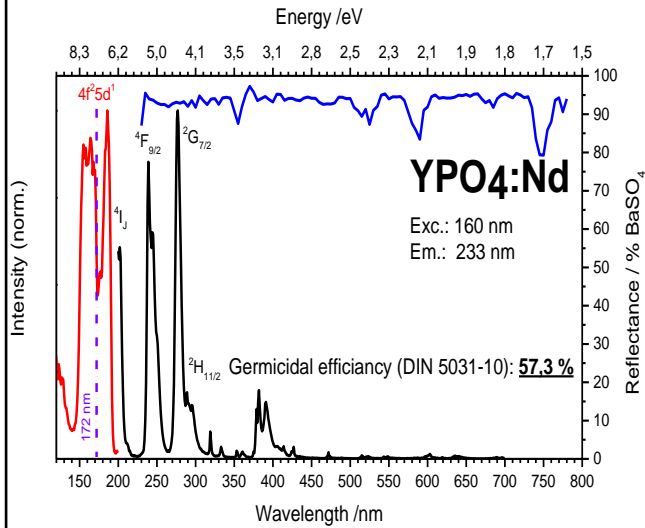
# 12. Neue Strahlungsquellen

## Spektrum einer Xe-Excimerlampe mit $\text{YBO}_3\text{:Pr}$ als VUV zu UV-C Konverter

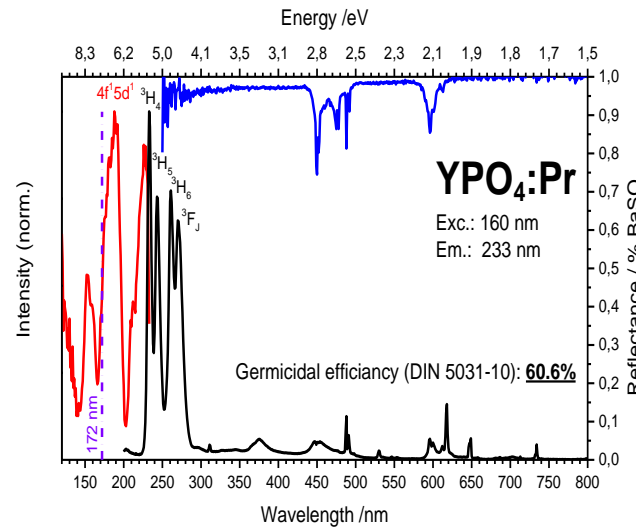


# 12. Neue Strahlungsquellen

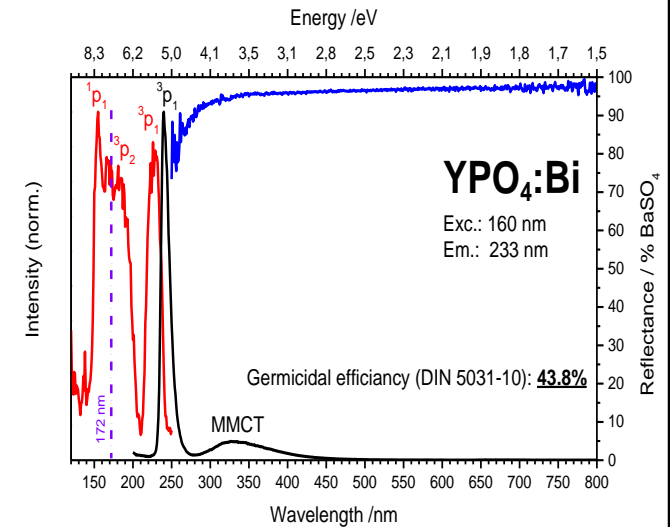
## Konverter für Xe-Excimerstrahler: Strahlungsresistente ortho-Phosphate



$$\lambda_{\max}(\text{YPO}_4:\text{Nd}) = 192 \text{ nm}$$



$$\lambda_{\max}(\text{YPO}_4:\text{Pr}) = 235 \text{ nm}$$



$$\lambda_{\max}(\text{YPO}_4:\text{Bi}) = 241 \text{ nm}$$

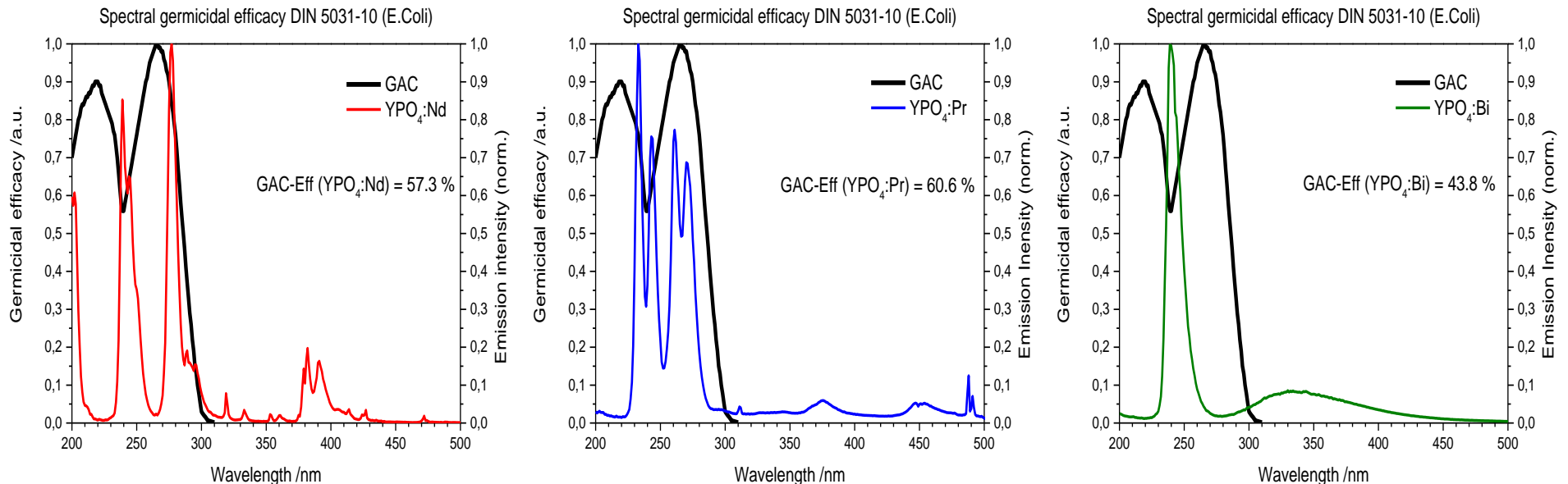
# 12. Neue Strahlungsquellen

## Konverter für Xe-Excimerstrahler: Strahlungsresistente ortho-Phosphate

“Germicidal efficacy” (GAC)

$$E_{GAC}(\text{Phosphor}) = \frac{\int (Em_{\text{Phosphor}} \times GAC)}{\int Em_{\text{Phosphor}}}$$

GAC: Wirksamkeit der Inaktivierung von E. Coli gemäß DIN 5031-10



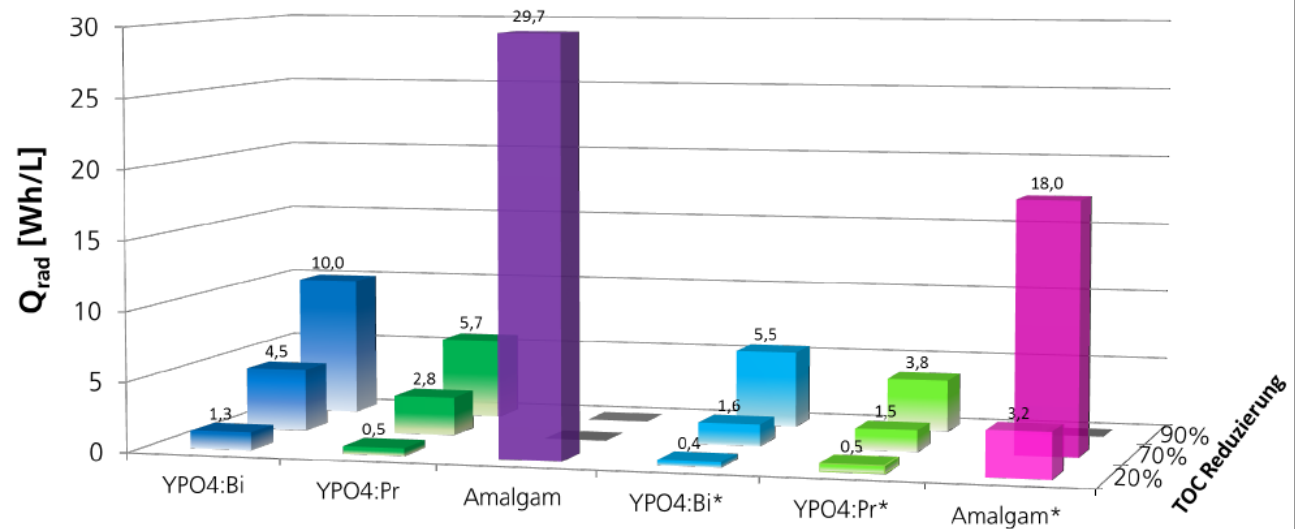
# 12. Neue Strahlungsquellen

## Xe-Excimerstrahler mit diversen UV-C Konvertermaterialien



Quelle: N. Braun, GVB

### Abbau von Sulfamethoxazol (Antibiotikum)



Quelle: Anke Nietzsche, DLR

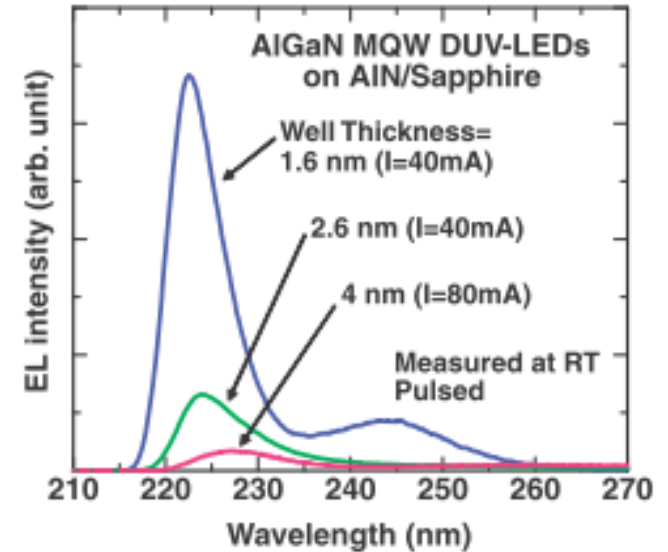
Photolytischer Abbau via Xe-Excimerstrahler mit einem 225 oder 235 nm Konverter erlauben eine Energieeinsparung von bis zu 95% gegenüber Amalgamstrahlern



# 12. Neue Strahlungsquellen

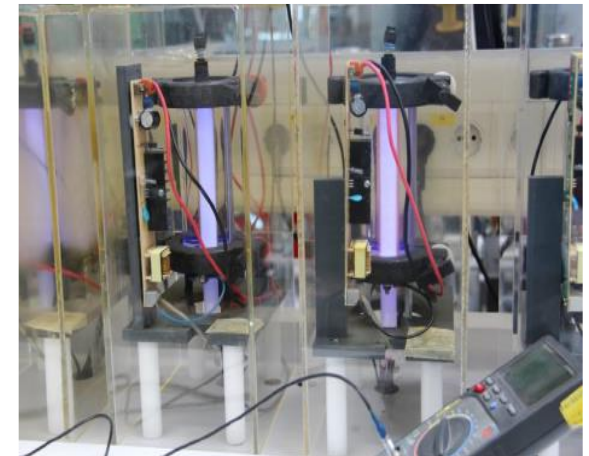
## UV emittierende LED / Laserdioden

- Spektralbereich: Theoretische Grenze: 205 nm, experimentelle Grenze ~ 220 nm
- Wärmeabfuhr bestimmt Ausbeute & Lebensdauer
- DUV-LED → DUV Laserdioden: Anspruchsvoll!
- Probleme: Spektrale Konsistenz, Effizienz, Lichtauskopplung, Massenproduktion, Verkapselung, Lebensdauer



## UV emittierende Xe-Excimerstrahler

- Spektralbereich: 172 – 400 nm
- Entladung und VUV Konverter bestimmen Ausbeute & Lebensdauer
- Hg-frei, schnell schaltbar, hoher Formfaktor
- Noch zu lösenden Probleme: Effizientes EVG, Lebensdauer der Konverter, Preis, Marktzugang

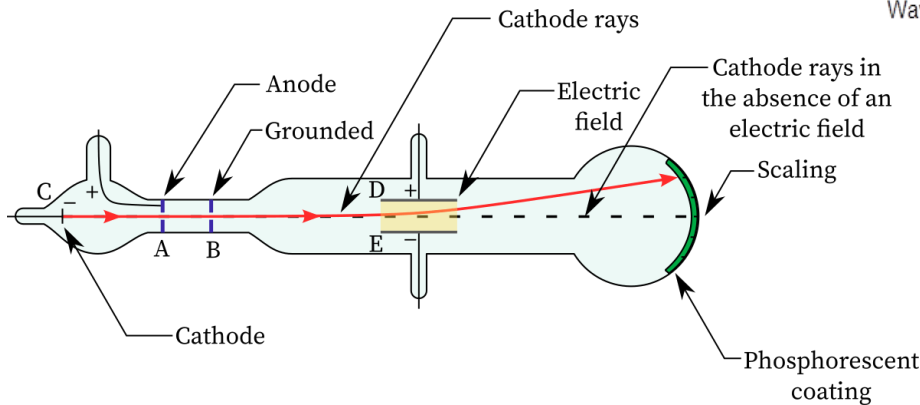
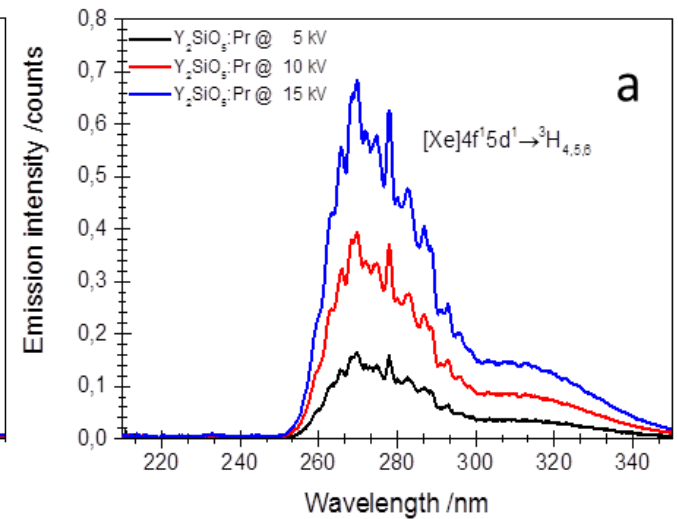
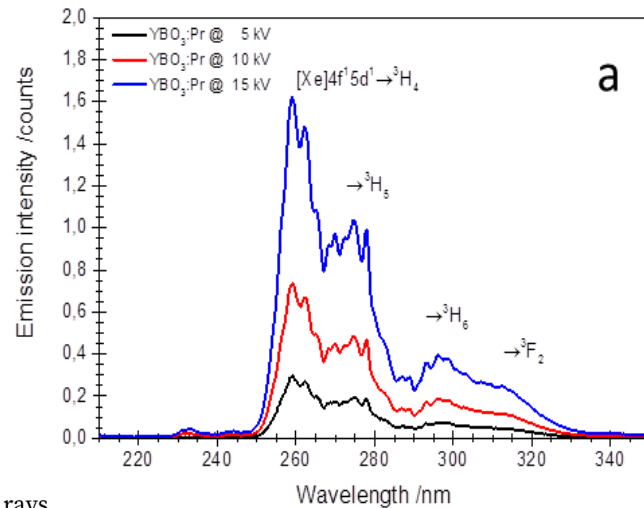


Quelle: N. Braun, GVB

# 12. Neue Strahlungsquellen

## Kathodenstrahlröhre (CRT) mit UV-C Konverter $\text{YBO}_3:\text{Pr}$ oder $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}$

### Miniatur-CRT sowie $\text{YBO}_3:\text{Pr}$ und $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$ Emissionsspektren unter $e^-$ Anregung



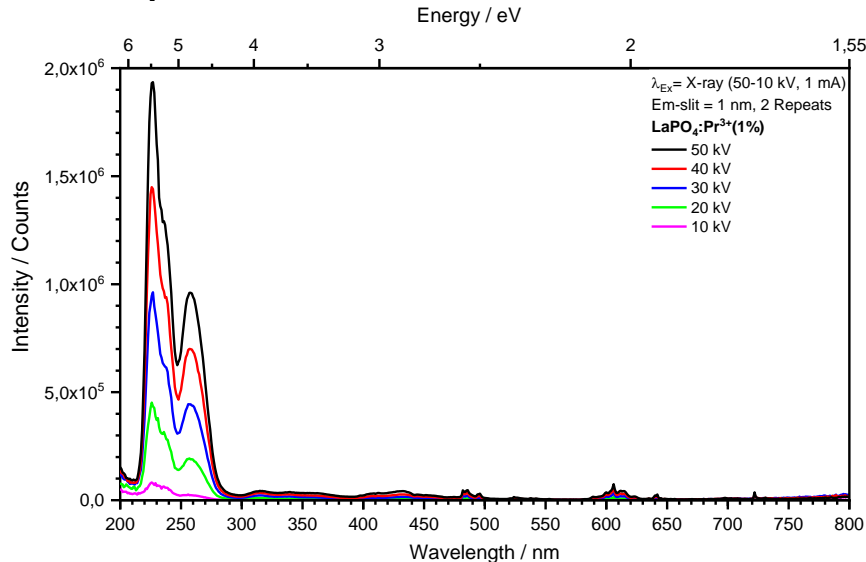
**“Accelerated electrons hit a phosphor screen to yield cathodoluminescence (CL): The principle is similar to that of a Braun tube for TV sets/monitors”**

Lit.: J. Silver, M. Broxtermann, T. Jüstel et al., ECS J. SSST 6 (2017) R47

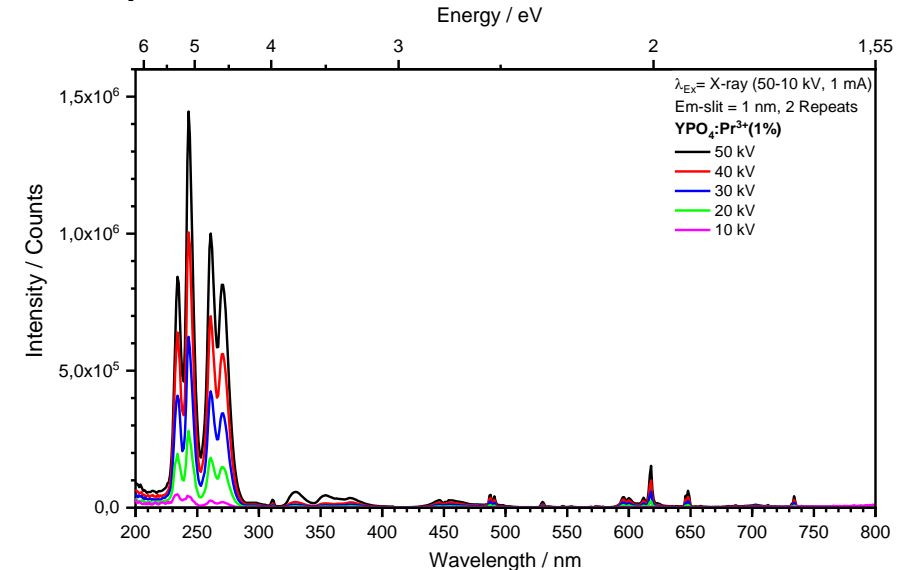
# 12. Neue Strahlungsquellen

## Röntgenröhre mit UV-C Konverter $\text{LaPO}_4:\text{Pr}$ oder $\text{YPO}_4:\text{Pr}$

### $\text{LaPO}_4:\text{Pr}$ bei 10 – 50 keV Anregung



### $\text{YPO}_4:\text{Pr}$ bei 10 – 50 keV Anregung



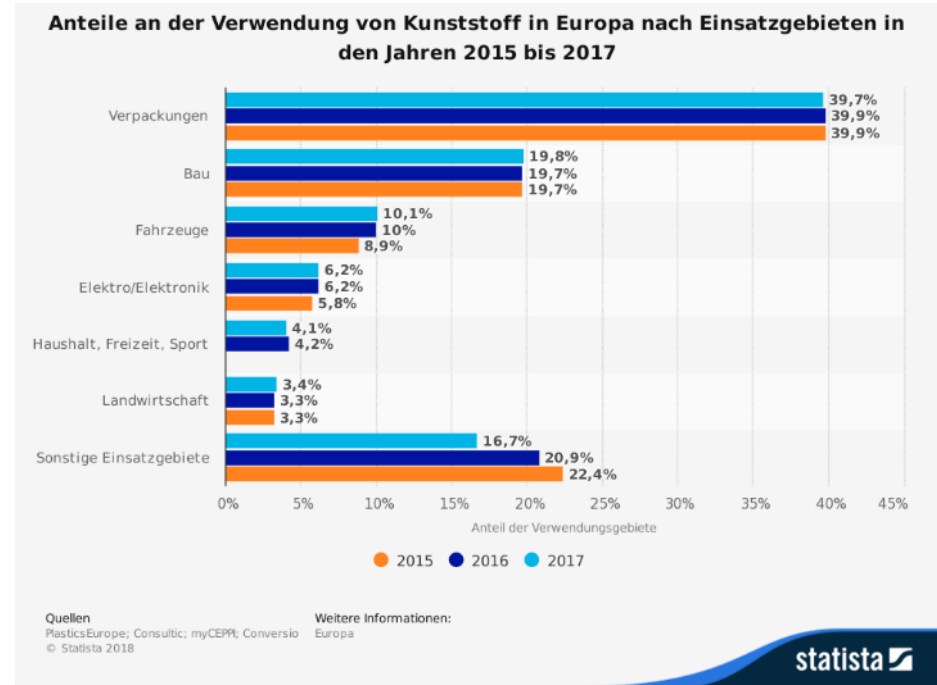
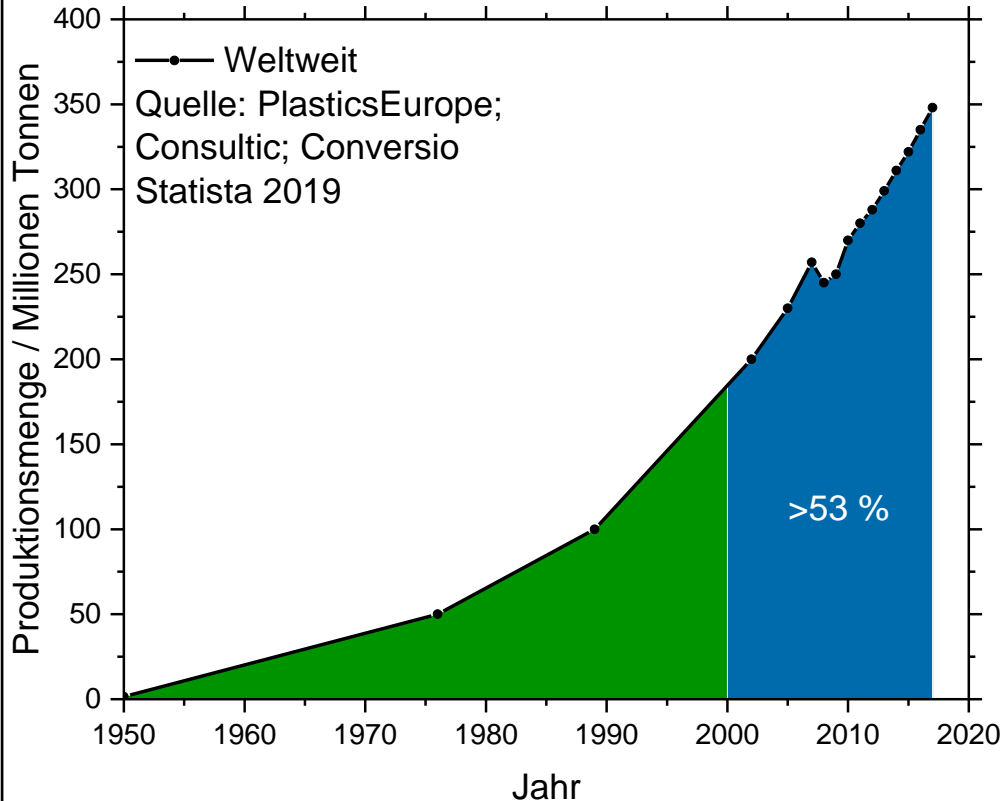
$\text{Pr}^{3+}$  dotierte ortho-Phosphate ( $\text{LuPO}_4$ ) und ortho-Silikate ( $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$ ) sind effiziente UV-C emittierende Szintillatoren

Viele “Spin-offs”, z.B. Behandlung von Tumoren/Entzündungen durch  $\text{LnPO}_4:\text{Pr,Nd}$  ( $\text{Ln} = \text{Y, La, Lu}$ )

Quelle: Jan Kappelhoff

# 13. Mikroplastikabbau

## Suspendierte Feststoffe: Entwicklung der Kunststoffproduktion



**Bisher wurden in etwa 8,3 Milliarden Tonnen Kunststoff produziert (2017)**

# 13. Mikroplastikabbau

## Suspendierte Feststoffe: Kunststoffeintrag und -abbau in der Umwelt

Größe	Wert
Global kumulierte Produktionsmenge	$9 \times 10^{12}$ kg
Emissionsquote	3,1 %
Kunststoffe in der Umwelt (kumuliert, global)	$279 \times 10^9$ kg
Kunststoffe in der Umwelt pro Kopf	37 kg/cap
davon in 100 Jahre abbaubar (50%)	18,5 kg/cap
davon in 1000 Jahre abbaubar (50%)	18,5 kg/cap
Abbaurrate (100 a)	185 g/(cap a)
Abbaurrate (1000 a)	18,5 g/(cap a)
Kunststoffabbaurate pro Jahr	204 g/(cap a)
Aktueller Kunststoffeintrag	5400 g/(cap a)
Absenkung um das aktuelle Kunststoffniveau zu halten	Faktor 27

Kunststoffproduktion

2014



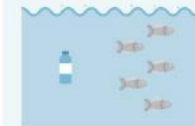
311 MT

2050



1,124 MT

Verhältnis  
Kunststoff:Fisch  
(in Gewicht)



1:5



>1:1

Globaler  
Ölverbrauch für die  
Kunststoffproduktion



6%



20%

Anteil am CO<sub>2</sub>-  
Ausstoß



1%



15%

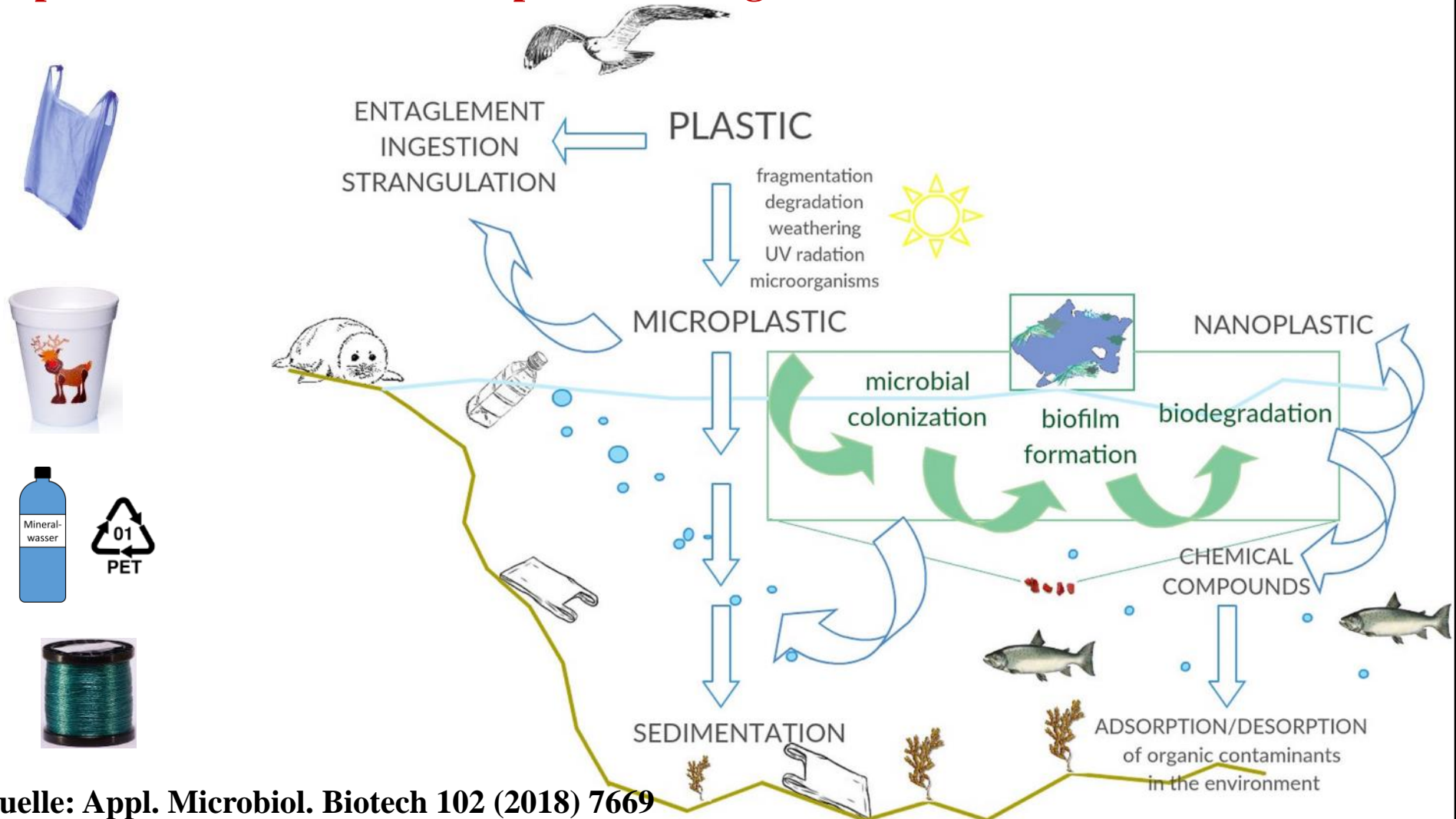
Quelle: Fraunhofer UMSICHT, Oberhausen

Quelle: Ellen MacArthur Foundation

**Wir müssen den Eintrag an Kunststoffabfällen ins Meer um den Faktor  
27 verringern, um den aktuellen Kunststoffgehalt zu stabilisieren!**

# 13. Mikroplastikabbau

## Suspendierte Feststoffe: Mikroplastikbildung und -abbau

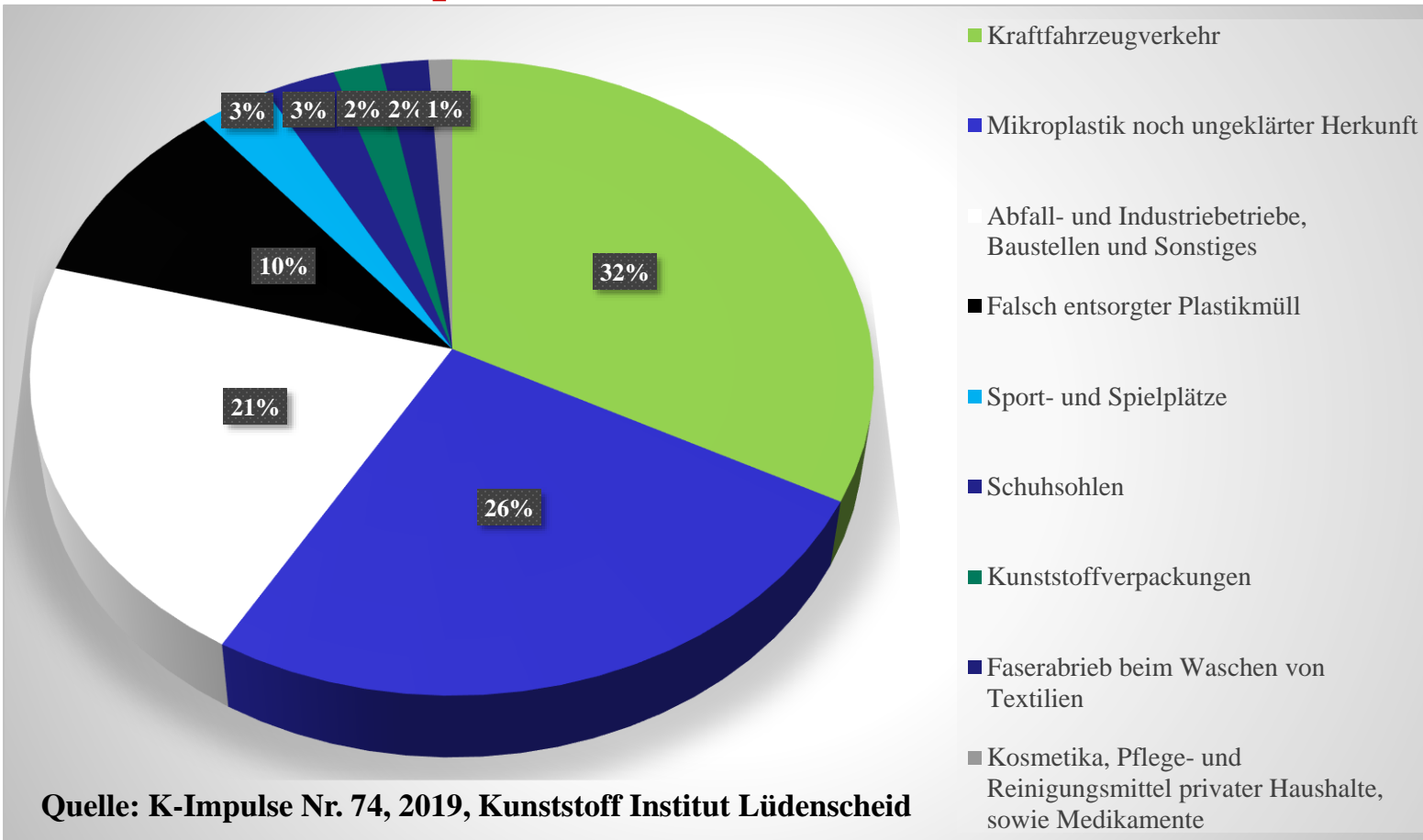


Quelle: Appl. Microbiol. Biotech 102 (2018) 7669



# 13. Mikroplastikabbau

## Herkunft des Mikroplastiks



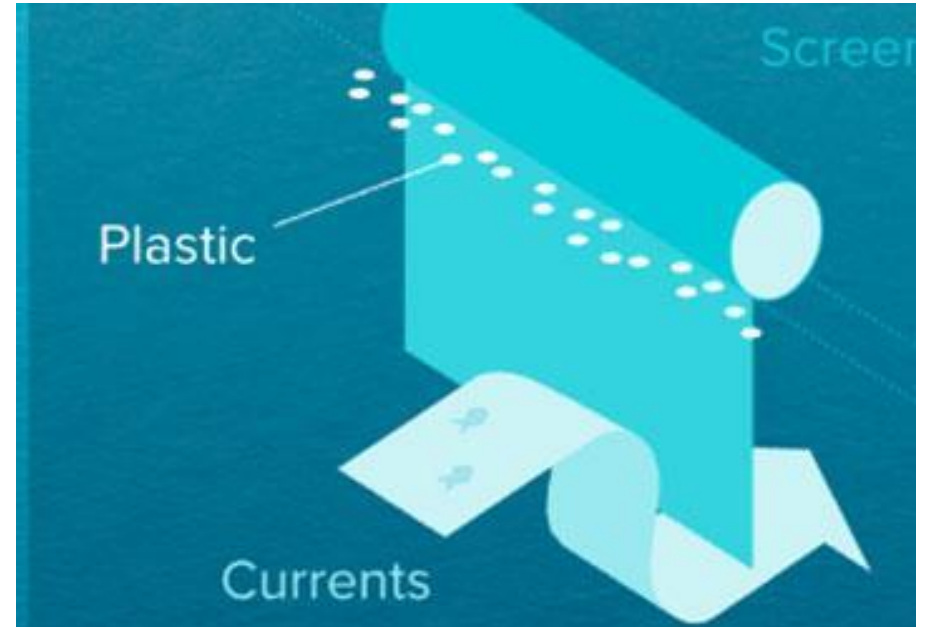
**Deutschland**  
**330.000 t Mikro-**  
**Plastik gelangen**  
**pro Jahr in die**  
**Umwelt**

**In Kosmetika (1% Anteil) werden 500 t Mikroplastik pro Jahr (BRD) eingesetzt**  
**Gut ein Viertel der Mikroplastikemissionen stammen aus unbekanntem Quellen**



# 13. Mikroplastikabbau

## Projekt „The Ocean Clean Up“

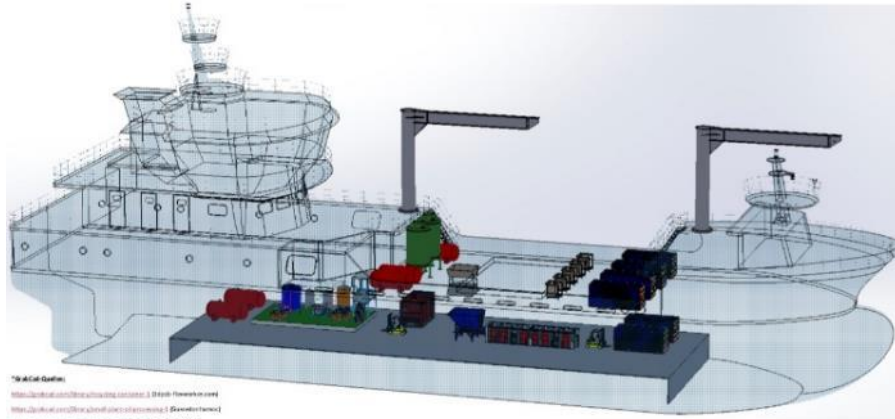


- **Der Kunststoff wird über Barrieren eingefangen**
- **Regelmäßig kommt ein Schiff und sammelt den Kunststoff ein**
- **Der Kunststoff wird recycelt**
- **Budget: Etwa 30 Mio. Euro**

# 13. Mikroplastikabbau

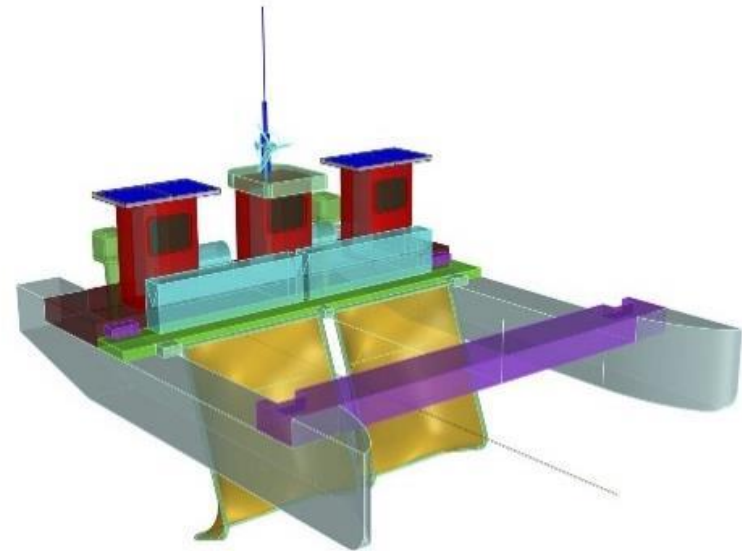
## Projekt „One Earth one Ocean“

Gesamtansicht Transparent



© 2014 GZG  
www.gzgcad.com/Shop/Software/3D-Modell-Viewer  
www.gzgcad.com/Shop/Software/3D-Modell-Viewer/3D-Modell-Viewer  
www.gzgcad.com/Shop/Software/3D-Modell-Viewer/3D-Modell-Viewer  
www.gzgcad.com/Shop/Software/3D-Modell-Viewer/3D-Modell-Viewer  
www.gzgcad.com/Shop/Software/3D-Modell-Viewer/3D-Modell-Viewer  
www.gzgcad.com/Shop/Software/3D-Modell-Viewer/3D-Modell-Viewer  
www.gzgcad.com/Shop/Software/3D-Modell-Viewer/3D-Modell-Viewer  
www.gzgcad.com/Shop/Software/3D-Modell-Viewer/3D-Modell-Viewer  
www.gzgcad.com/Shop/Software/3D-Modell-Viewer/3D-Modell-Viewer

Anmerkung: 3D-Elemente: Schraube.com  
www.gzgcad.com



- Müllsammelschiffe fahren über den Kunststoffteppich
- Sowohl für Mündungsgebiete als auch Küstenbereiche
- Der Müll wird zu einem zentralen Verwertungsschiff gebracht und recycelt
- ZIM-Projekt (BMWi)
- Problem: Meeresfläche ~ 361 Mio. km<sup>2</sup> (70,8% der Erdoberfläche)

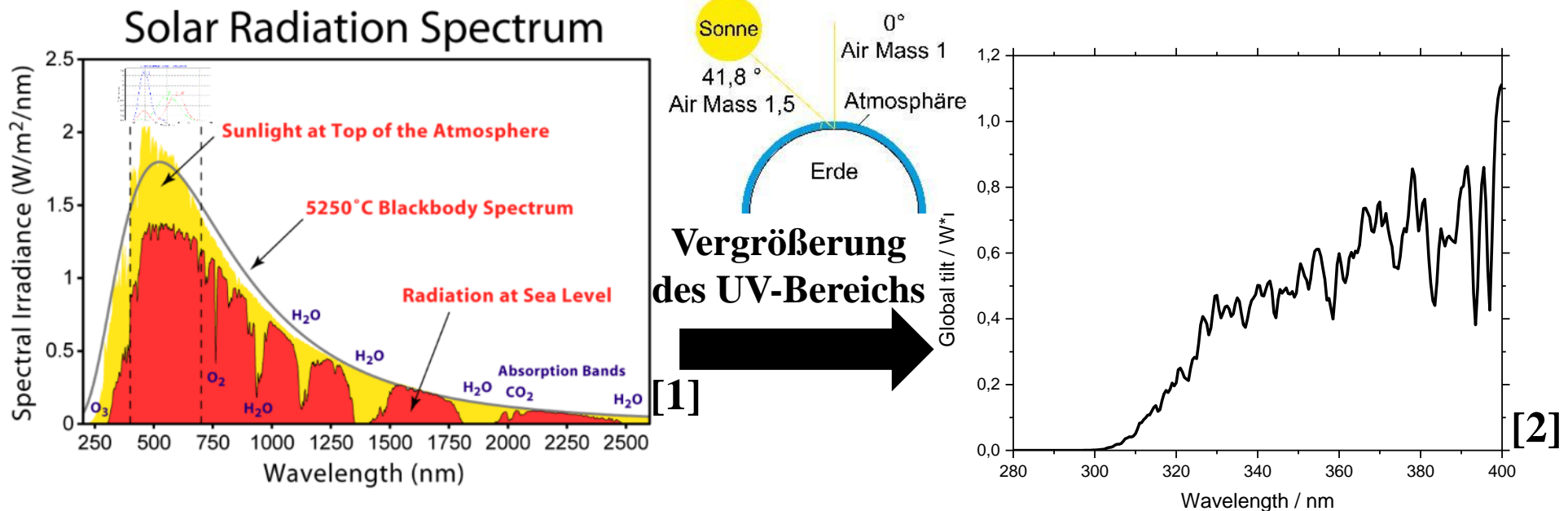
# 13. Mikroplastikabbau

## Photochemischer Abbau von Mikroplastik

Solarkonstante  $E_e = 1,37 \text{ kW/m}^2$ , spektrale Anteile in mittlerer geografischer Breite

300 – 400 nm	400 – 500 nm	500 – 600 nm	600 – 700 nm	>700 nm
5,3%	18,2%	20,2%	18,7%	37,6%

UV-Bestrahlungsstärke  
~ 50 W/m<sup>2</sup>



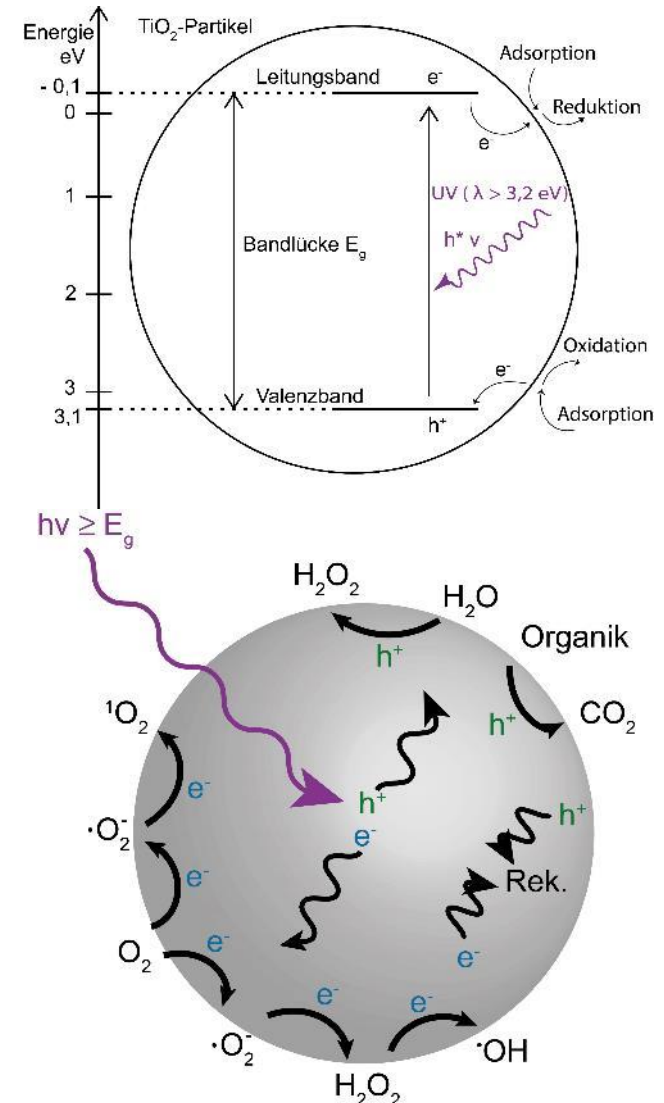
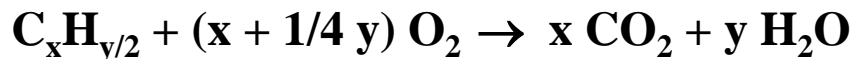
Quellen: [1] <https://kevinbinz.files.wordpress.com/2014/09/tunneling-solar-radiation-with-tunneling.png>

[2] <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>

# 13. Mikroplastikabbau

## Photokatalytischer Abbau von Mikroplastik mit $\text{TiO}_2$

- Hoher Brechungsindex ( $n_D > 2,5$ )
- Hohes Lichtstreuvermögen
- Anwendungsgebiete als Weißpigment in Farben, Lacken, Druckerzeugnissen, Kunststoffen, Kosmetika, Lebensmitteln, Pharmazeutika, Zahncreme  
Lebensmittelzusatzstoff (E 171)
- 3 Modifikationen: Rutil, Anatas & Brookit  
 Rutil: Verwendung als Weißpigment, in Kunststoffen typischerweise ~ 1% Rutil  
 Anatas: Einsatz als nanoskaliger Katalysator →

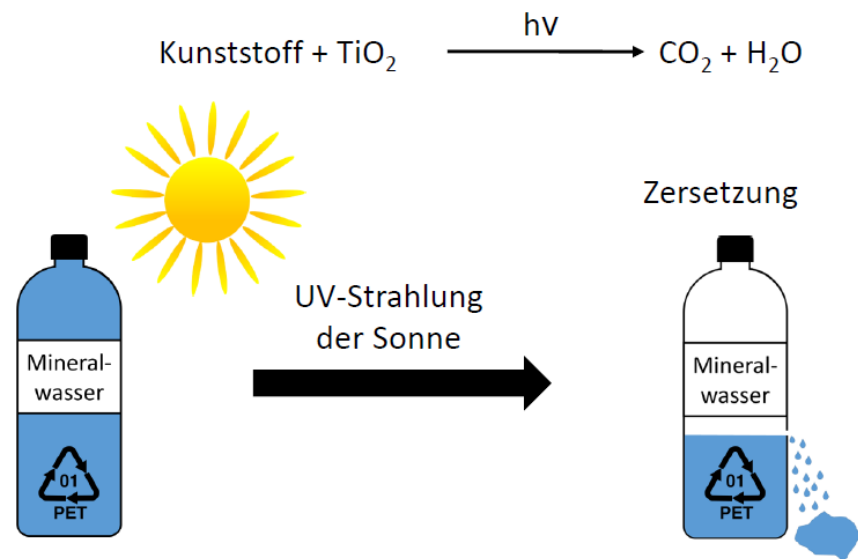


# 13. Mikroplastikabbau

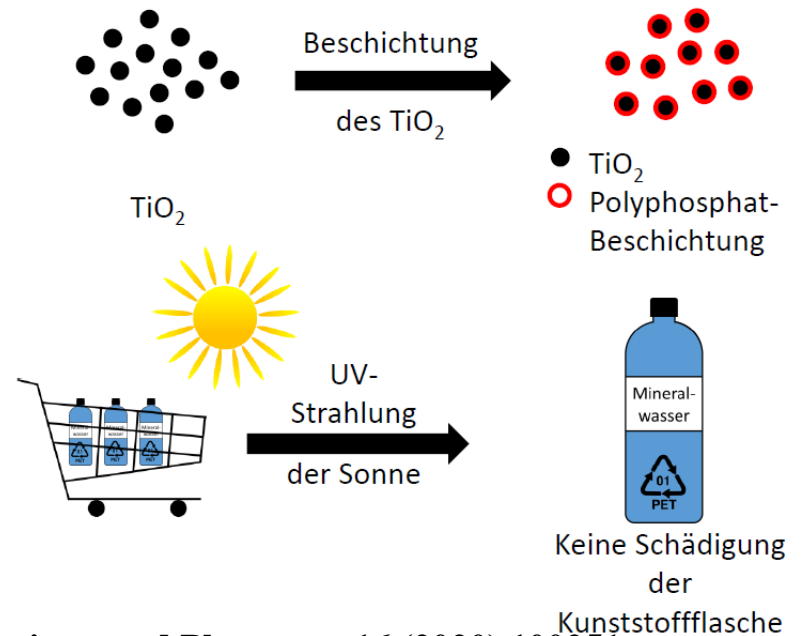
## Neuer Ansatz zum Abbau von Mikroplastik mit $\text{TiO}_2$

Idee: Einarbeitung eines durch Beschichtung in-aktivierten Katalysators in den Kunststoff, wobei sich die Eigenschaften des Kunststoffs sich nicht ändern sollen

a)  $\text{TiO}_2$  zersetzt Kunststoffe/Mikroplastik



b) Inaktivierung durch Partikelbeschichtung  
Stabilität der Beschichtung in Süßwasser



Lit.: M. Volhard, J.J. Christ, M. Blank, T. Jüstel, Sustainable Chemistry and Pharmacy 16 (2020) 100251

# 13. Mikroplastikabbau

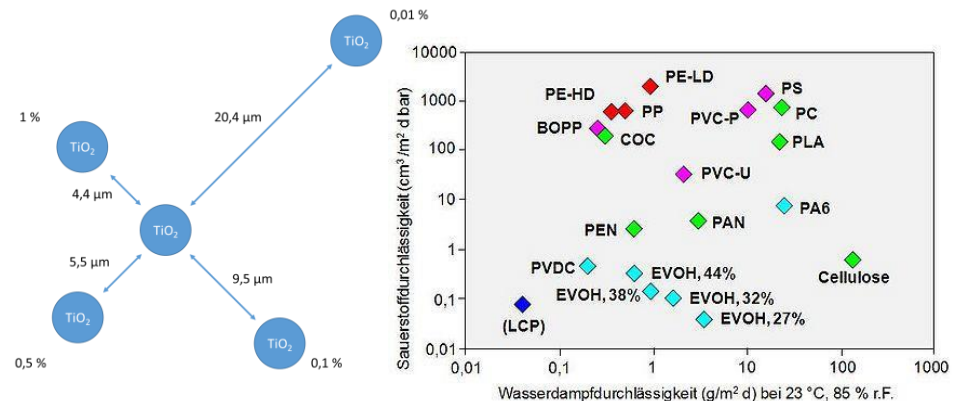
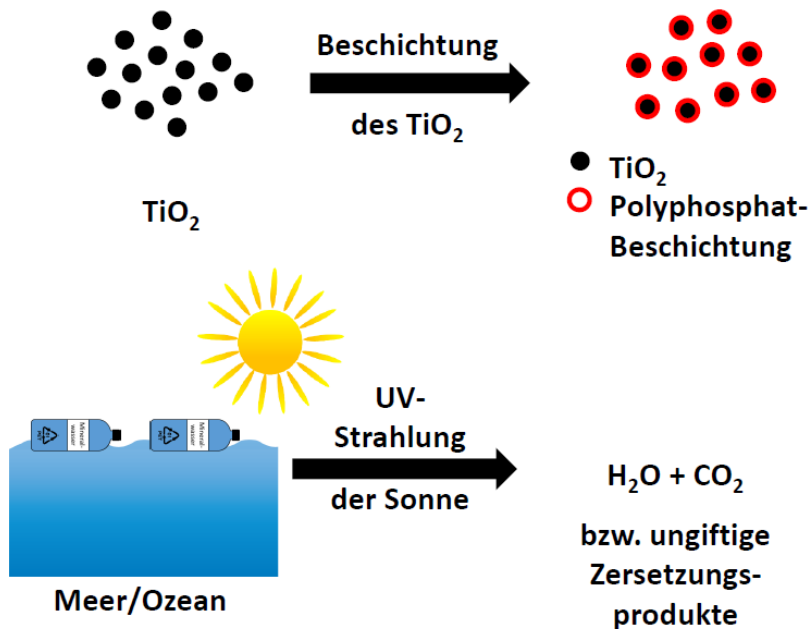
## Neuer Ansatz zum Abbau von Mikroplastik mit $\text{TiO}_2$

Idee: Einarbeitung eines durch Beschichtung in-aktivierten Katalysators in den Kunststoff, wobei sich die Eigenschaften des Kunststoffs sich nicht ändern sollen

### c) Aktivierung in Salzwasser durch Auflösung der Partikelbeschichtung

### Verbleibende Probleme:

- Verteilung der Nanopartikel im Polymer
- Diffusionsbarriere der Polymere



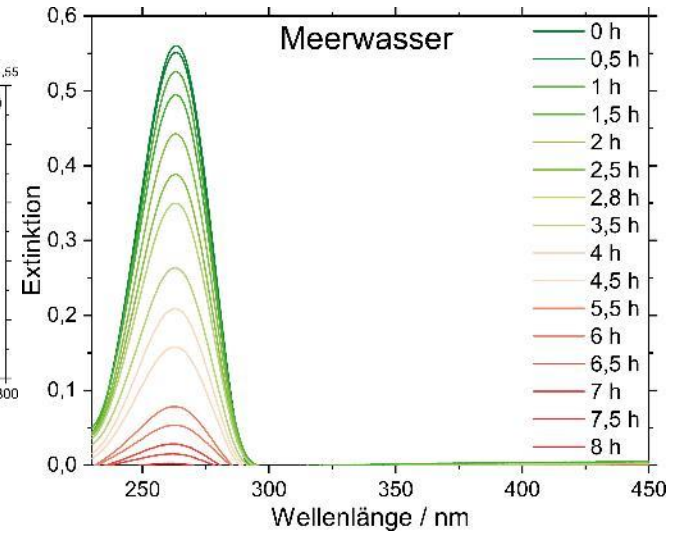
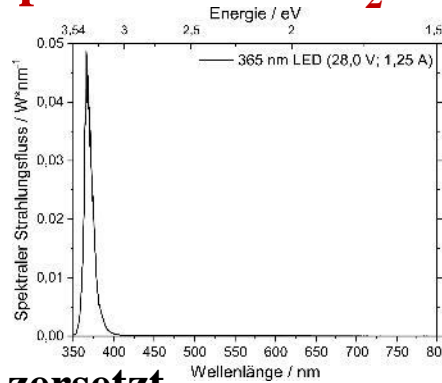
Quelle: <https://wiki.polymerservice-merseburg.de/index.php/Barriere-Kunststoffe>



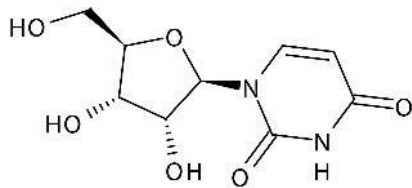
# 13. Mikroplastikabbau

## Neuer Ansatz zum Abbau von Mikroplastik mit TiO<sub>2</sub>

Ergebnis der Untersuchung von Uridin mit Ca-PP beschichteten TiO<sub>2</sub>(Anatas) in Leitungswasser vs. Meerwasser bei Bestrahlung mit 365 nm, ~ 50 W/m<sup>2</sup>:



### 1. Uridin wird in Leitungswasser nicht zersetzt

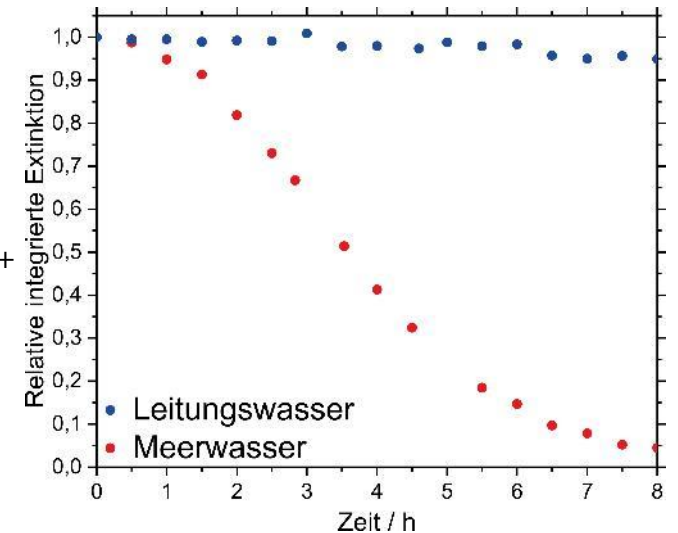
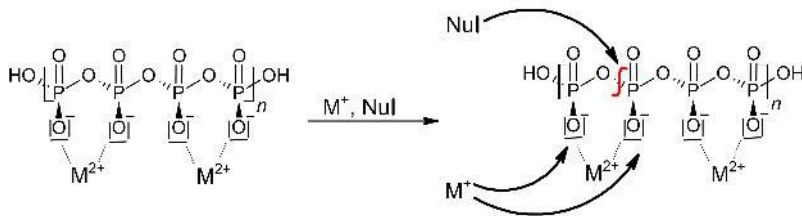


Uridin (ein UV-C Aktinometer)

### 2. Uridin wird in Meerwasser nach 8 h zersetzt

a) Ca-PP wird durch OH<sup>-</sup> und Mg<sup>2+</sup> zu P<sub>i</sub> abgebaut

b) TiO<sub>2</sub> wird aktiviert: Uridin → CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O + NH<sub>4</sub><sup>+</sup>





# 13. Mikroplastikabbau

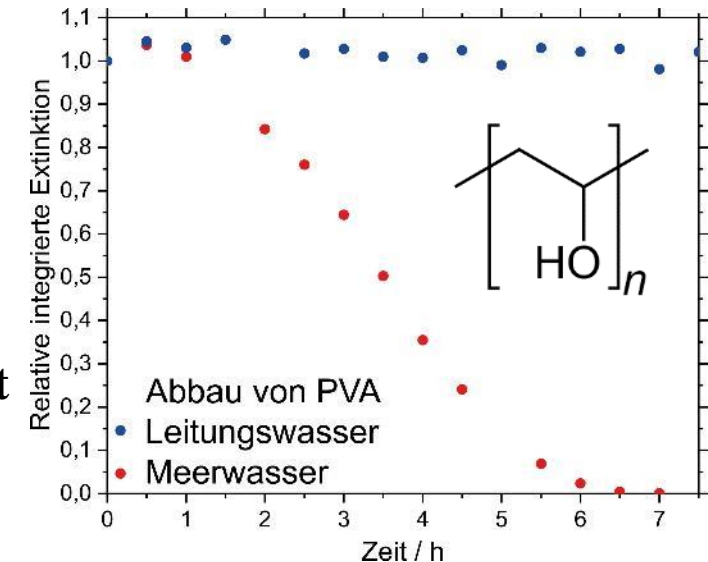
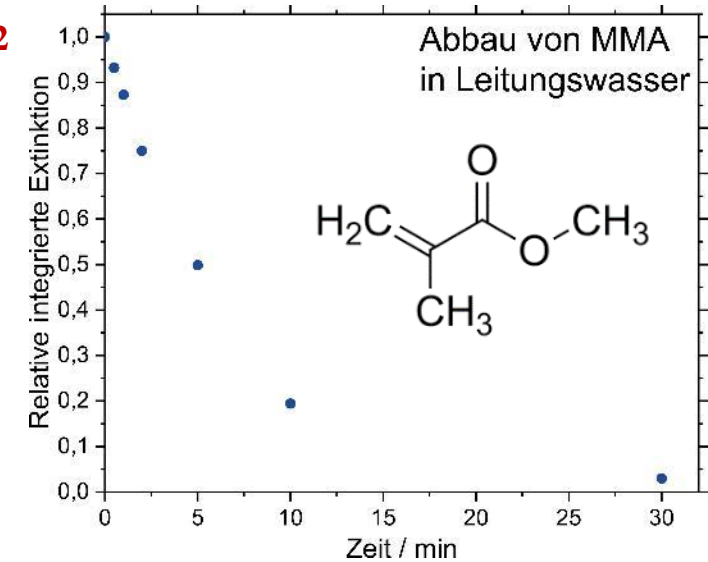
## Neuer Ansatz zum Abbau von Mikroplastik mit $\text{TiO}_2$

Das Monomer Methacrylsäuremethylester (MMA) ist wasserlöslich. Es lässt sich durch den Photokatalysator  $\text{TiO}_2$  (Anatas) bei Bestrahlung mit einer 365 nm LED in Leitungswasser vollständig zersetzen

Polyvinylalkohol (PVA) ist ein wasserlösliches Polymer

Mit Hilfe von  $\text{H}_3\text{BO}_3$  und  $\text{I}_2/\text{KI}$  lässt sich das Polymer einfärben und photometrisch nachweisen

Im Gegensatz zum Meerwasser konnte in Leitungswasser durch 365 nm Bestrahlung keine Zersetzung in Gegenwart von Ca-PP beschichteten  $\text{TiO}_2$ (Anatas) festgestellt werden



# 14. Ausblick

## Alternative Anwendung der Strahlungsquellen

- **Luftdesinfektion und -reinigung, z.B. zur Bekämpfung von (Corona)Viren**

<https://www.ledsmagazine.com/lighting-health-wellbeing/article/14177977/boston-university-validates-signify-uvc-for-coronavirus-deactivation>

<https://www.laborpraxis.vogel.de/uv-c-strahlung-schaltet-coronaviren-das-licht-aus-a-981217/?cmp=nl-102&uuid=105DF3D6-2FE8-4992-9BFA289668FAE305>

- **Steigende Anforderung an die Prozesswasserdesinfektion und -reinigung**

<https://www.ledsmagazine.com/lighting-health-wellbeing/article/14177977/boston-university-validates-signify-uvc-for-coronavirus-deactivation>

<https://www.laborpraxis.vogel.de/uv-c-strahlung-schaltet-coronaviren-das-licht-aus-a-981217/?cmp=nl-102&uuid=105DF3D6-2FE8-4992-9BFA289668FAE305>

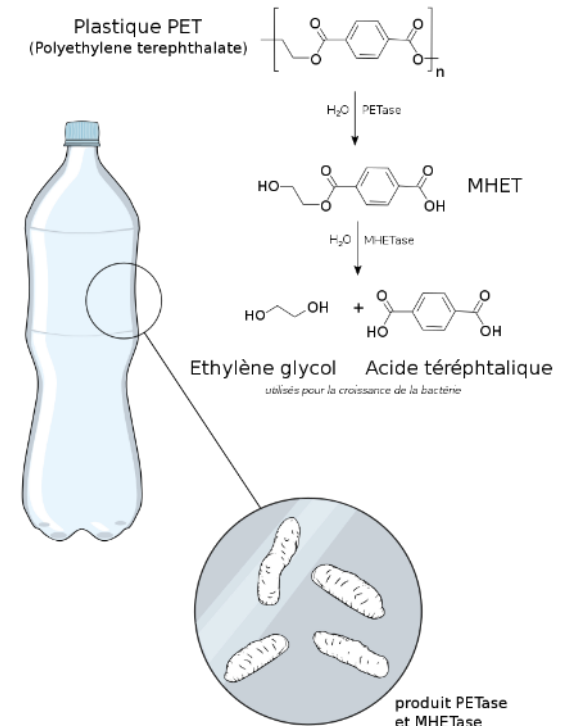
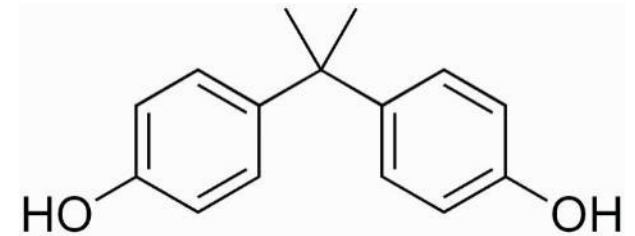
## Neue Problemfelder im Bereich Wasser

- **Steigende Zahl der Mikroschadstoffe und neue Substanzen (z.B. PFAS)**
- **Erhöhung der Wassertemperatur in den Versorgungsnetzen (Klimawandel)**
- **Steigender Nitrateintrag**
- **Stetig steigende Mikro- und Nanoplastikkonzentration**
- **„Neue“ Schwermetallbelastungen: Ga, In, Nb, Ta, U, .....**

# 14. Ausblick

## Abbau von Kunststoffadditiven und Mikroplastik

- Photochemischer Abbau häufiger Kunststoffadditive, wie Diethylhexylphthalat oder Bisphenol A
- Kombiniertes Einsatz von Photokatalysatoren mit Enzymen in der Trinkwasseraufbereitung
  - a)  $\text{TiO}_2$  Anatas führt zu fragmentierten und porösen Kunststoffteilchen
  - b) PETase depolymerisiert das Polymer
  - c) MHETase baut den Ester zu Glykol und Terephthalsäure ab
  - d)  $\text{TiO}_2$  Anatas mineralisiert Terephthalsäure (Glykol wird mikrobiologisch abgebaut)



Lit.: Nature Communications 10 (2019) 1717, „Structure of the plastic-degrading *Ideonella sakaiensis* MHETase bound to a substrate”

# 14. Ausblick

## Nützliche Internetadressen

- Dürremonitor des Helmholtz-Zentrum: <https://www.ufz.de/index.php?de=37937>
- Talsperrenzentrale Ruhr: <https://www.talsperrenleitzentrale-ruhr.de/>
- Internet of Water: <https://internetofwater.org/>
- Care 222 Technologie: <https://www.ushio.eu/de/care222-uv-desinfektion-2/>
- Struvit/Düngemittel aus Kläranlagen-Abwässern: <https://www.deutschlandfunk.de/struvit-duengemittel-aus-klaeranlagen-abwaessern-100.html>
- Xe-Excimerstrahler (Instant Trust Marine): <https://www.instanttrust.nl/en/>
- UV Leuchtdioden vom Ferdinand Braun Institut: <https://www.fbh-berlin.de/forschung/photonik/chips-laser-leds/uv-leds>

# 14. Ausblick

## Weitere Internetadressen

<b>Enviolet</b>	<a href="https://www.enviolet.com/"><u>https://www.enviolet.com/</u></a>
<b>Heraeus</b>	<a href="https://www.heraeus.com/de/group/home/home.html"><u>https://www.heraeus.com/de/group/home/home.html</u></a>
<b>Homepage T. Jüstel</b>	<a href="https://www.fh-muenster.de/juestel"><u>https://www.fh-muenster.de/juestel</u></a>
<b>LG Innotek</b>	<a href="https://www.lginnotek.com/main/main.do"><u>https://www.lginnotek.com/main/main.do</u></a>
<b>Lightlab</b>	<a href="https://www.lightlab.com/"><u>https://www.lightlab.com/</u></a>
<b>Nichia</b>	<a href="https://www.nichia.com/"><u>https://www.nichia.com/</u></a>
<b>Peschl Ultraviolett</b>	<a href="https://peschl-ultraviolet.com/"><u>https://peschl-ultraviolet.com/</u></a>
<b>Philips / Signify</b>	<a href="https://www.signify.com/de-de"><u>https://www.signify.com/de-de</u></a>
<b>Radium</b>	<a href="https://www.radium.de/de"><u>https://www.radium.de/de</u></a>
<b>Robert-Koch-Institut</b>	<a href="https://www.rki.de"><u>https://www.rki.de</u></a>
<b>Stanley Electric</b>	<a href="https://www.stanley.co.jp"><u>https://www.stanley.co.jp</u></a>
<b>TECE</b>	<a href="https://www.tece.com/de"><u>https://www.tece.com/de</u></a>
<b>Ushio</b>	<a href="https://www.ushio.com"><u>https://www.ushio.com</u></a>
<b>UV-Technik</b>	<a href="https://www.uvtechnik.com/"><u>https://www.uvtechnik.com/</u></a>
<b>Xylem</b>	<a href="https://www.xylem.com/de-de/"><u>https://www.xylem.com/de-de/</u></a>