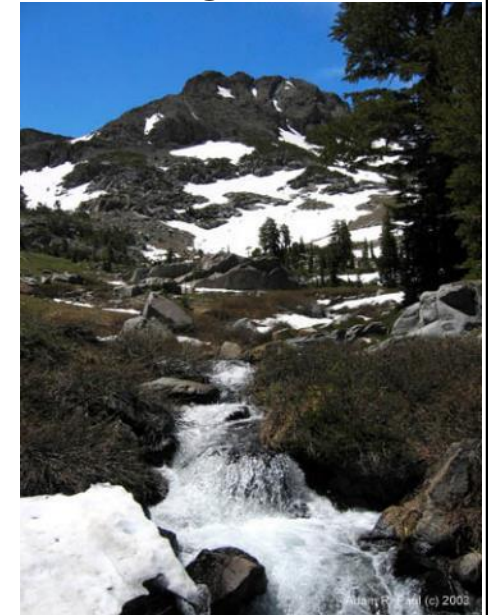


Wasseraufbereitung mit (photo)chemischen Methoden

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, 1st 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)

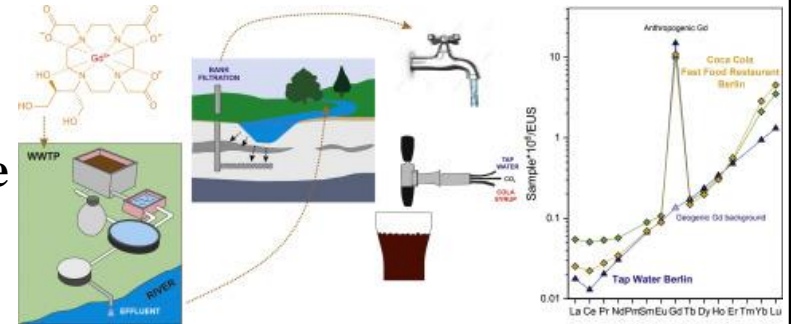
- **Wastewater and public health: the potential of wastewater surveillance for monitoring COVID-19, Current Opinion in Environmental Science & Health 17 (2020) 17**
- **Rethinking wastewater risks and monitoring in light of the COVID-19 pandemic, Nature Sustainability 3 (2020) 981**
- **First environmental 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

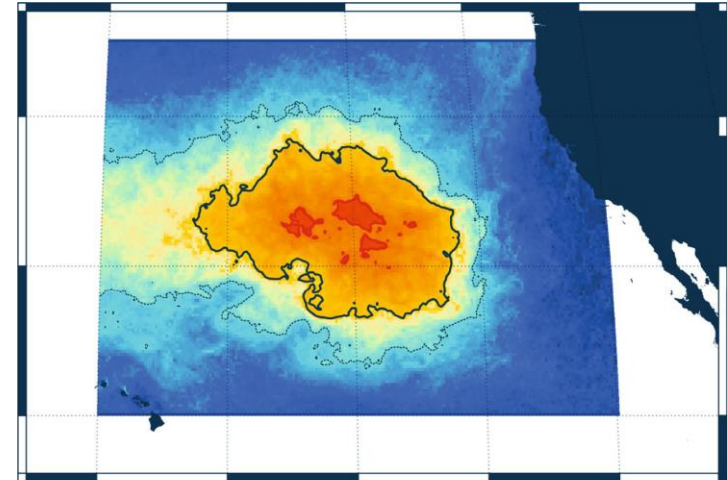
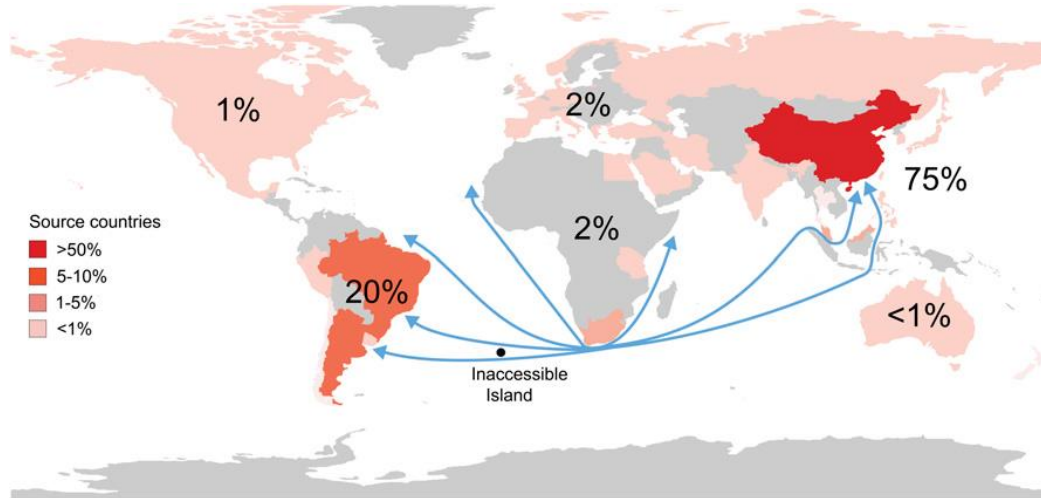
Rezente Pressemitteilungen (Auswahl)

- **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/>

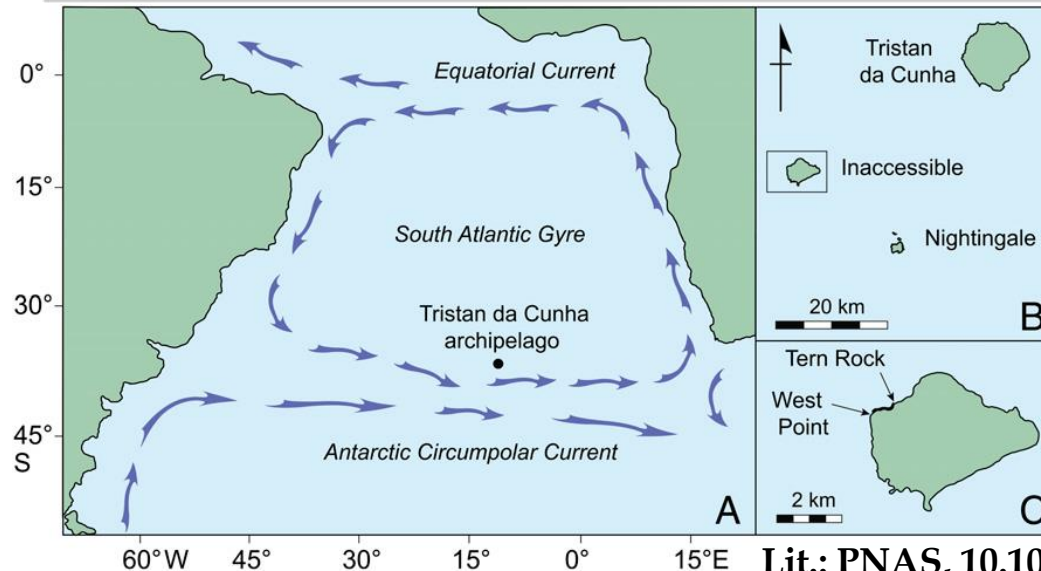


Medien

Wissenschaftliche Literatur (Auswahl)



Lit.: Scientific Reports 8 (2018) 4666



Lit.: PNAS, 10.1073/pnas.1909816116

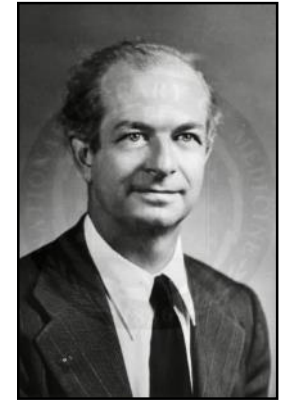


1. Einführung

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“

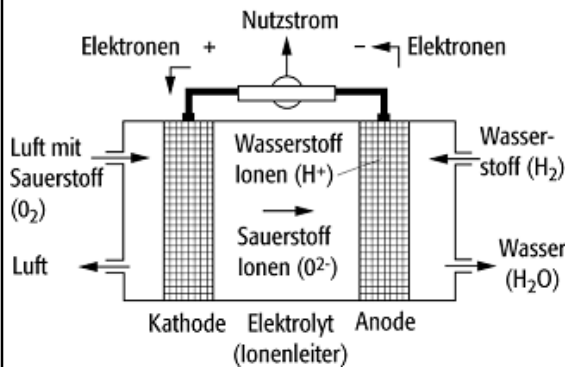
(Linus Carl Pauling 1956, Nobelpreise: Chemie 1954, Frieden 1962)



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 CO₂ 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:

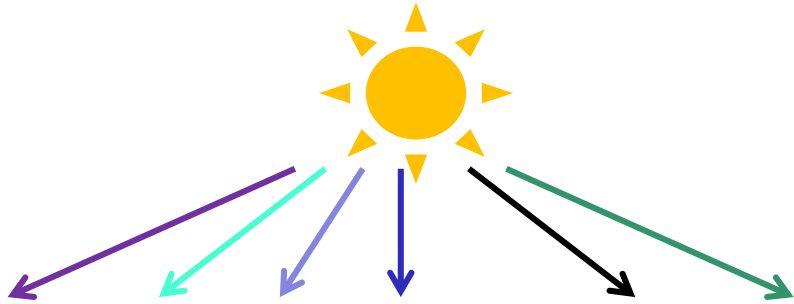
- **Hohe Energieeffizienz**
- **Minimale oder vorzugsweise keine Bildung von Abfall**
- **Vermeidung toxischer und/oder gefährlicher Lösungsmittel oder Reagenzien**
- **Verwendung erneuerbarer Rohstoffe**

Photochemie bezieht sich auf Synthesetechniken mit folgenden Charakteristika

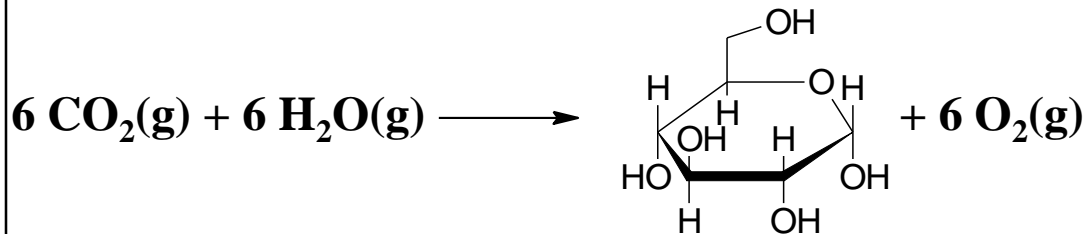
- **Hohe Energieeffizienz**
- **Hohe Selektivität (wenn geeignete Strahlungsquellen verwendet werden, z.B. monochromatische Strahlung ⇒ LED oder Laserdioden als disruptive Strahlungsquellen)**
- **Ermöglicht Synthese komplexer Produkte**
- **Vermeidung der Nutzung gefährlicher Oxidationsmittel, z.B.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

1. Einführung

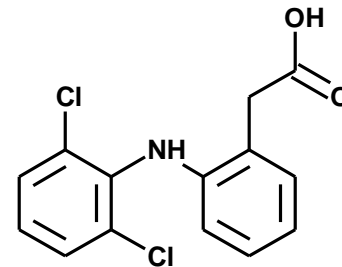
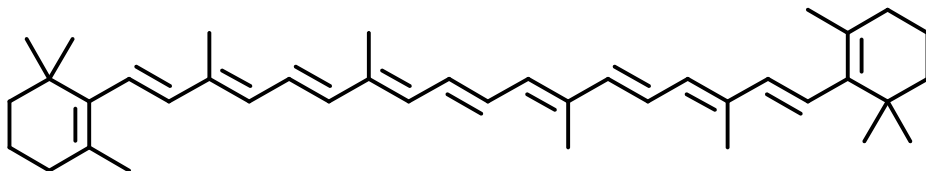
Photochemie in der Natur



Photosynthese

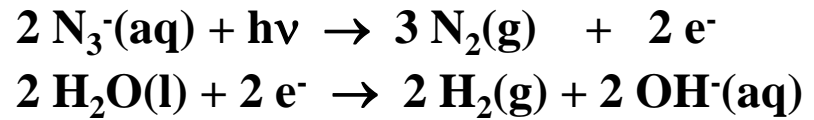


Abbau von β -Carotin & Luftschadstoffen

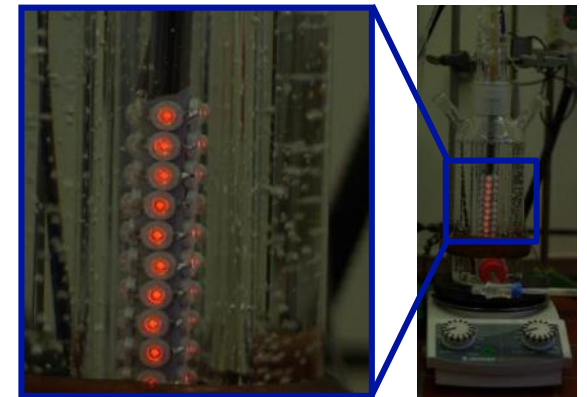


Technisch

Oberflächenbeschichtung mit UV-Strahlung



Abbau von Diclofenac mit NIR-Strahlung



1. Einführung

Photochemie - Die Basis des Lebens

Atmosphäre
(Tropo- und Stratosphäre)

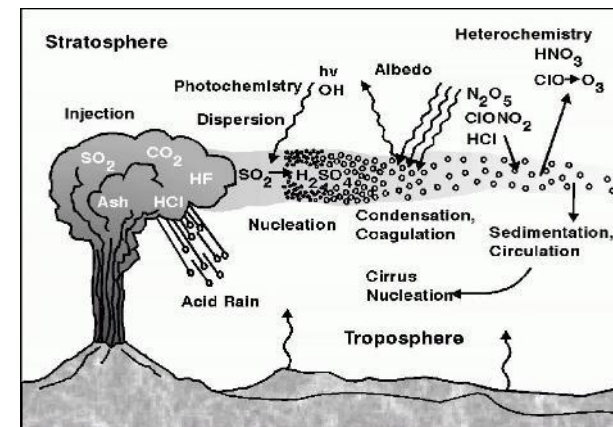
O₃-Bildung
Abbau von Kohlenwasserstoffen
NO_x Bildung (Dünger)

Hydrosphäre

H₂O₂ Spaltung
Photokatalyse:

Biosphäre

NO₂⁻ → 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): TiO₂ + Sensibilisator + Redoxmediator

Grundlagenforschung

Aktinometrie & Dynamik chemischer Prozesse

1. Einführung

Photochemie - Die Basis des Lebens

Extrem UV (10 - 100 nm)

- Spaltung von CH_4 und N_2
- Nitrilbildung

Vakuum UV (100 - 200 nm)

- Photolyse von Wasser, H_2 -Verlust
- Spaltung von N_2 und O_2
- Ozonbildung

UV-C (200 - 280 nm) &

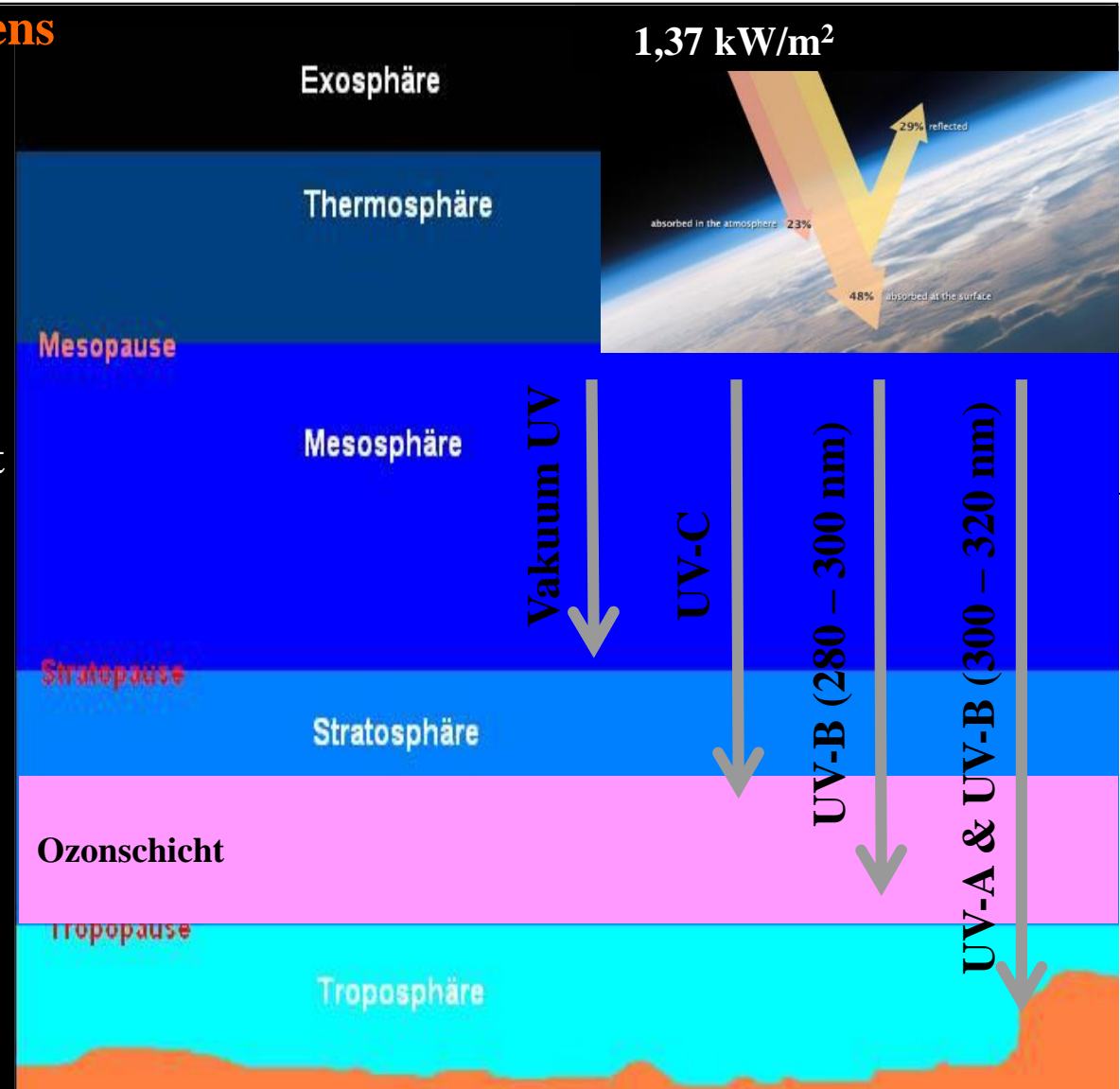
UV-B (280 - 300 nm)

- Ozonbildung

UV-B (300 - 320 nm) &

UV-A (320 - 380 nm)

- Photochemische Alterung
- Desinfektion via Photokatalyse



2. Historische Entwicklung

Wasser in der Antike

Ägypten

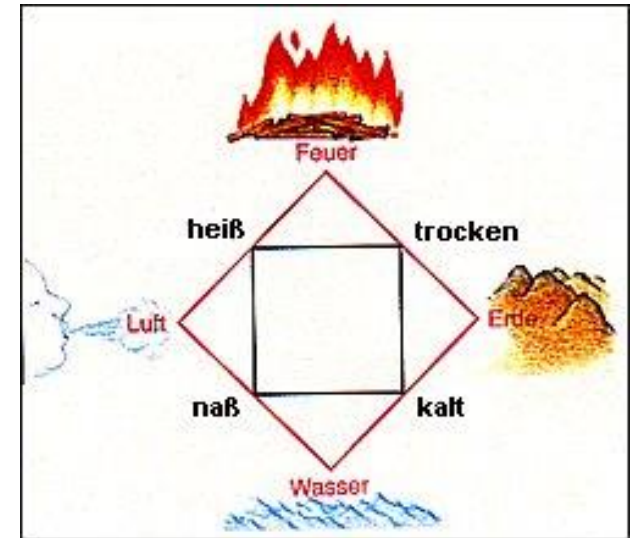
- **Kalendarische Bestimmung des Beginns der Nilflut**
- **Aufgang des Stern Sirius (griech.: Σωθις, Sothis, griech.: Σείριος, Seirios)**
- **Einführung eines Wassermanagements ~ 3000 v.Chr.**

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

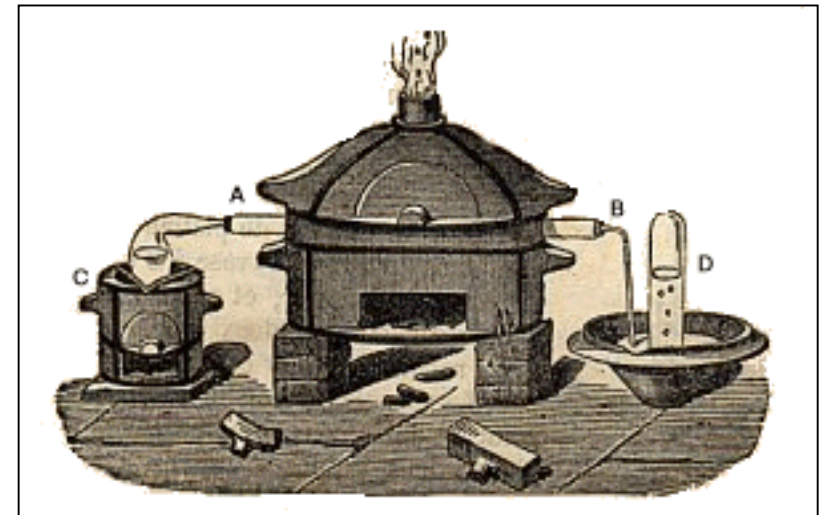
- Wasser ist ein zusammengesetzter Körper (Verbindung) aus der „air inflammable“ (H_2 -Gas) und der „air respirable“ (O_2 -Gas)

Antoine Laurent de Lavoisier (1784)

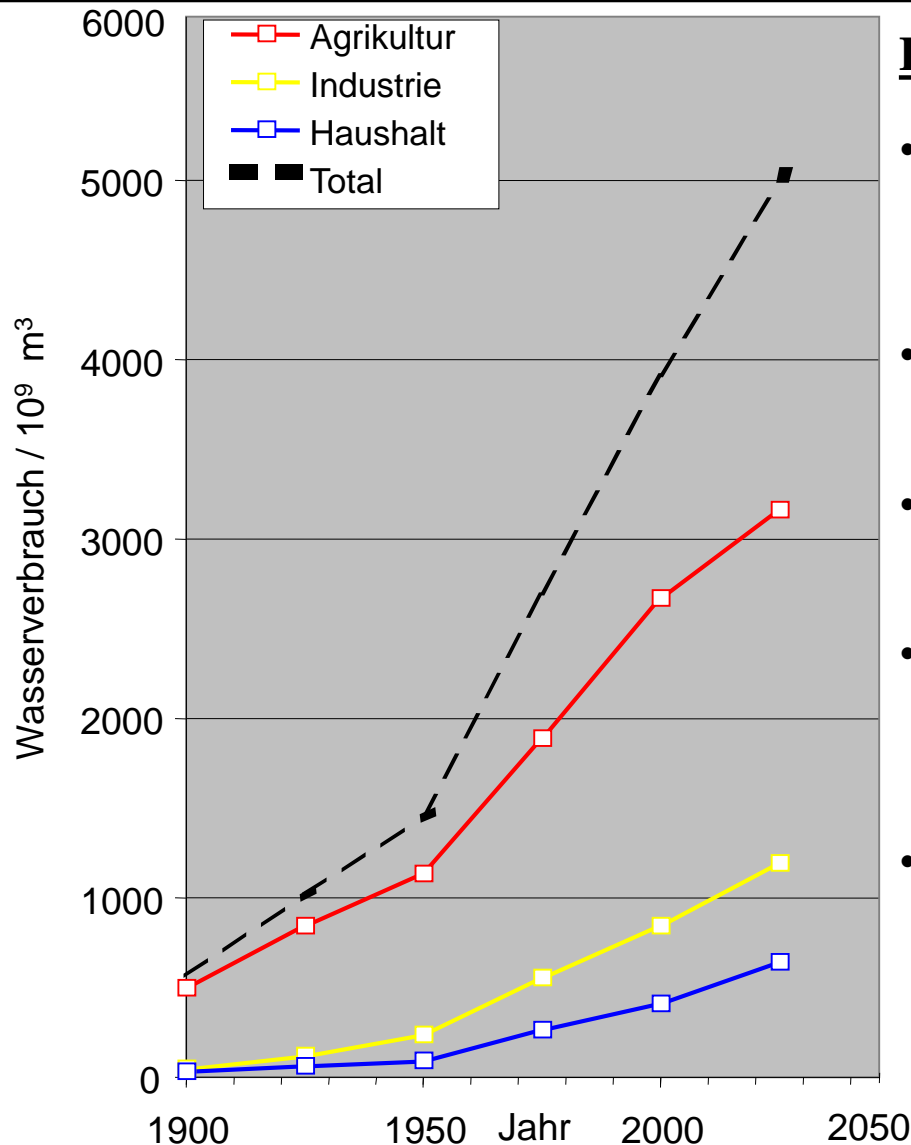
- Wasser ist ein Oxid, das Metalle oxidieren kann
- $3 Fe(s) + 4 H_2O(g) \rightarrow Fe_3O_4(s) + 4 H_2(g)$

Jules Verne (1870)

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



2. Historische Entwicklung

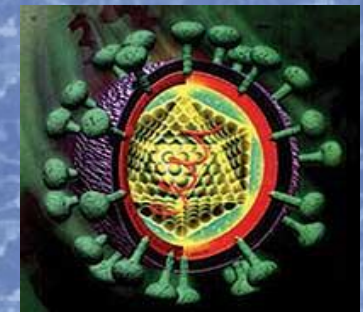
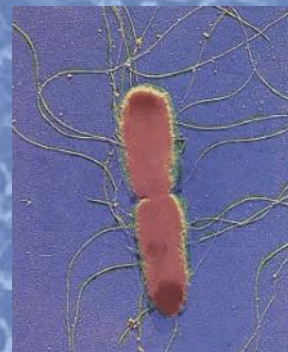


Fakten und Zahlen

- 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

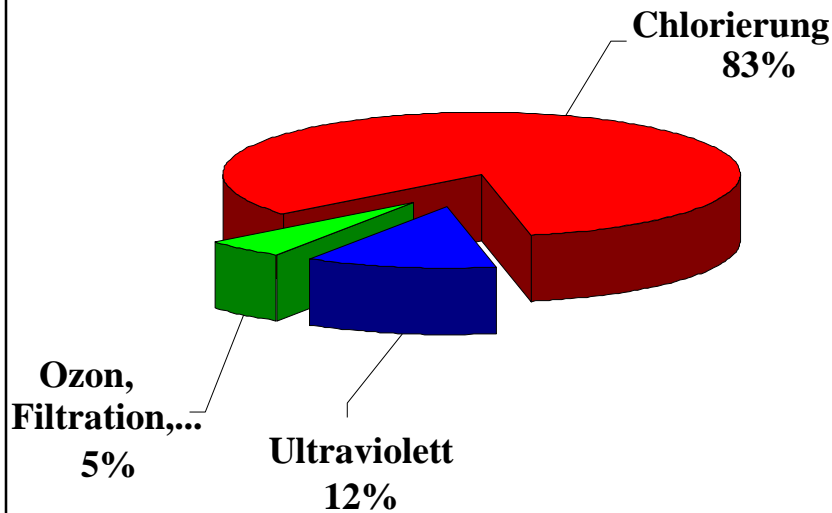
2. Historische Entwicklung



2. Historische Entwicklung

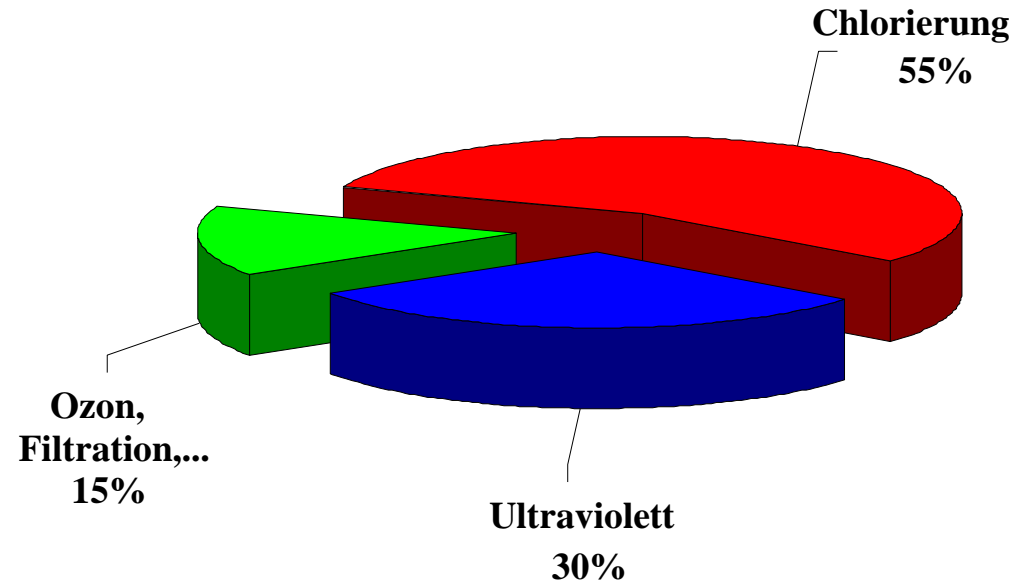
1999

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 ⁶ km ²] | | |
| Erdoberfläche | 510 | - |
| Meere | 361 | 100 |
| Arktik | 12 | 3 |
| Atlantik | 94 | 26 |
| Indik | 74 | 21 |
| Pazifik | 181 | 50 |
| Kontinente | 149 | 100 |
| Afrika | 30 | 20 |
| Antarktis | 16 | 11 |
| Asien | 45 | 30 |
| Australien/Ozean. | 8 | 5 |
| Europa | 10 | 7 |
| Nordamerika | 22 | 15 |
| Südamerika | 18 | 12 |



| | |
|-----------------------|------------------------|
| 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

| | | |
|------------------|--|-----------------------|
| Fest | Kryosphäre (Antarktis, Grönland, Hochgebirge) | 2,6% |
| Flüssig | Hydrosphäre (Ozeane, Binnenmeere) | 97,4% |
| Gasförmig | Atmosphäre | 0,001% (25 mm) |

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 $65\% \text{ H}_2\text{O}$

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

Einige Gemüsesorten $90\% \text{ H}_2\text{O}$

3. Wasservorkommen

Globale Wasservorkommen und Süßwasserverfügbarkeit

| | Volumen [10 ³ km ³] | 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 H_2O (und dessen Photolyseprodukte O_2 , O_3) auf Exoplaneten

4. Bedeutung und Nutzung von Wasser

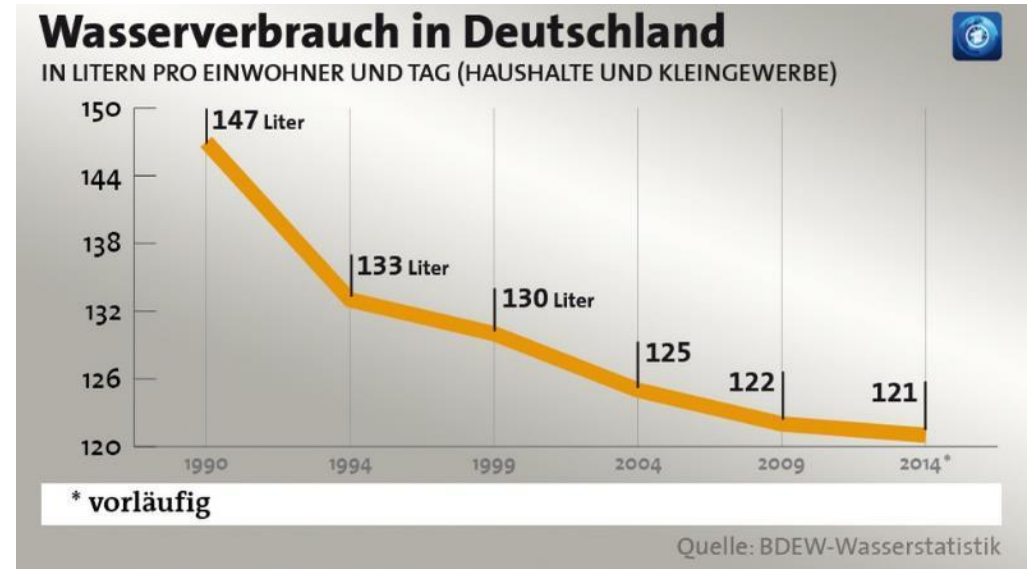
Täglicher Wasserverbrauch

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

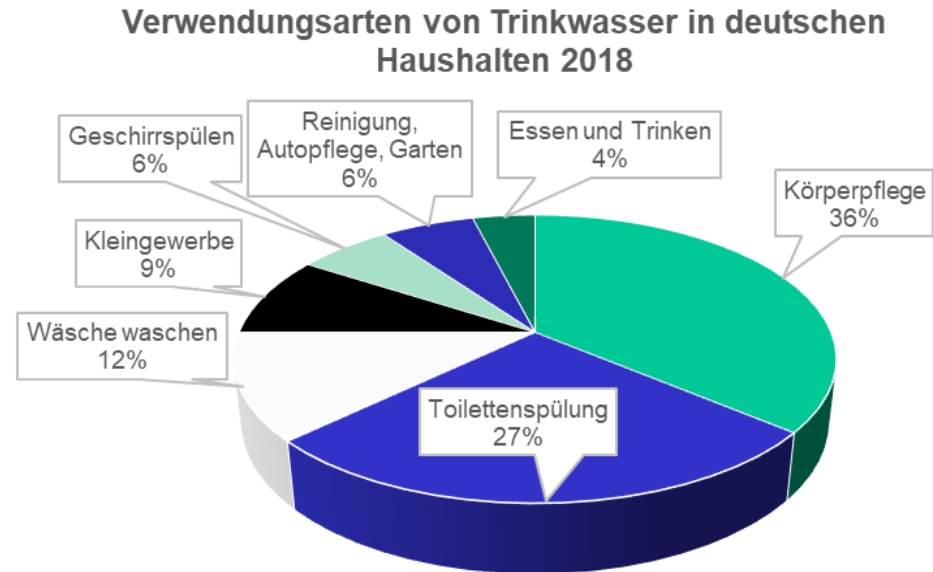


4. Bedeutung und Nutzung von Wasser

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 |
| Σ | 145 l |



4. Bedeutung und Nutzung von Wasser

Täglicher Wasserverbrauch

In Deutschland seit 1990

- Verbrauch im Haushalt pro Person täglich abnehmend von etwa 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

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

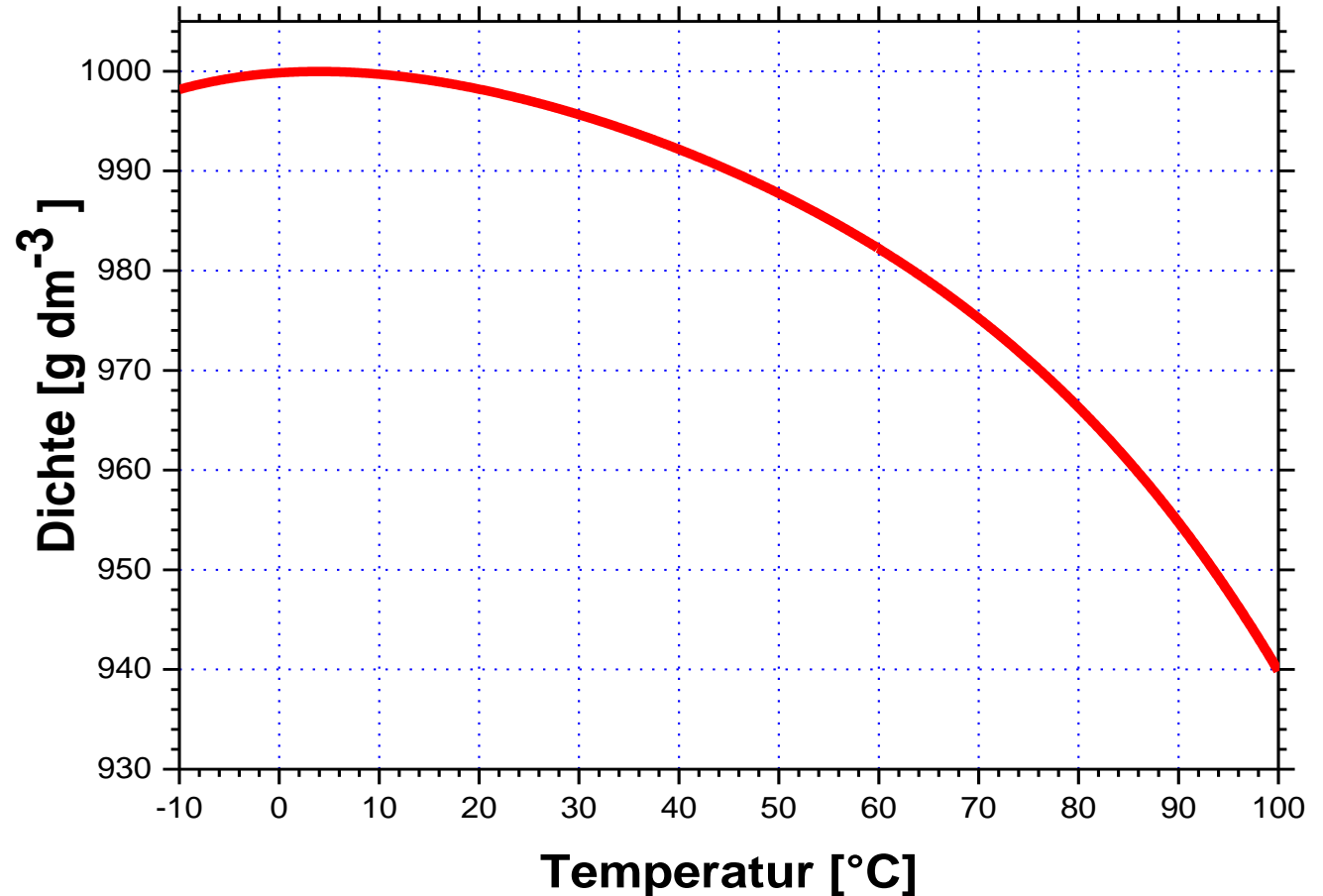
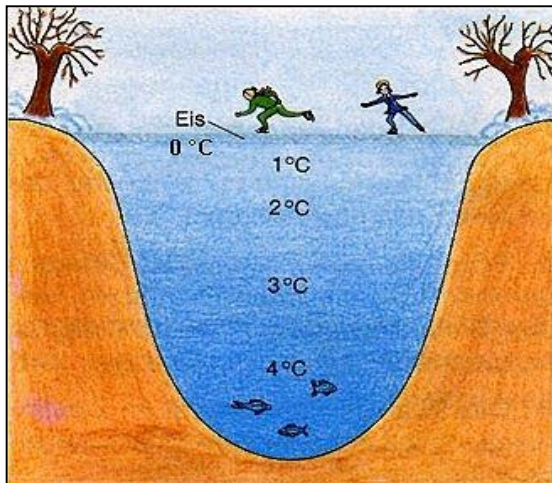
Übersicht

| Größe | Formelzeichen | Wert | Einheit | Bemerkung |
|----------------------------|------------------|--------------------|-------------------------------------|--|
| Dichte | ρ | ≤ 1 | g cm^{-3} | Dichteanomalie ! |
| spezifische Wärmekapazität | c_p | 4216 | $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ | sehr hoch! |
| Verdampfungswärme bei RT | $\Delta^g_1 H_m$ | $2,495 \cdot 10^6$ | 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 | $\Delta^s_1 H_m$ | $3,3 \cdot 10^5$ | J kg^{-1} | |
| Oberflächen- spannung | σ | 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 kg dm^{-3}



Berechnung nach Paul 1985: http://www.tu-dresden.de/fghhhb/petzoldt/dichte_de.html

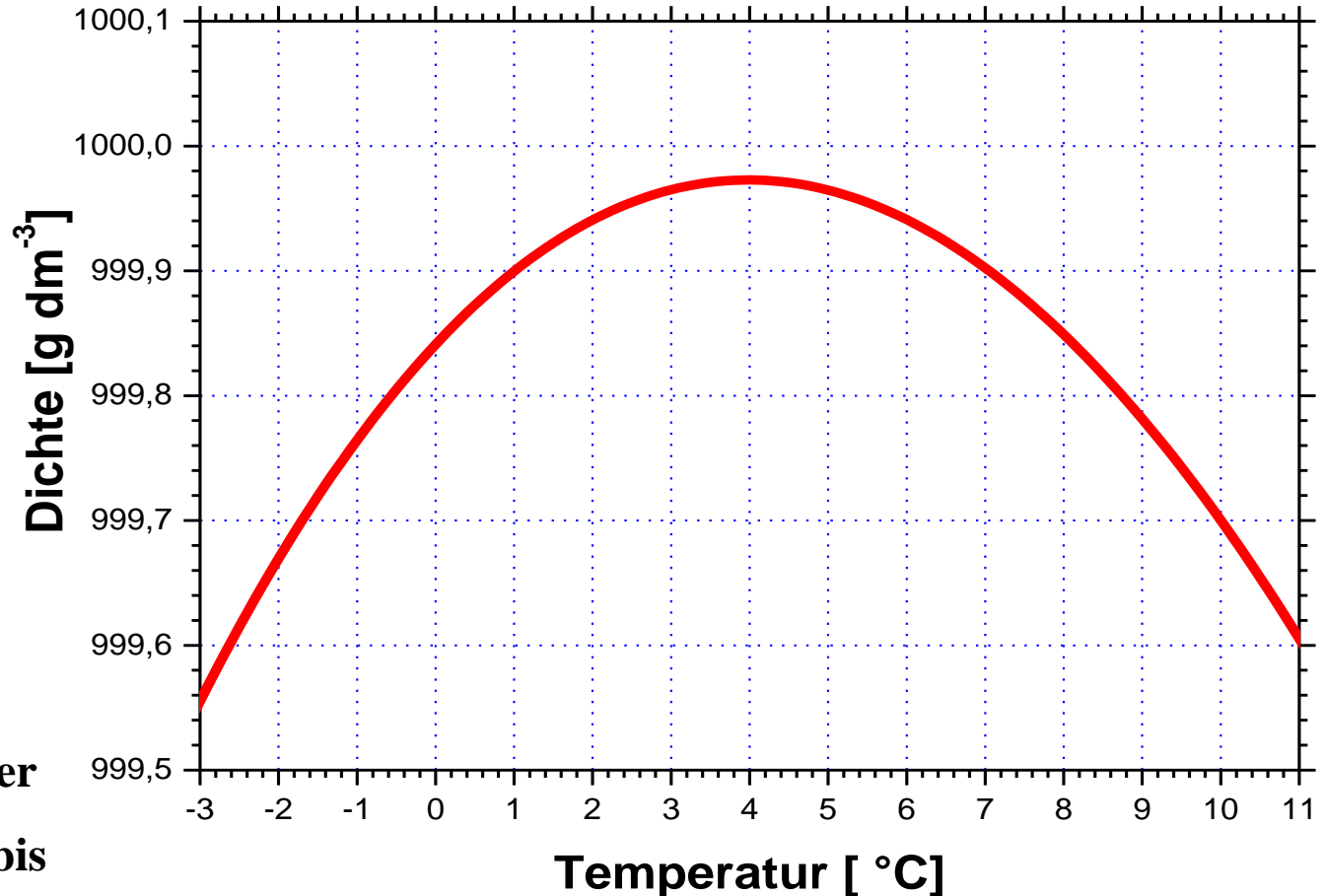
5. Physikalische Eigenschaften

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⁻³

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

5. Physikalische Eigenschaften

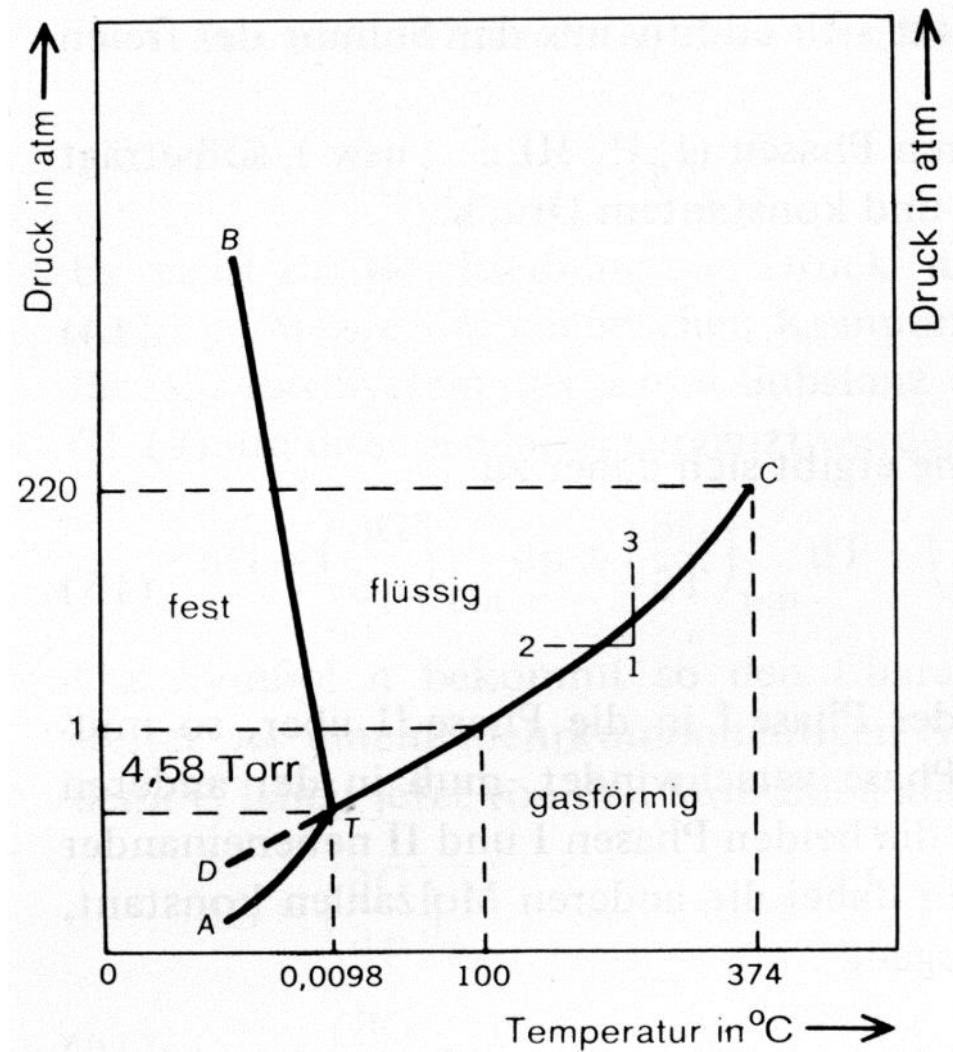
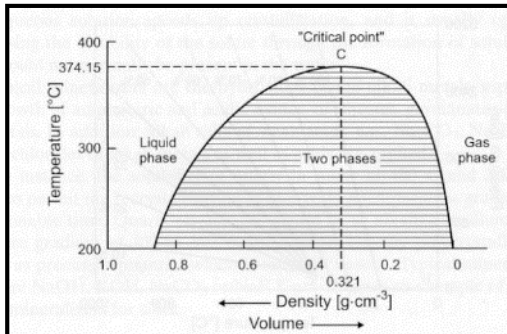
Zustandsdiagramm des Wassers

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 = $0,321 \text{ gcm}^{-3}$



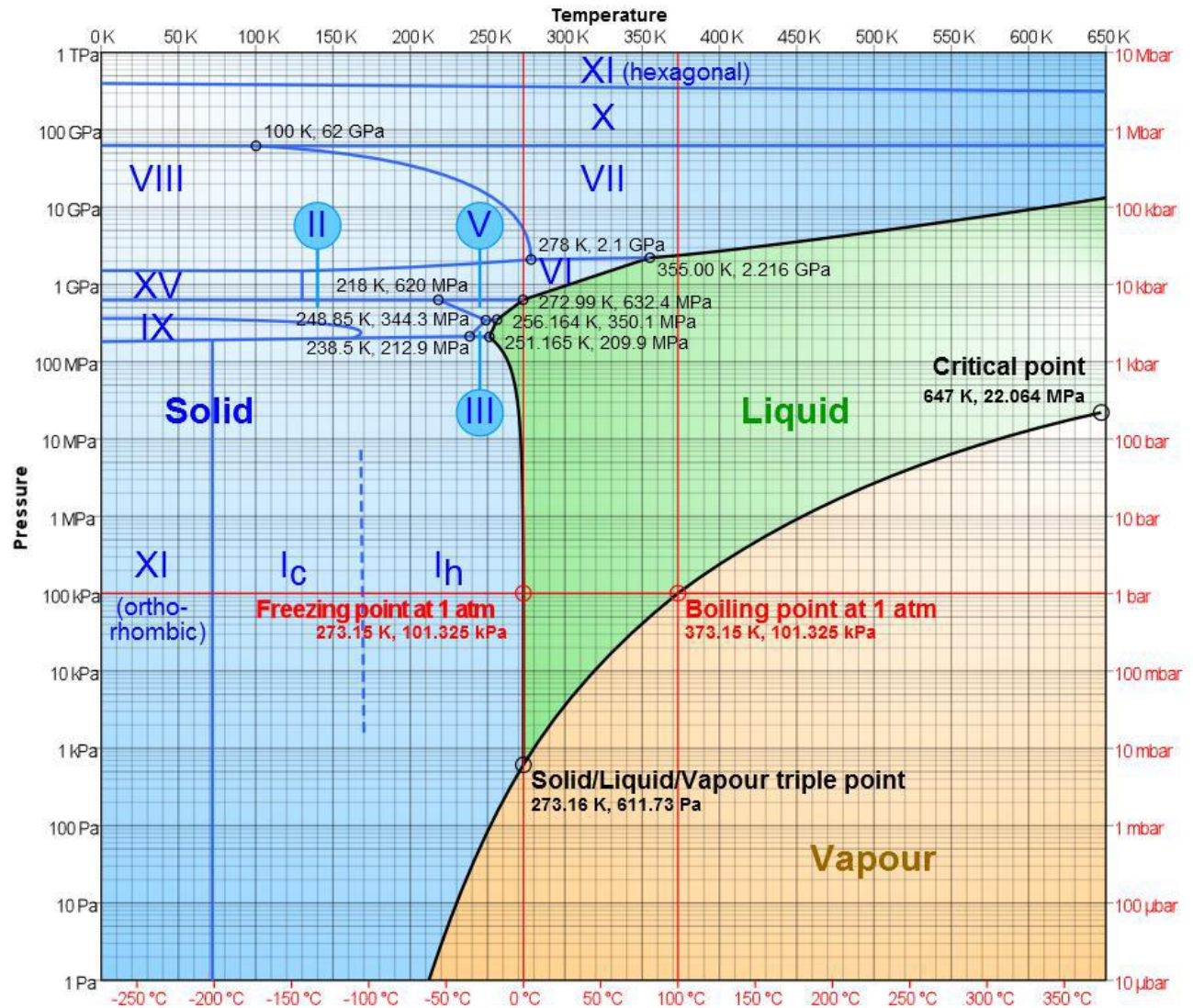
Quelle: Barrow, Physikalische Chemie, 1984

5. Physikalische Eigenschaften

Zustandsdiagramm des Wassers

Bisher 15 bekannte Eisphasen

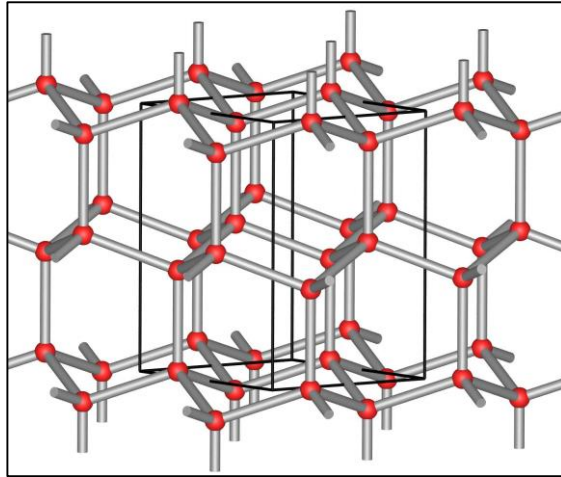
- Amorph
- I_h : hexagonale Struktur, praktisch gesamtes Eis in Biosphäre der Erde
- I_c : kubische Struktur, Sauerstoffatome in Diamantstruktur, evtl. in oberer Erdatmosphäre
- II: rhomboedrisch, sehr geordnet, in Eismonden wahrscheinlich vorhanden
- III: tetragonal, geringste Dichte von Hochdruckeis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



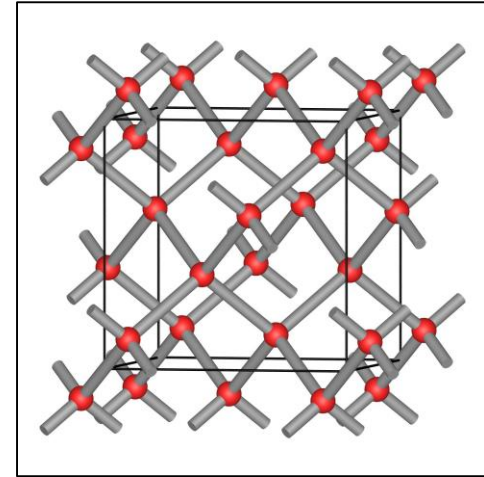
5. Physikalische Eigenschaften

Struktur der Eisphasen des Wassers

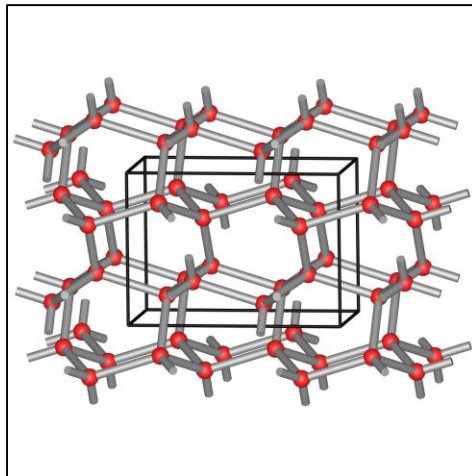
**I_h: hexagonal
(Tridymit)**
 $\rho = 0,92 \text{ g/cm}^3$



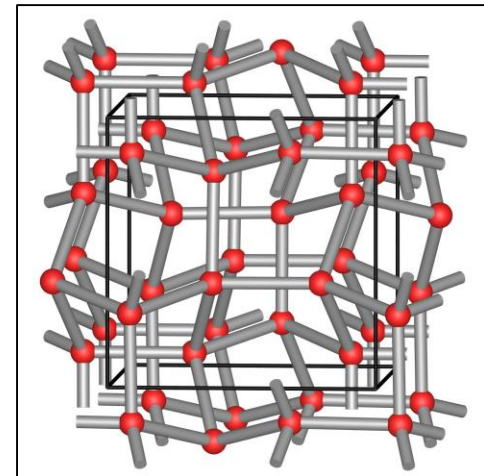
**I_c: kubisch
(Cristobalit)**
 $\rho = 0,92 \text{ g/cm}^3$



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



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

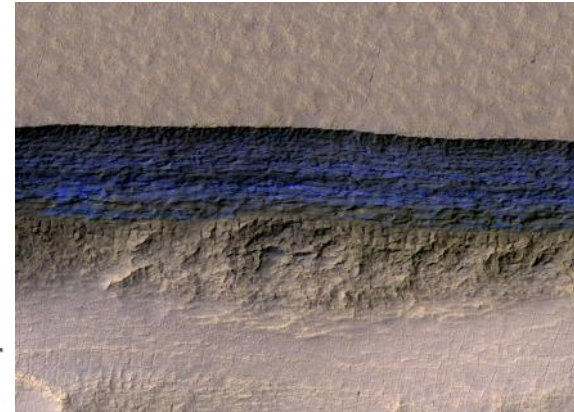


5. Physikalische Eigenschaften

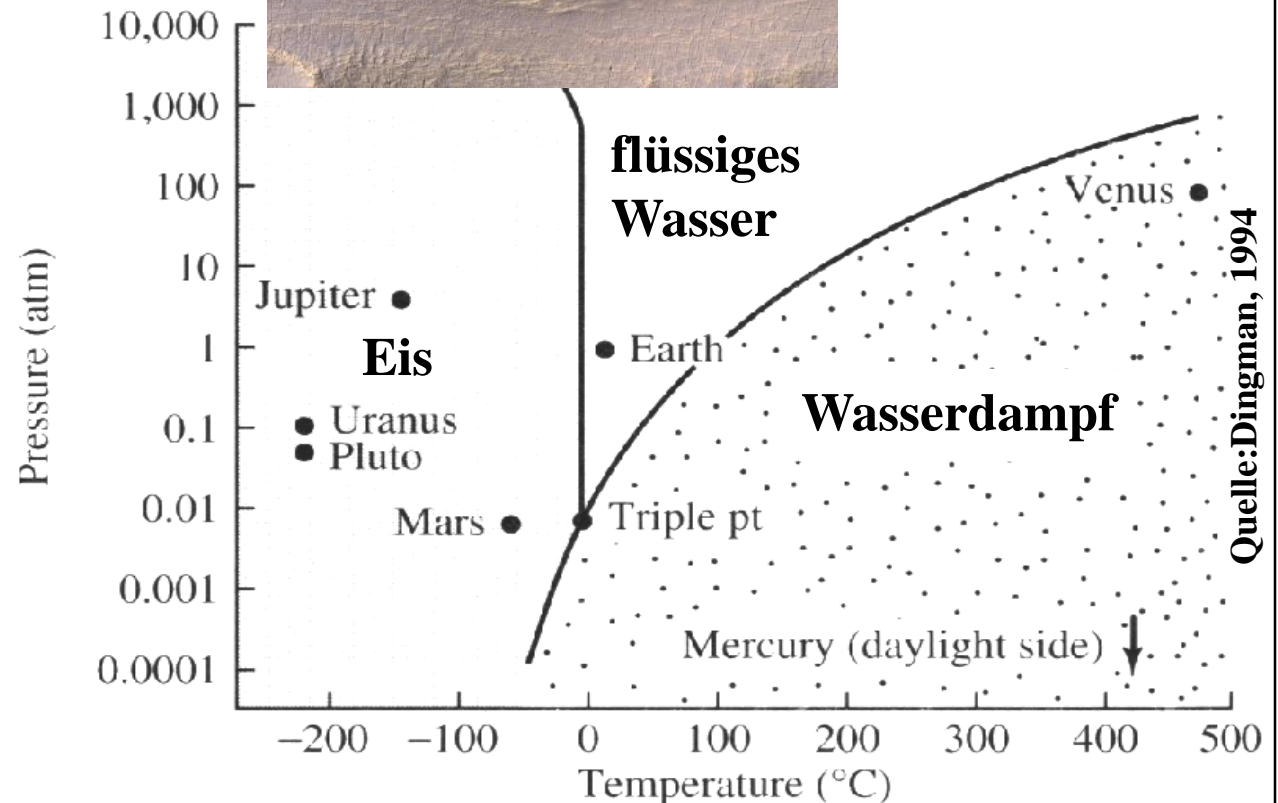
Zustandsdiagramm des Wassers

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 |



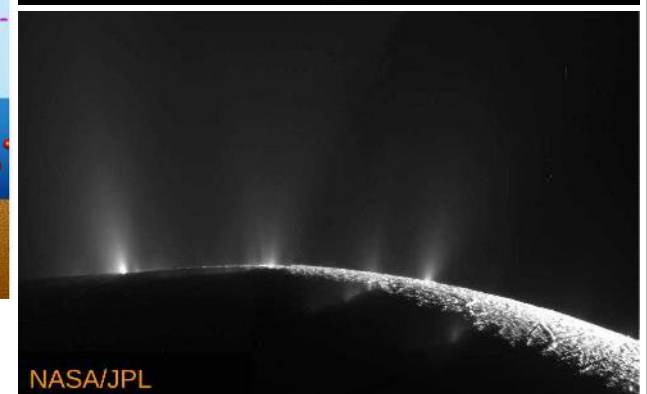
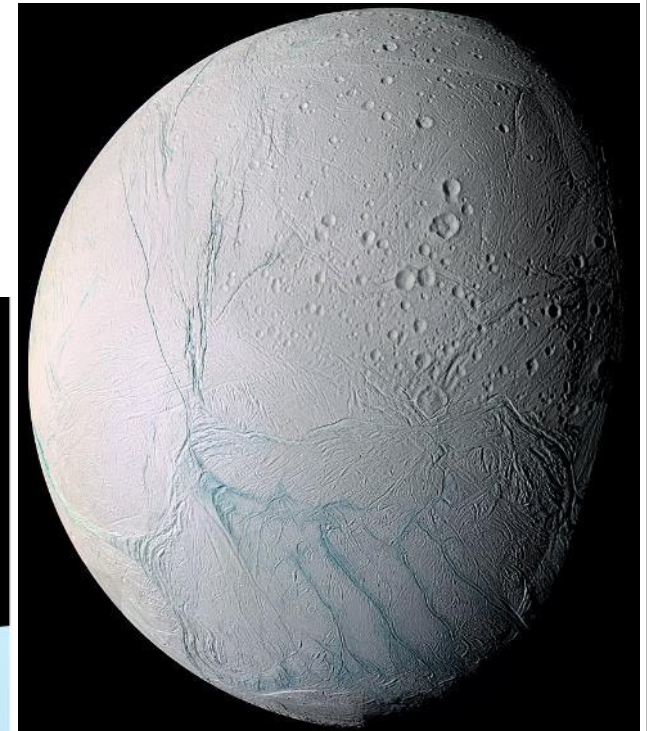
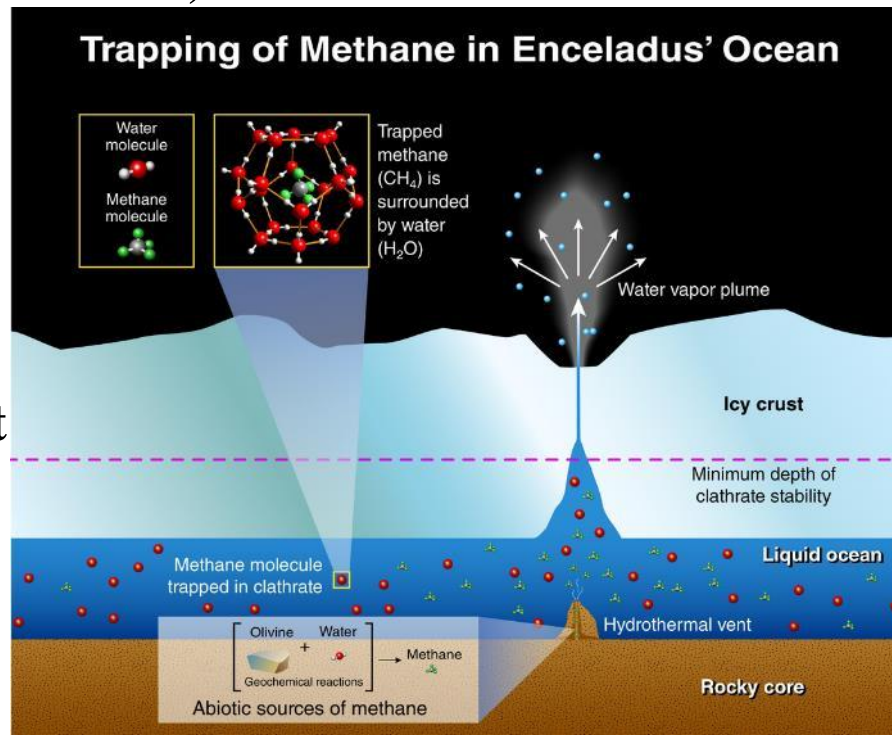
Querschnitt durch die Marsoberfläche (NASA)



5. Physikalische Eigenschaften

Kryovulkanismus auf Enceladus (Saturnmond)

- $T \sim 33 - 145 \text{ K}$ (-240 bis -128 °C)
- Atmosphäre (in Vol-%):
 - 91% H_2O
 - 4% N_2
 - 3,2% CO_2
 - 1,7% CH_4
- Bildung von Methanhydrat unter der Eiskruste?
- Gezeitenreibung als innere Energiequelle = f(Abstand zum Saturn)

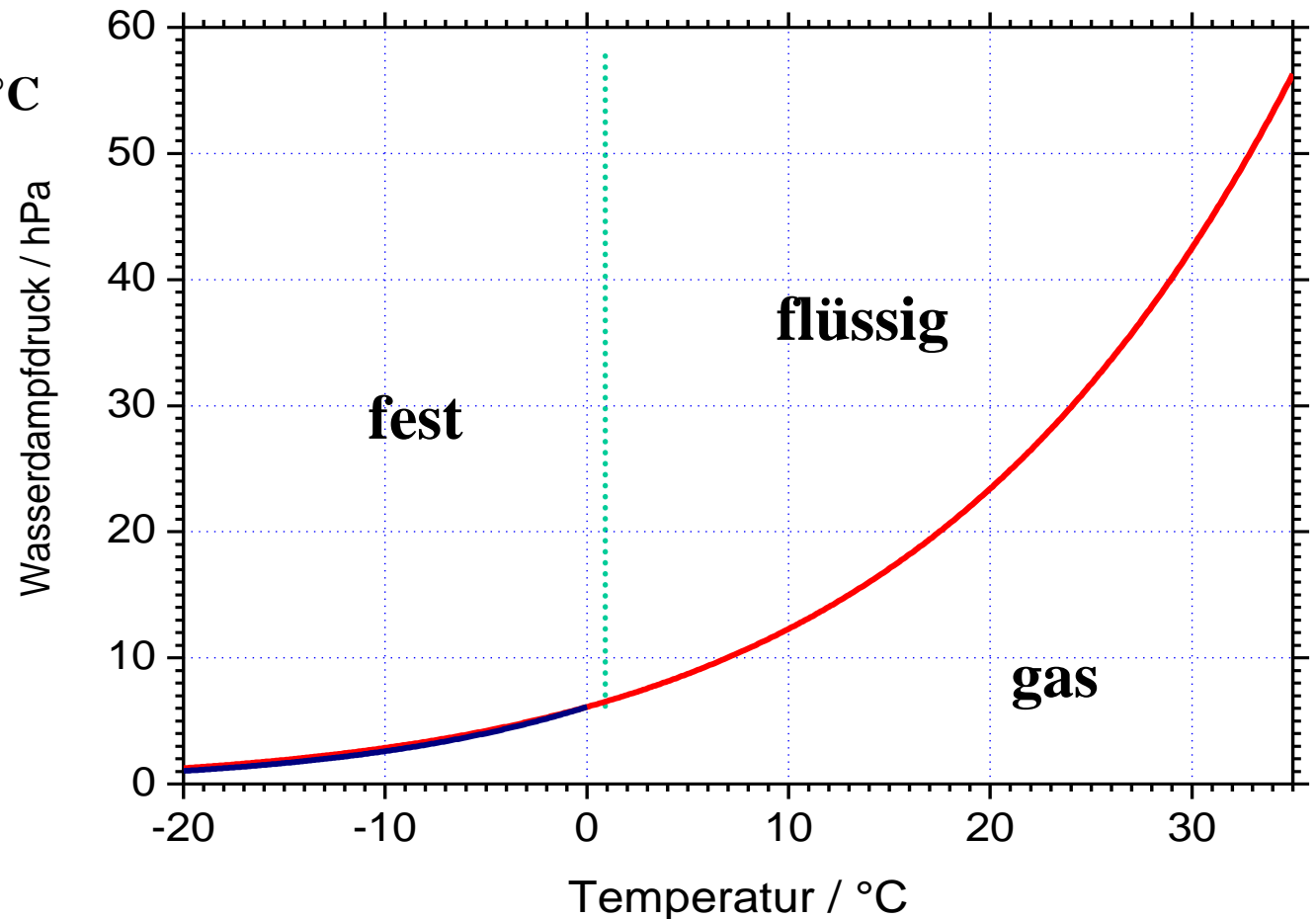


NASA/JPL

5. Physikalische Eigenschaften

Zustandsdiagramm des Wassers

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



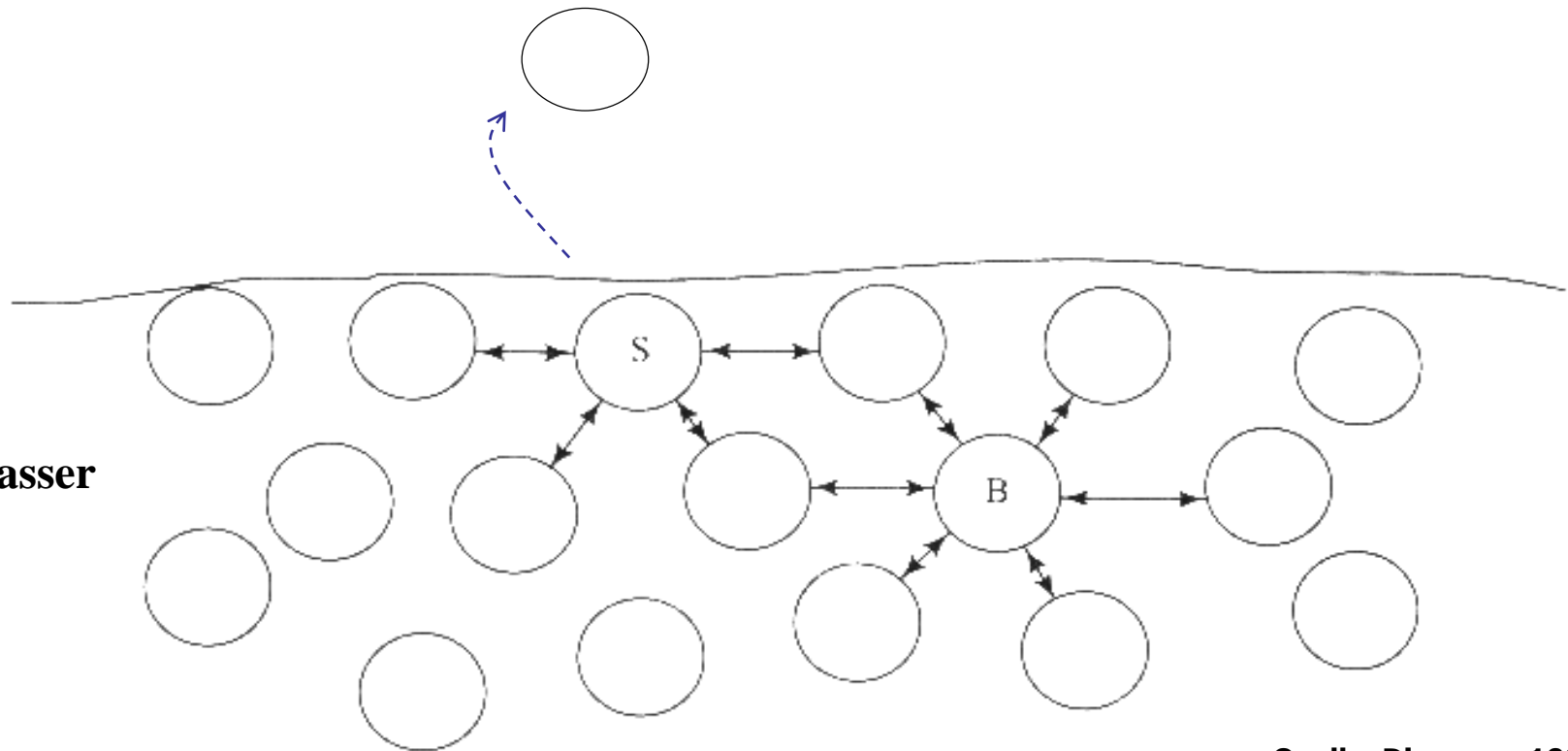
5. Physikalische Eigenschaften

Zustandsdiagramm des Wassers

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

Luft

Flüssiges Wasser

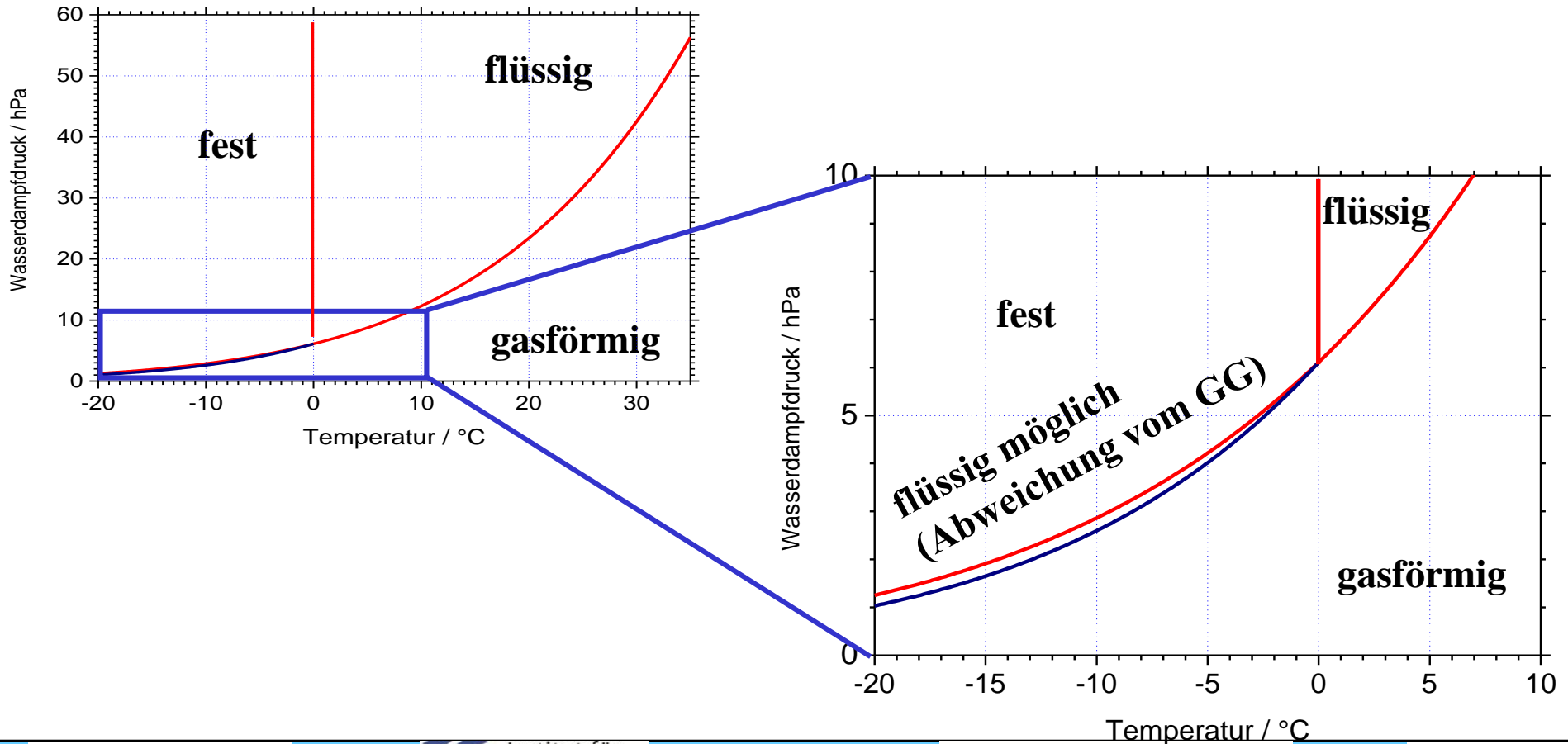


Quelle: Dingman, 1994

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.)**

$$dG_m^l = dG_m^g$$

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

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

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

Allgemeine Cl.-Cl.-Gl. nach $\Delta_l^g S_m = \Delta_l^g H_m / T$

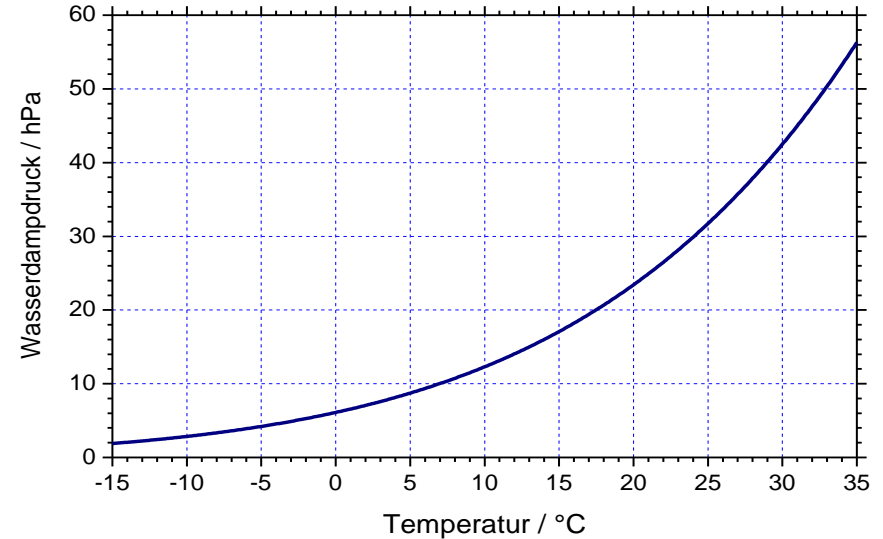
$$\Rightarrow \frac{dp}{p} = \frac{\Delta_l^g H_m}{R} \frac{dT}{T^2}$$

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

Näherung durch die Magnus-Formel:

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

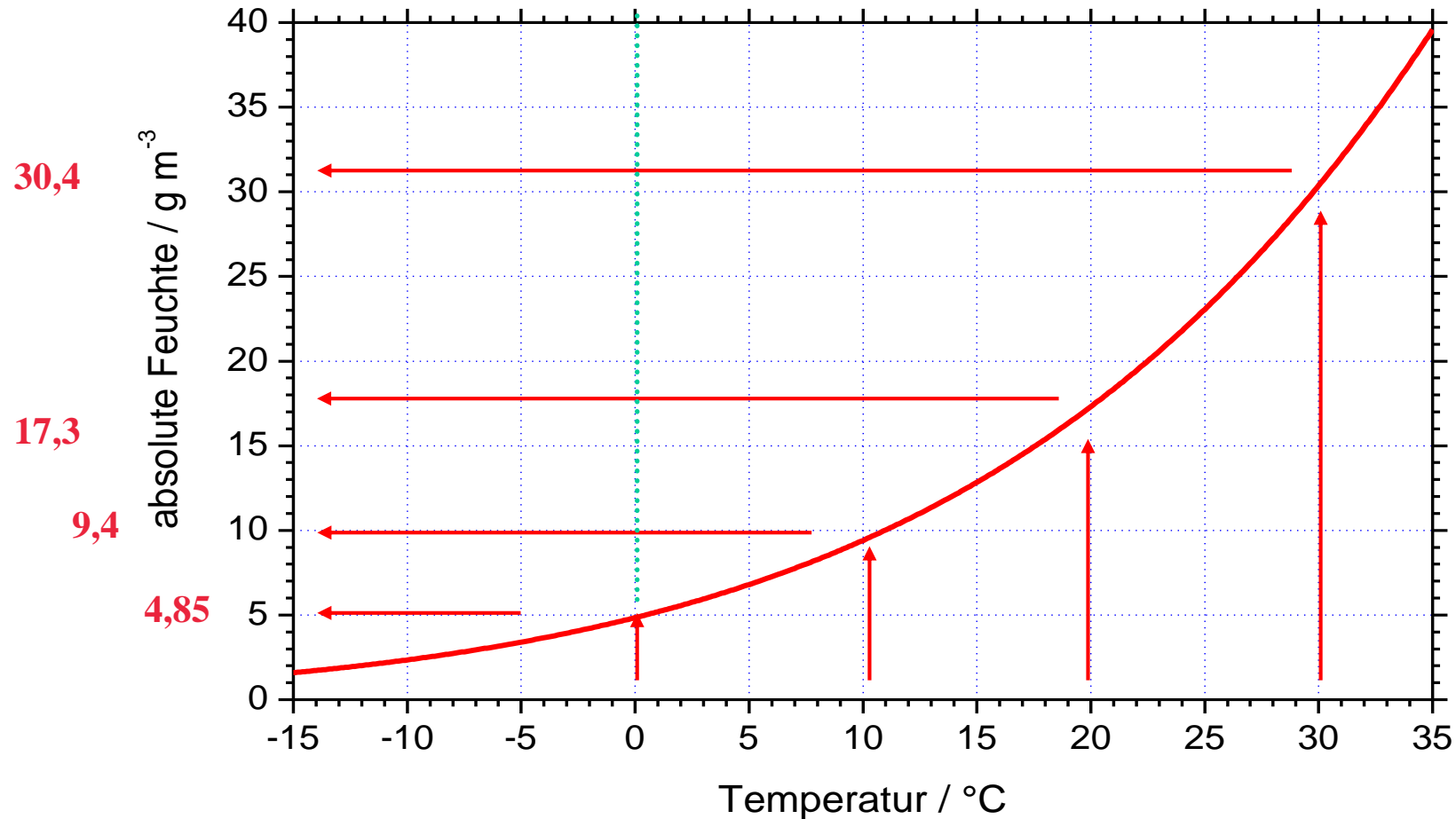
**p^* : Sättigungs-Wasserdampfdruck; $\Delta_l^g H_m$: Verdampfungswärme
T: Temperatur in K; t: Temperatur in °C**



| Phase | t (°C) | C ₁ / hPa | C ₂ | C ₃ / °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

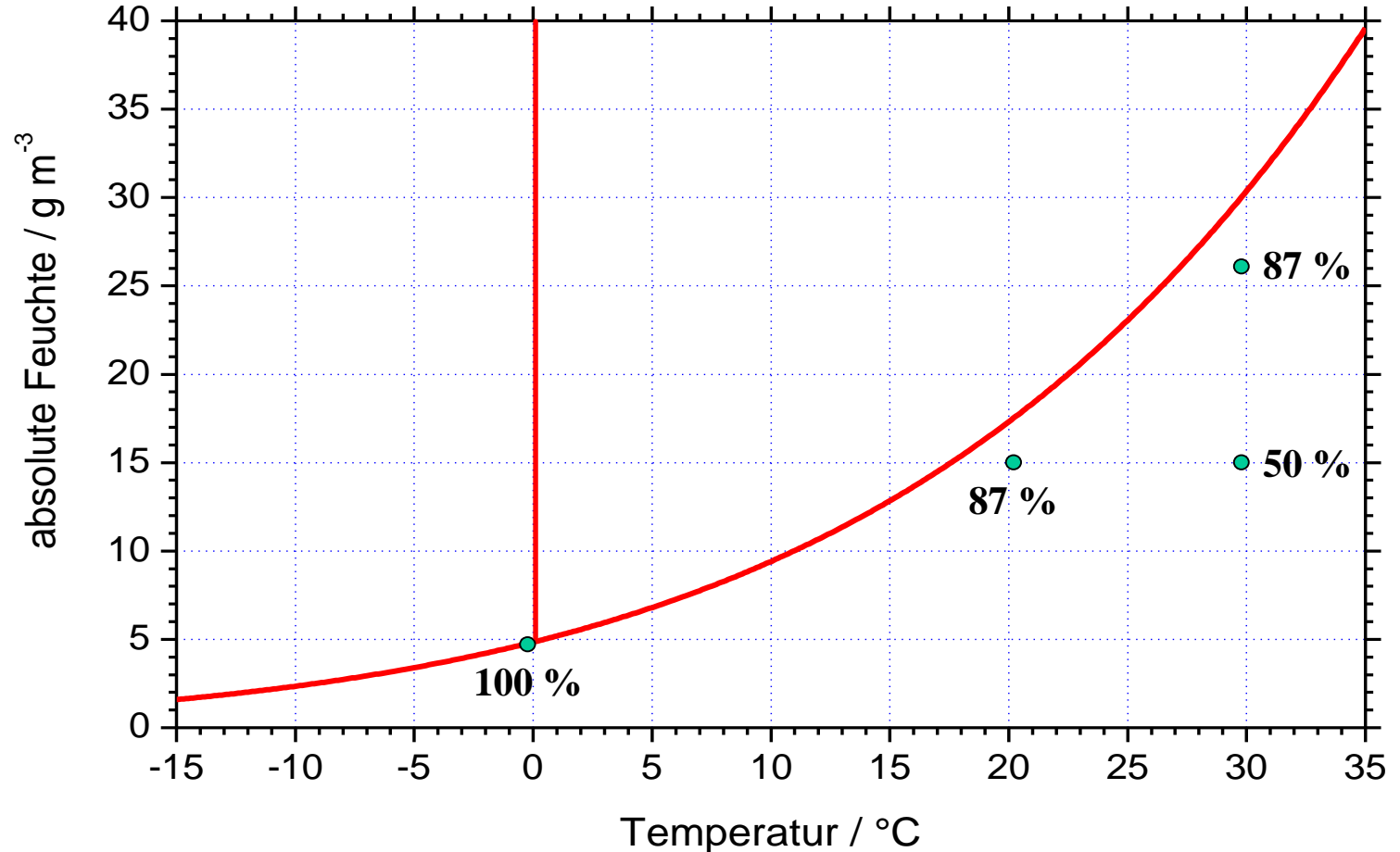
Wasserdampf in der Luft



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 (CO₂, O₂, N₂,) 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⁻¹ hPa⁻¹

p ist der Partialdruck des Gases in der Luft

Einheit: hPa

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

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

CO₂ 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. O₂-Eintrag)**
- **Geringer Druck und hohe Temperaturen sind für den Gasaustrag aus der flüssigen Phase günstig**

| Gas | Partialdruck p_i [bar] | Temperatur T [°C] | Sättigungskonzentration | |
|-----------------------|---|------------------------------|--------------------------------|---------------|
| | | | [mol/m³] | [mg/l] |
| N₂ | 0,781 | 10 | 0,647 | 18,11 |
| | | 25 | 0,505 | 14,13 |
| O₂ | 0,209 | 10 | 0,35 | 11,2 |
| | | 25 | 0,261 | 8,35 |
| CO₂ | 0,0004 (steigend) | 10 | 0,0184 | 0,808 |
| | | 25 | 0,0117 | 0,515 |

5. Physikalische Eigenschaften

Oberflächenspannung

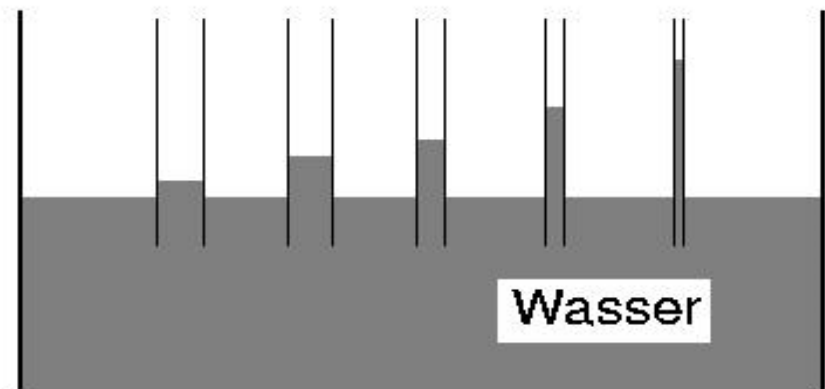
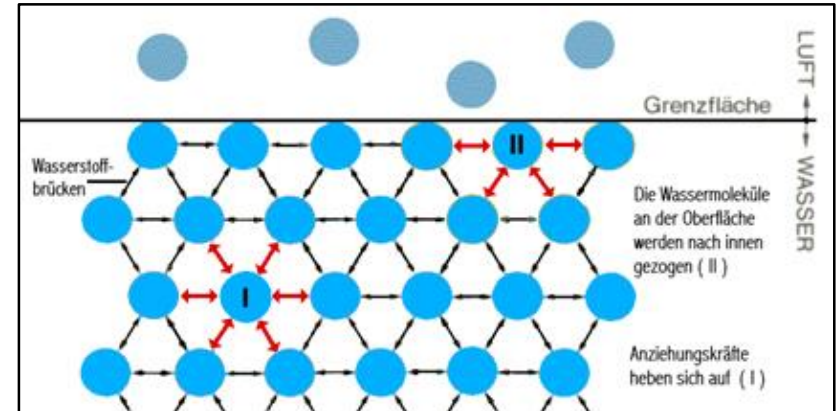
Ursache: Starke zwischenmolekulare Kräfte

- 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**

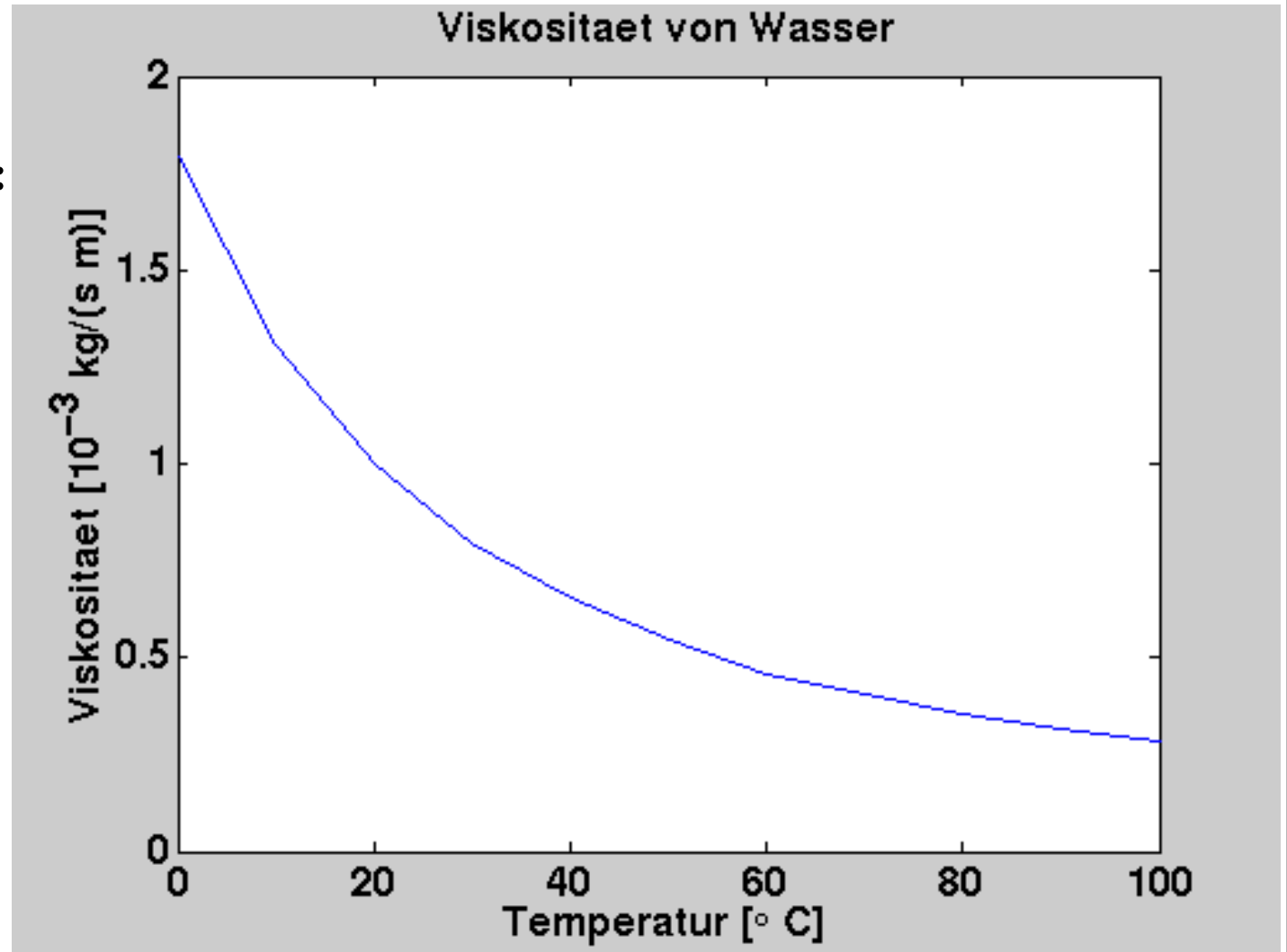


5. Physikalische Eigenschaften

Viskosität

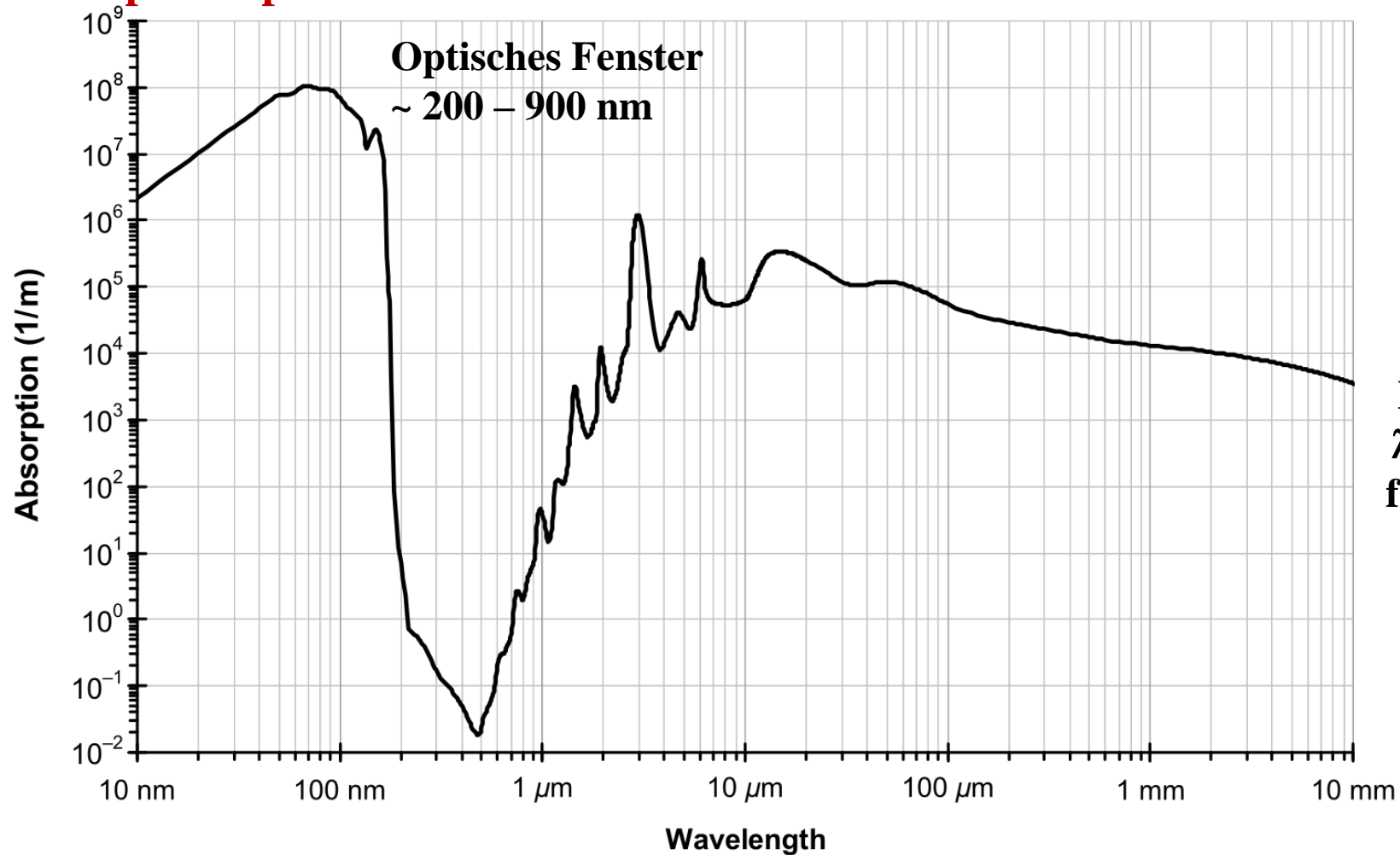
Bei Raumtemperatur:

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



5. Physikalische Eigenschaften

Absorptionsspektrum



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

Ultraviolett



Near IR

Mid IR

Far IR

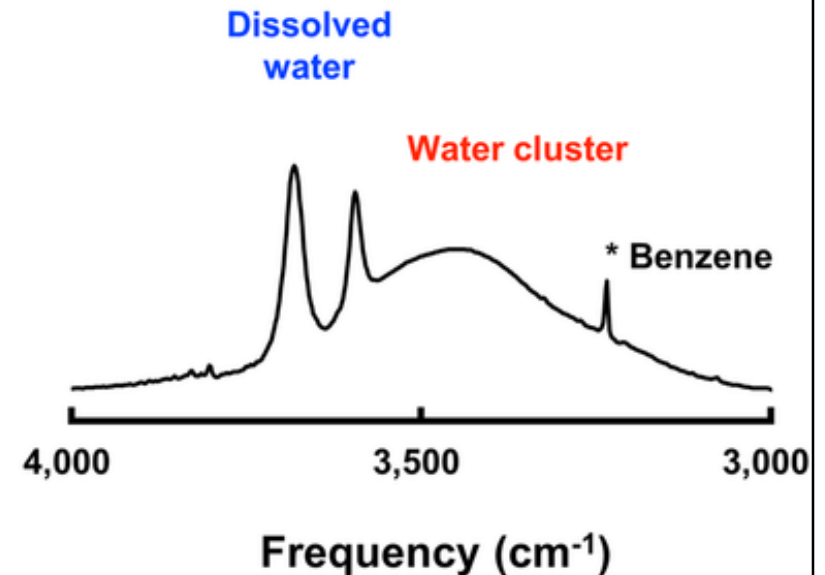
EHF

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 ₂ O) [°C] | T_b (N ₂ O) |
|-------------------|-----------------------|------------|-------------------------------|--------------------------|
| H, H ₂ | 99,985% | -253,5 | 0,0 | 100,0 |
| D, D ₂ | 0,015% | -249,2 | 3,8 | 101,4 |
| T, T ₂ | 1·10 ⁻¹⁵ % | -248,0 | 4,5 | 101,5 |

Anreicherung
beim Verdampfen

D₂O/H₂O-Verhältnis → *Klimaanalyse von Eisbohrkernen*

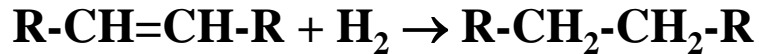
- H₂ hat unter Normbedingungen eine sehr geringe Dichte von 0,0899 g/l (Luft: 1,30 g/l) ⇒ starker Auftrieb ⇒ Ballone/Zepeline
 - H₂ hat eine hohe spezifische Wärmekapazität von 14330 J kg⁻¹ K⁻¹
 - H₂ hat ein großes Diffusionsvermögen in vielen Materialien
- ⇒ Speicherung in Pd möglich



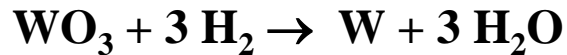
6. Wasserstoff/Sauerstoff-Chemie

Bedeutung von Wasserstoff

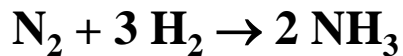
1. Hydrierung von C=C Bindungen \Rightarrow Härtung von Pflanzenölen (Margarine)



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 ^1H -NMR-Spektroskopie (engl.: Nuclear Magnetic Resonance) zur Aufklärung molekulare Strukturen untersucht man den Kernspin m_I des Protons

Prinzip

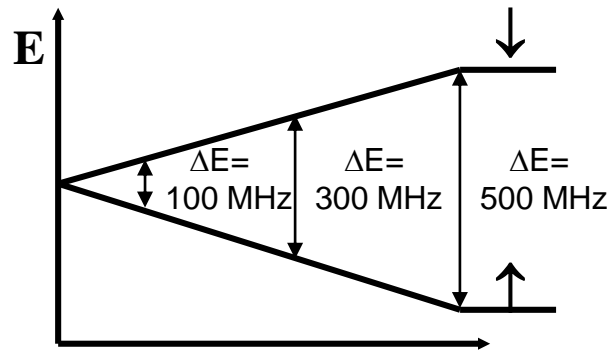
Das Proton bzw. der ^1H -Atomkern besitzt einen Eigendrehimpuls (Kernspin) wie das Elektron

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

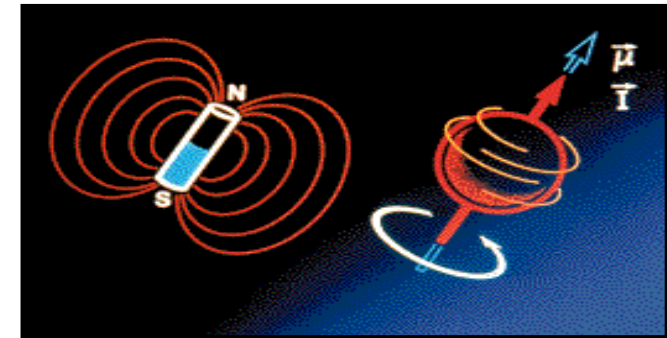
\Rightarrow 2 Spinzustände: $m_I = +1/2$ und $m_I = -1/2$

Ohne Magnetfeld \Rightarrow Gleiche Energie (entartet)

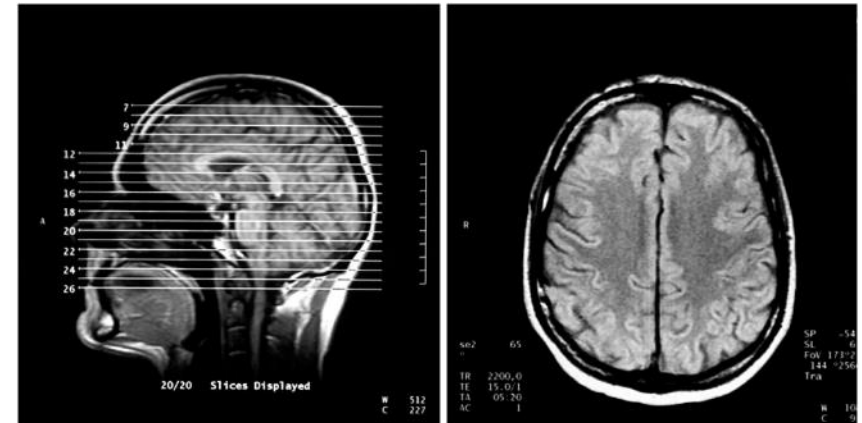
Mit Magnetfeld \Rightarrow Energiedifferenz ΔE



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



Kernspin-Tomographie: Detektion der Relaxationszeit angeregter ^1H -Kerne

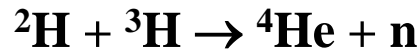


Magnetfeldstärke B_0 für $B_0 = 11,75$ Tesla tritt Resonanz bei $\nu = 500$ MHz (Radiowellen) auf

6. Wasserstoff/Sauerstoff-Chemie

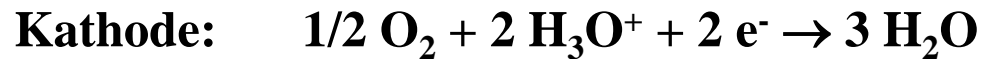
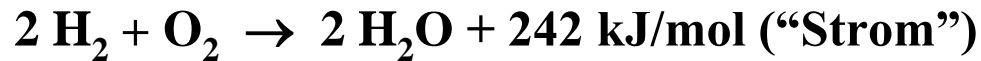
H₂ wird zum Schlüssel der zukünftigen Energieversorgung (sobald die fossilen Brennstoffe knapp werden)

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



⇒ **Zentrale Energieerzeugung**

2. **Brennstoffzellen**



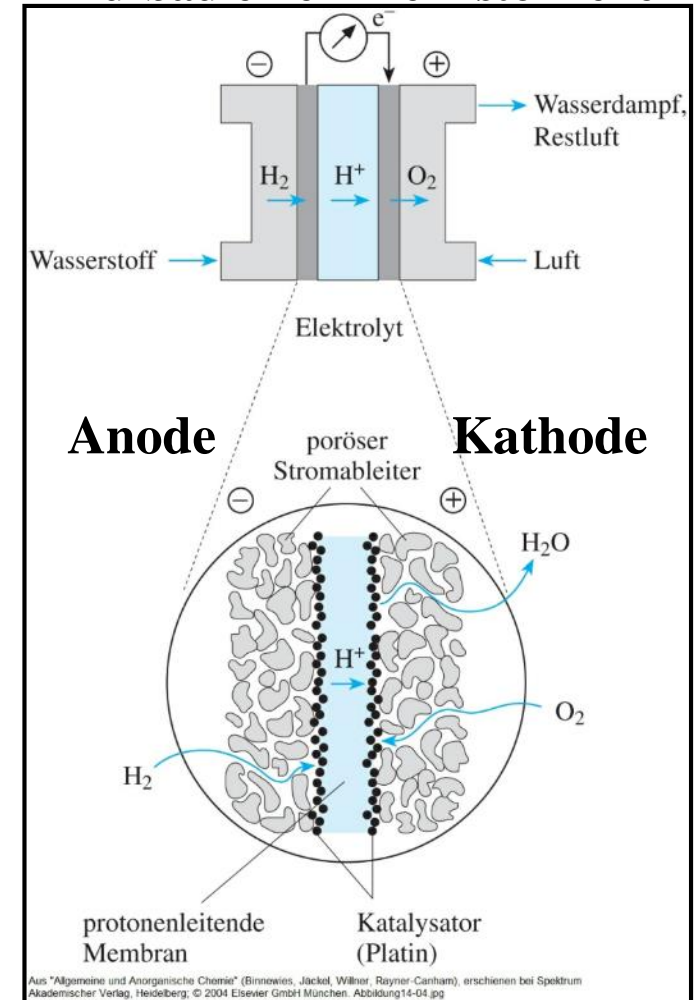
⇒ **Dezentrale Energieerzeugung + Elektro-KFZ**

H₂-Erzeugung: Elektrolyse, Photolyse

H₂-Transport: Pipelines, Tankschiffe

H₂-Speicherung: Flüssigtanks, Konversion

Aufbau einer Brennstoffzelle



6. Wasserstoff/Sauerstoff-Chemie

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

Allotrope Modifikationen

Disauerstoff O₂

Elektro-, Photo- oder Thermolyse von H₂O

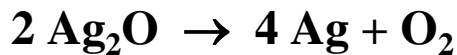
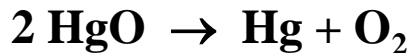
Trisauerstoff (Ozon) O₃

Photolyse von O₂ oder Funken in O₂

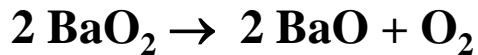


(Ozonisator, Ozonschicht: Stratosphäre)

Erhitzen von Edelmetalloxiden



Zersetzung von Peroxiden



Photolyse von NO₂ 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 MnO₂, PbO₂ gemäß $2 \text{O}_3 \rightarrow 3 \text{O}_2$**
- **Sowohl O₂ als auch O₃ 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

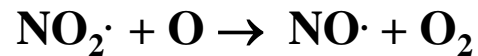
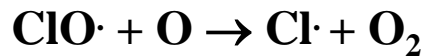
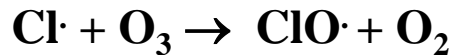
> 60% $O_2 \Rightarrow$ Bildung von schädlichen Hyperoxid O_2^-

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)

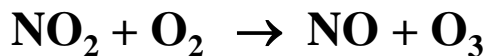
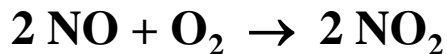
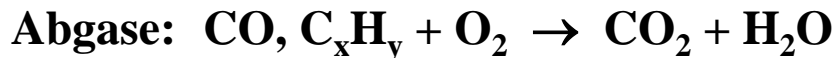


$Cl\cdot$ stammt aus den FCKW = Fluorchlorkohlenwasserstoffe

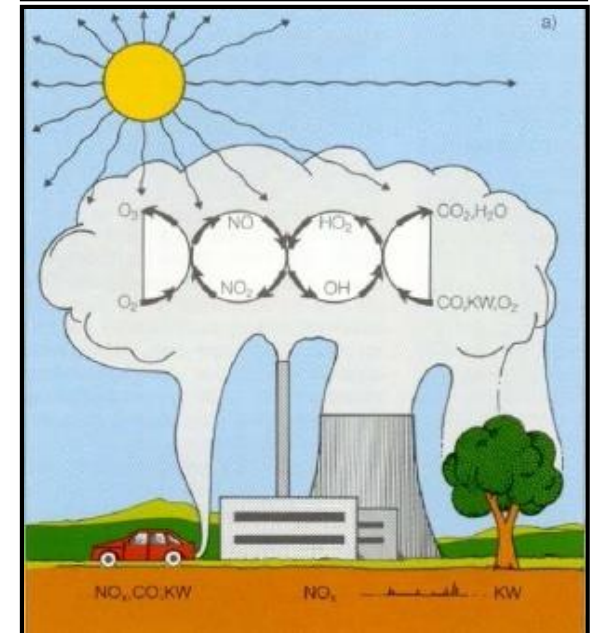
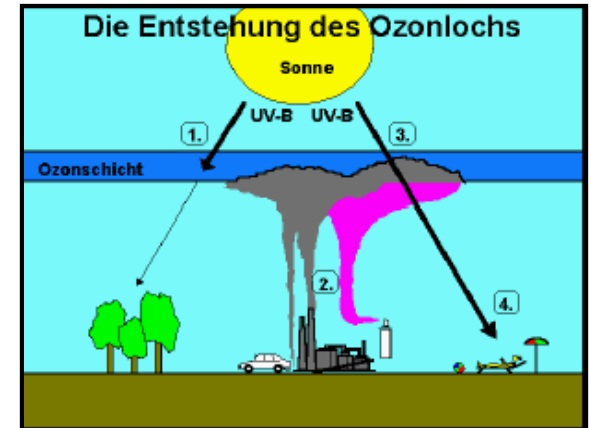
z.B. $CFCl_3$, CF_2Cl_2



Troposphäre (0 – 10 km)



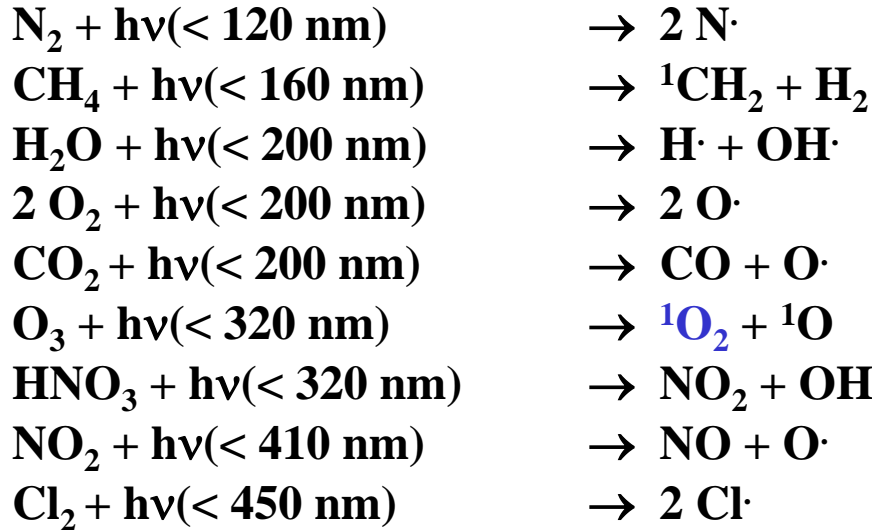
(Sommersmog: $O_3 > 180 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Luft)



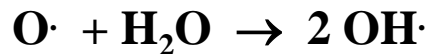
6. Wasserstoff/Sauerstoff-Chemie

Photochemie der Atmosphäre

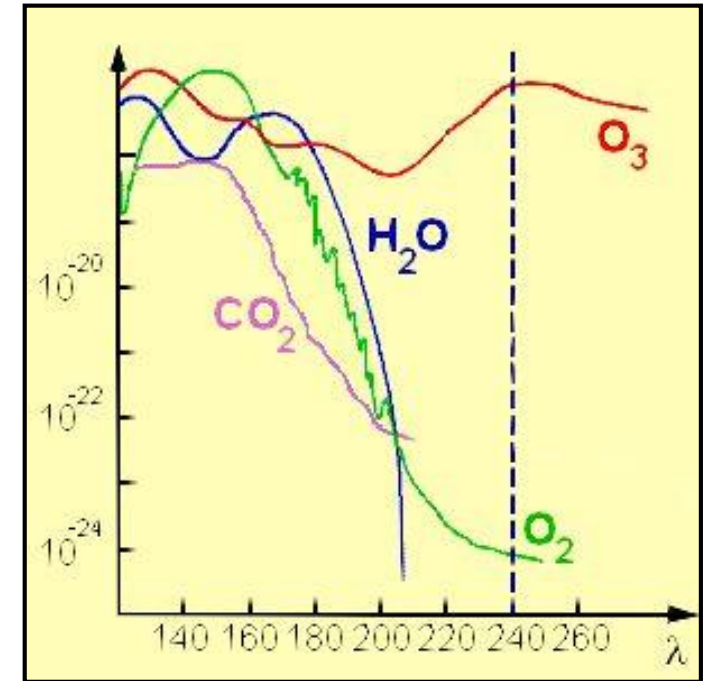
Ausgewählte Photodissoziationsreaktionen



Bildung des OH-Radikals (Waschmittel der Atmosphäre)



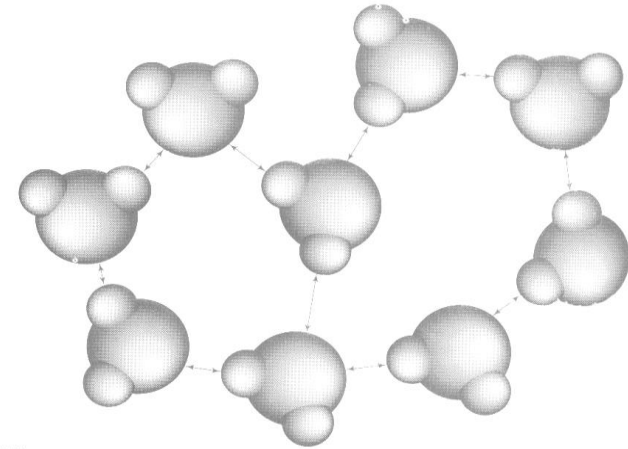
Radikale in der Atmosphäre: $\text{OH}\cdot$, $\text{NO}\cdot$, $\text{HOO}\cdot$, $\text{O}\cdot$, $\text{R-CH}_2\cdot$, $\text{NO}_3\cdot$



6. Wasserstoff/Sauerstoff-Chemie

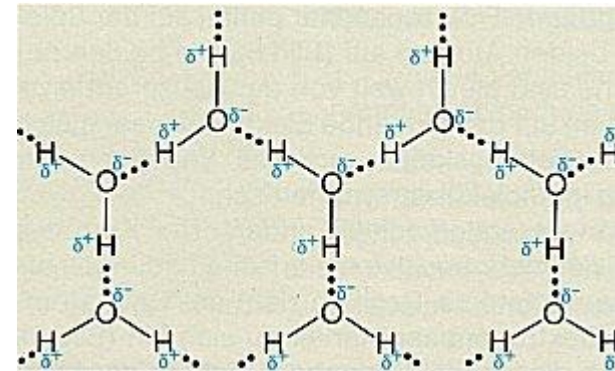
Wasser H₂O

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



RE B-4

flüssiges Wasser (Wasserstoffbrückenbindung)



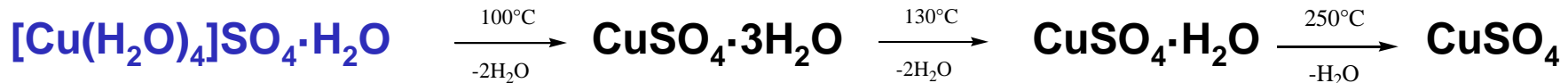
festes Wasser (Wasserstoffbrückenbindung)

6. Wasserstoff/Sauerstoff-Chemie

Wasser – Qualitativer Nachweis

Wasserfreies, weißes Kupfersulfat CuSO_4 wird bei Anwesenheit von Wasser blau

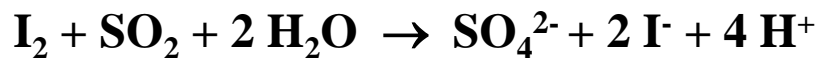
⇒ Vier H_2O -Moleküle koordinieren quadratisch-planar am Cu^{2+} , ein Fünftes wird über H-Brücken an die Sulfatanionen gebunden



Wasser – Quantitative Bestimmung

Karl-Fischer-Titration

(Amperometrie in wasserfreiem Medium)



6. Wasserstoff/Sauerstoff-Chemie

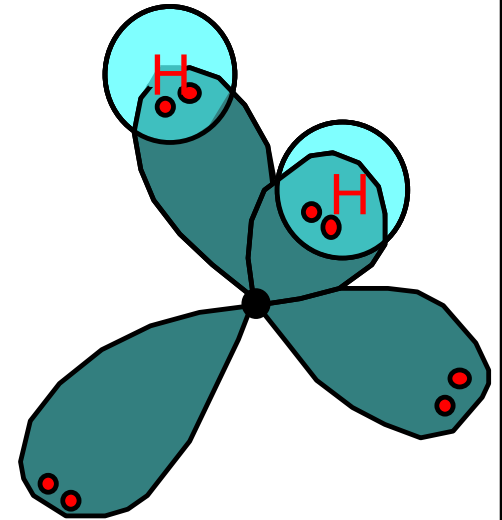
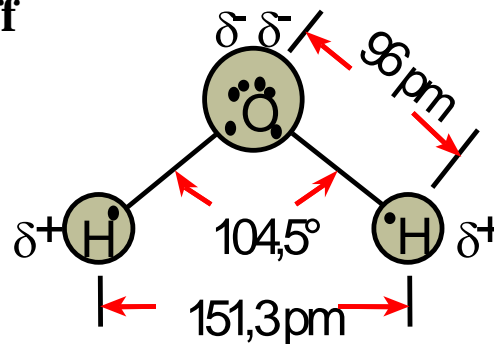
Wasser - Struktur: Die besonderen Eigenschaften des Wassers lassen sich auf die Struktur des H₂O-Moleküls und die stark unterschiedliche Elektronegativität der Bindungspartner zurückführen

1. Stark polarisierte O-H Atombindungen führen zu einem Molekül mit einem hohen Dipolmoment
⇒ $\mu = q \cdot d = 1.85$ Debye ⇒ 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

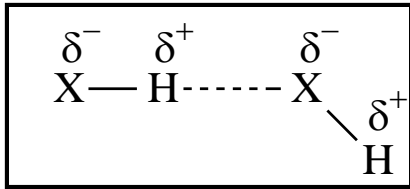
⇒ gewinkelte Struktur mit geringer Abweichung vom Tetraederwinkel



6. Wasserstoff/Sauerstoff-Chemie

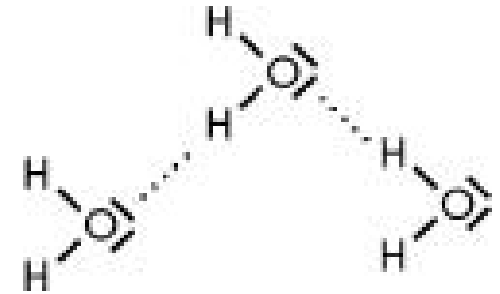
Wasser - Struktur: H-Brückenbindung unter HX-Molekülen (X = N, P, O, S, F, Cl)

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

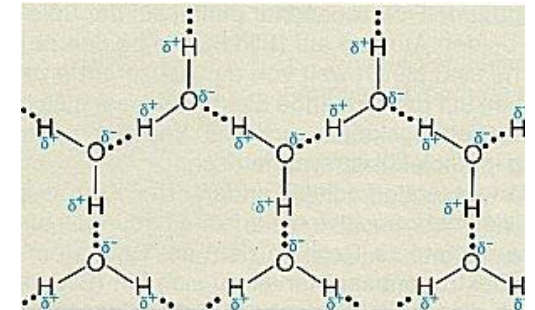
X = Cl, S, P \Rightarrow Schwache Wasserstoffbrückenbindungen



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.

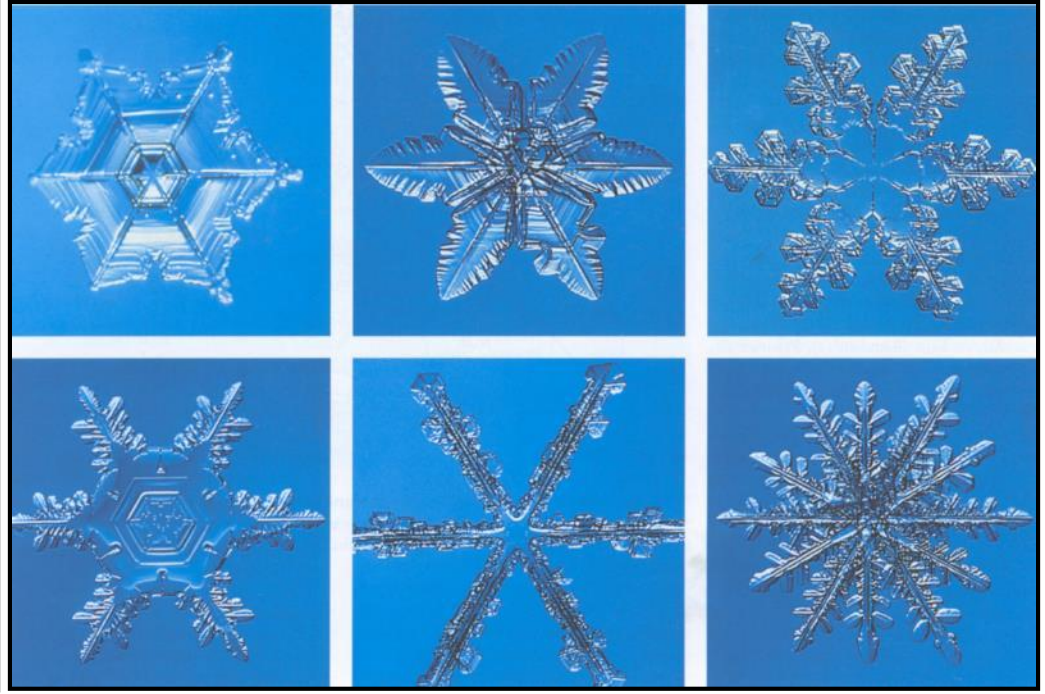
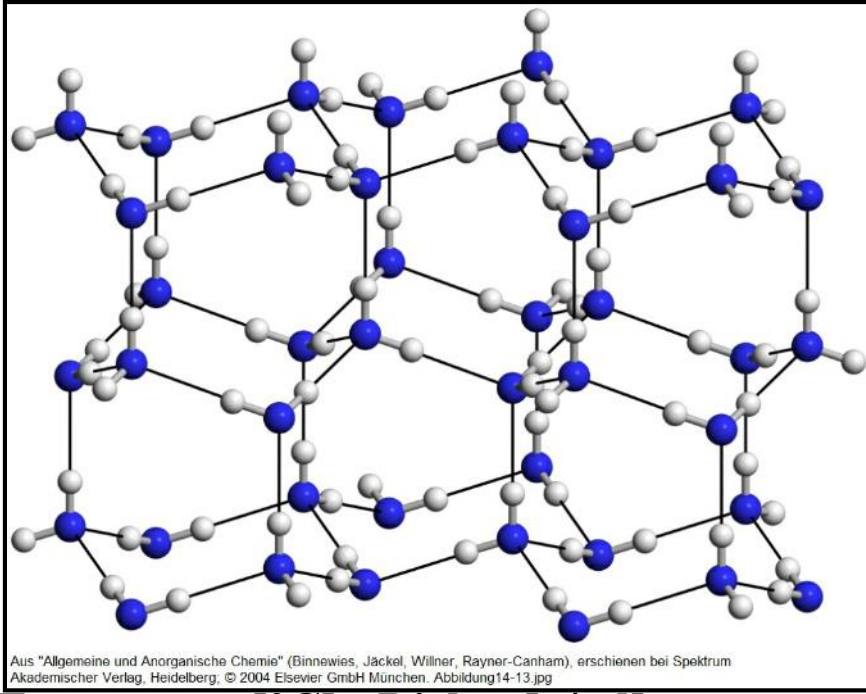
Flüssiges Wasser \Rightarrow Jedes H₂O-Molekül ist mit drei bis vier Nachbarmolekülen über Wasserstoffbrückenbindungen verbunden

Festes Wasser (Eis) \Rightarrow Jedes H₂O-Molekül ist mit vier Nachbarmolekülen über Wasserstoffbrückenbindungen verbunden



6. Wasserstoff/Sauerstoff-Chemie

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



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



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

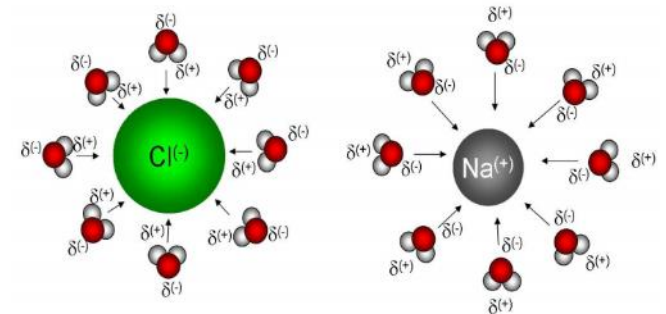


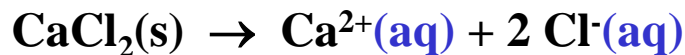
Abb.: Hydratation von Kationen und Anionen in Wasser

Gelöste Ionen liegen in Wasser stets hydratisiert vor (aq)

⇒ **In Abhängigkeit von ihrer Ionenladungsdichte sind sie typischerweise von vier bis sechs H₂O-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 H₂O bei 25 °C

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

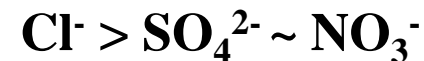
Wasser - Charakteristische Ionenkonzentrationen in natürlichem Wasser (in mol/l)

| Ion | Meerwasser | Süßwasser | Regenwasser | Nebeltropfen |
|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| H^+ | $1 \cdot 10^{-8}$ | $2 \cdot 10^{-8}$ | $1 \cdot 10^{-4}$ | $2 \cdot 10^{-3}$ |
| Mg^{2+} | $5 \cdot 10^{-2}$ | $4 \cdot 10^{-4}$ | $4 \cdot 10^{-6}$ | $8 \cdot 10^{-5}$ |
| Na^+ | 0,48 | $5 \cdot 10^{-4}$ | $2 \cdot 10^{-6}$ | $3 \cdot 10^{-4}$ |
| Ca^{2+} | $1 \cdot 10^{-2}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ | $5 \cdot 10^{-7}$ | $2 \cdot 10^{-4}$ |
| Cl^- | 0,56 | $3 \cdot 10^{-4}$ | $2 \cdot 10^{-5}$ | $2 \cdot 10^{-4}$ |
| SO_4^{2-} | $3 \cdot 10^{-2}$ | $2 \cdot 10^{-4}$ | $5 \cdot 10^{-5}$ | $3 \cdot 10^{-4}$ |
| 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

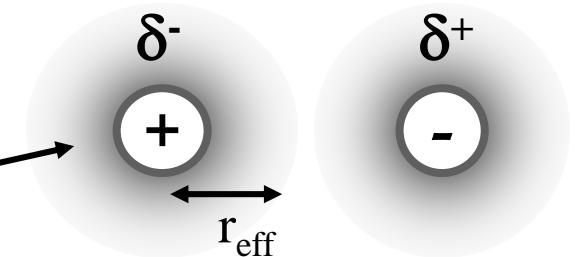
Aktivität: $a = \gamma \cdot c$ (wirksame oder effektive Konzentration)

Größe des Aktivitätskoeffizienten γ

- 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_{eff} : Ion + Hydrathülle (Die Hydrathülle schwächt die attraktive Wechselwirkung)



6. Wasserstoff/Sauerstoff-Chemie

Wasser - Aktivitätskoeffizient ausgewählter Ionen in H₂O bei 25 °C

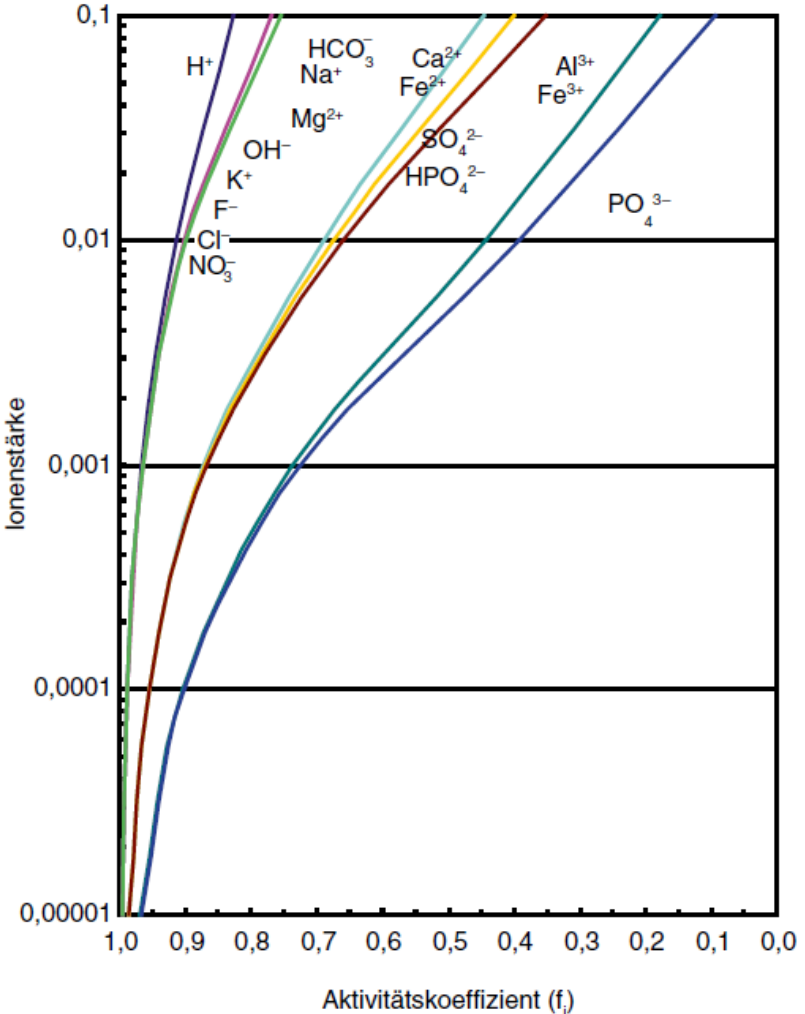
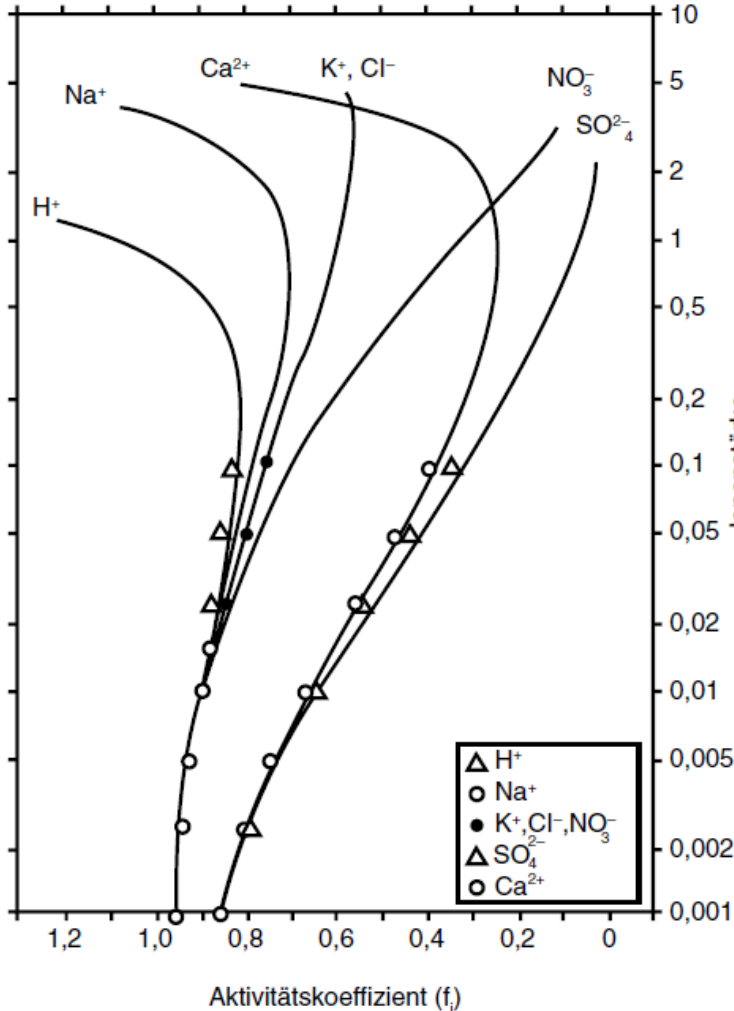
| Ion | Aktivitätskoeffizient für Ionenstärke I [mol/l] | | | |
|---|---|-----------|----------|---------|
| | r _{eff} [pm] | I = 0,001 | I = 0,01 | I = 0,1 |
| H ⁺ | 900 | 0,967 | 0,914 | 0,830 |
| Li ⁺ | 600 | 0,965 | 0,907 | 0,810 |
| Na ⁺ , HCO ₃ ⁻ , HSO ₄ ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ | 400 | 0,964 | 0,901 | 0,770 |
| K ⁺ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , CN ⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ | 300 | 0,964 | 0,899 | 0,755 |
| Mg ²⁺ , Be ²⁺ | 800 | 0,872 | 0,690 | 0,450 |
| Ca ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , Ni ²⁺ | 600 | 0,870 | 0,675 | 0,405 |
| Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ , S ²⁻ , WO ₄ ²⁻ | 500 | 0,868 | 0,670 | 0,380 |
| Hg ₂ ²⁺ , SO ₄ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , CrO ₄ ²⁻ , HPO ₄ ²⁻ | 400 | 0,867 | 0,660 | 0,355 |
| Al ³⁺ , Fe ³⁺ , Cr ³⁺ , Sc ³⁺ , Y ³⁺ , La ³⁺ | 900 | 0,738 | 0,445 | 0,180 |
| PO ₄ ³⁻ , [Fe(CN) ₆] ³⁻ , [Cr(NH ₃) ₆] ³⁺ | 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 H₂O bei 25 °C

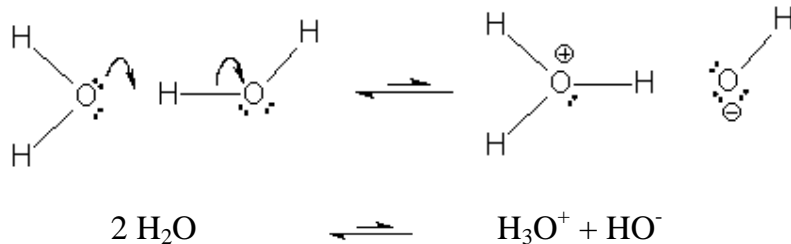


Daten nach Garels und Christ 1965 (links) und nach Hem 1989 (rechts)

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:

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

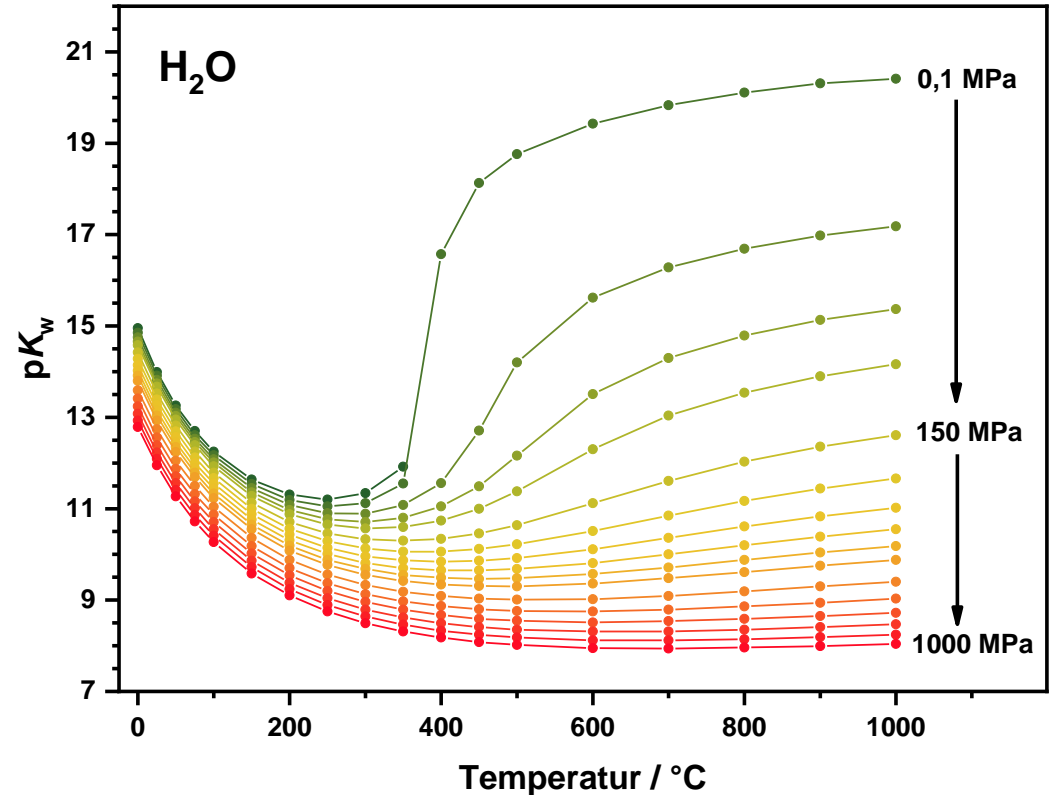
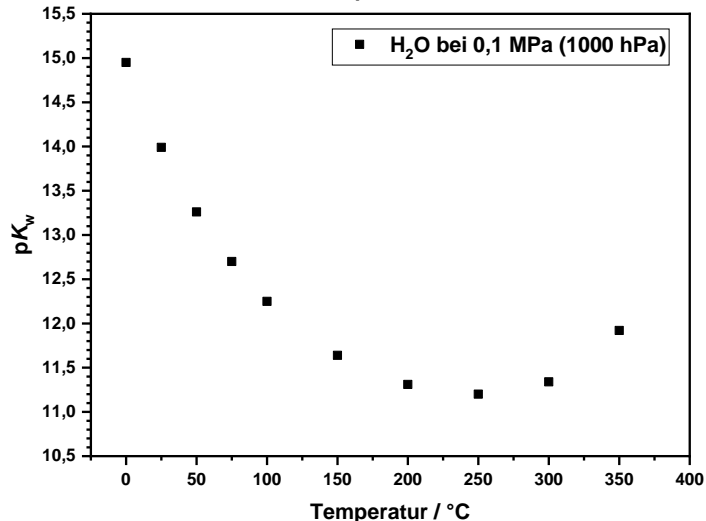
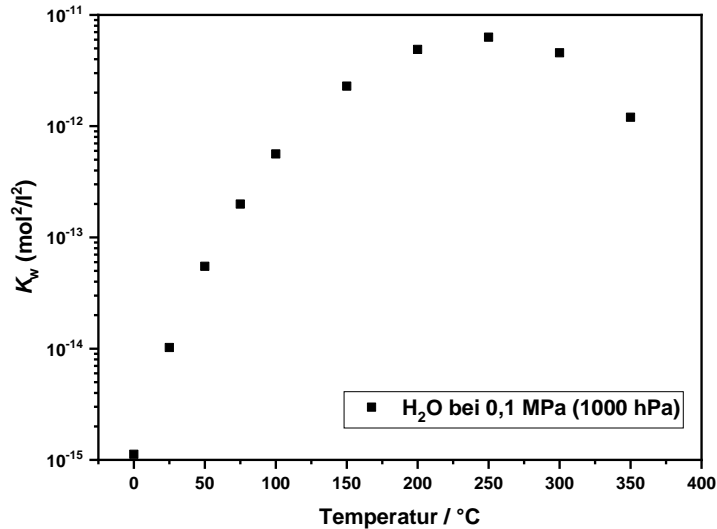
Diese Gleichgewichtskonstante nennt man das Ionenprodukt von Wasser, welches bei 22 °C genau $1,0 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2$ beträgt

Temperaturabhängigkeit des Ionenproduktes von Wasser

| T [°C] | K_W [mol ² l ⁻²] | pK _W |
|--------|---|-----------------|
| 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

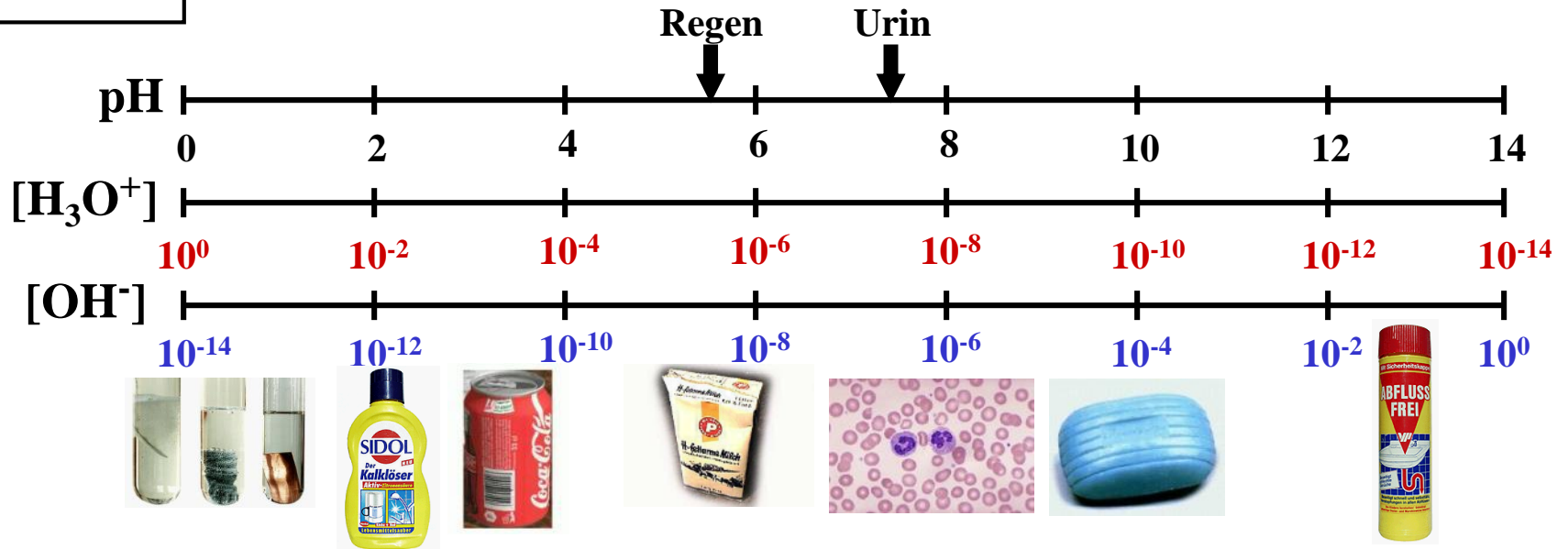
Wasser - Der pH-Wert (lat.: potentia Hydrogenii)

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

negativer dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration

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

negativer dekadischer Logarithmus der Hydroxidionenkonzentration



- In wässrigen Lösungen ist das Produkt der Konzentration der H_3O^+ - und 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 $\text{p}K_S < -1,74$ | $c(\text{H}_3\text{O}^+) = c_0(\text{HA}) + 10^{-7}$ | $\text{pH} = -\log(c_0(\text{HA}) + 10^{-7})$ |
| Stark $-1,74 < \text{p}K_S < 4,5$ | $c(\text{H}_3\text{O}^+) = -\frac{K_S}{2} + \sqrt{\frac{K_S^2}{4} + K_S \cdot c_0(\text{HA})}$ | $\text{pH} = -\log\left(-\frac{K_S}{2} + \sqrt{\frac{K_S^2}{4} + K_S \cdot c_0(\text{HA})}\right)$ |
| Mittelstark $4,5 < \text{p}K_S < 9,5$ | $c(\text{H}_3\text{O}^+) = \sqrt{K_S \cdot c_0(\text{HA})}$ | $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_S - \log(c_0(\text{HA})))$ |
| (Sehr) schwach $\text{p}K_S > 9,5$ | $c(\text{H}_3\text{O}^+) = \sqrt{K_S \cdot c_0(\text{HA}) + K_W}$ | $\text{pH} = -\frac{1}{2} \cdot \log(K_S \cdot c_0(\text{HA}) + K_W)$ |

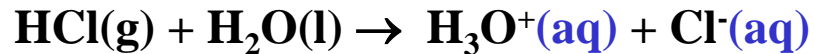
6. Wasserstoff/Sauerstoff-Chemie

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

1. Ionische Verbindungen



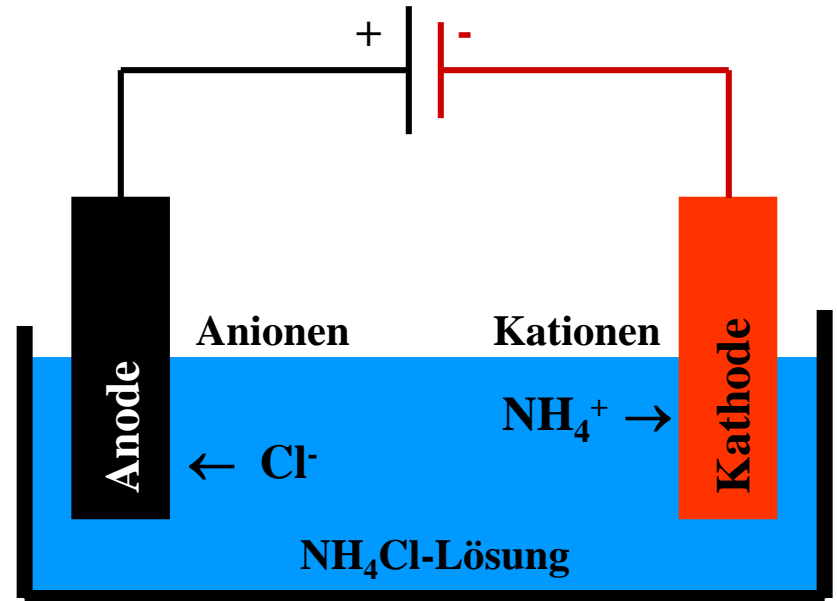
2. Stark polare kovalente Verbindungen



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

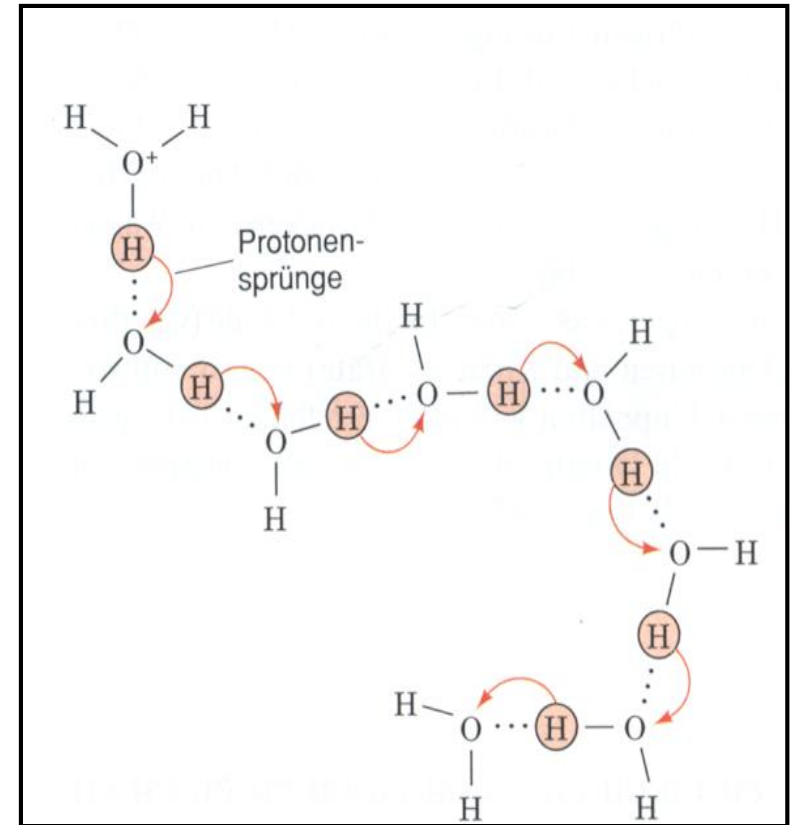
6. Wasserstoff/Sauerstoff-Chemie

Wasser - Elektrolyte: Ionenbeweglichkeit in wässrigen Lösungen bei 298 K

| <u>Ion</u> | <u>Beweglichkeit μ [10^{-5} in $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$]</u> |
|---------------------------|--|
| H_3O^+ | 362,4 |
| Li^+ | 40,1 |
| Na^+ | 51,9 |
| K^+ | 76,1 |
| NH_4^+ | 76,0 |
| Mg^{2+} | 55,0 |
| Ca^{2+} | 61,6 |
| OH^- | 197,6 |
| Cl^- | 76,3 |
| Br^- | 78,3 |
| CH_3COO^- | 40,9 |
| SO_4^{2-} | 79,8 |

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

Protonensprungmechanismus für Hydroniumionen in wässr. Lösungen

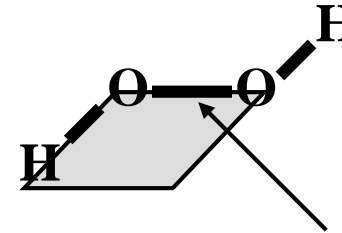


6. Wasserstoff/Sauerstoff-Chemie

Wasserstoffperoxid H_2O_2 ist eine leicht bläuliche Flüssigkeit hoher Viskosität

Struktur

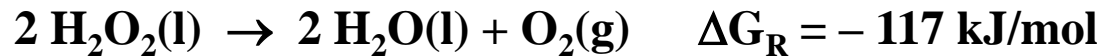
Zwei OH-Einheiten, die in einem Winkel, dem Diederwinkel, von 111° zueinander stehen



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

Reaktivität

- H_2O_2 ist thermodynamisch instabil

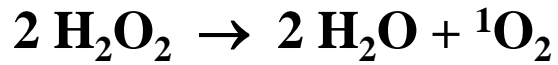


- Handelsüblichen Lösungen von 30 – 35% H_2O_2 in H_2O werden häufig Stabilisatoren zugesetzt, um den Zerfall zu verlangsamen
- Der Zerfall wird durch Metalle, Staub, Blut, Licht, Metalloxide, etc. katalysiert
- Starkes Oxidationsmittel
- Das Peroxidation O_2^{2-} ist eine sehr starke Base:

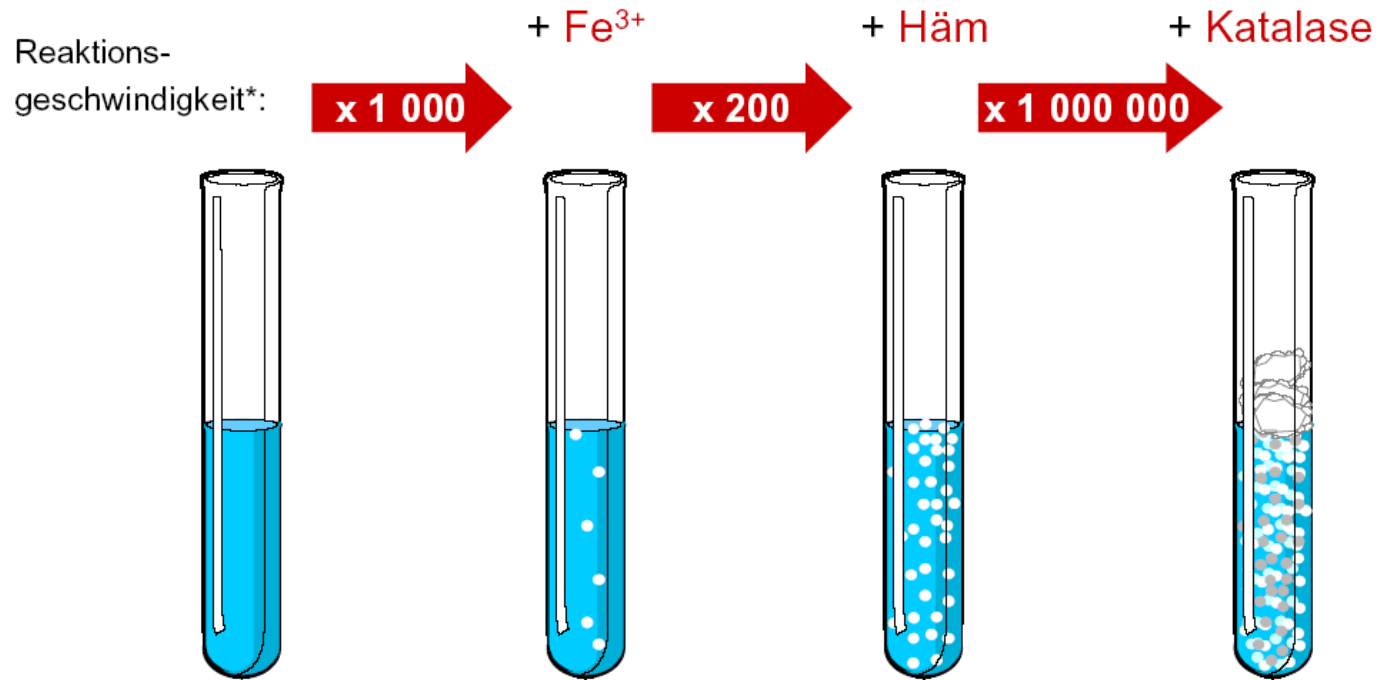


6. Wasserstoff/Sauerstoff-Chemie

Wasserstoffperoxid H_2O_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!**

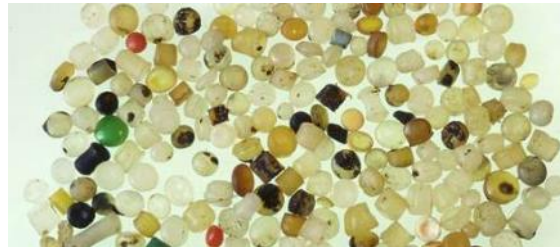
7. Chemische und mikrobiol. Verunreinigungen

Suspendierte Feststoffe: Mikroplastik und seine Morphologie

Fasern



Pellets



Filme



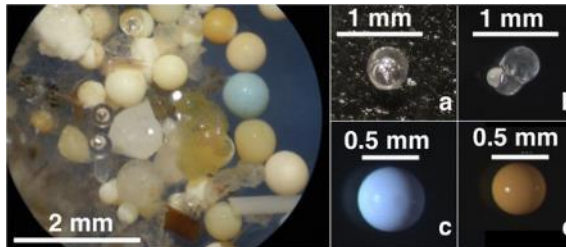
Fragmente



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

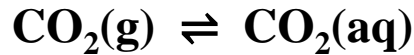
Gelöste Ionen - Salze

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

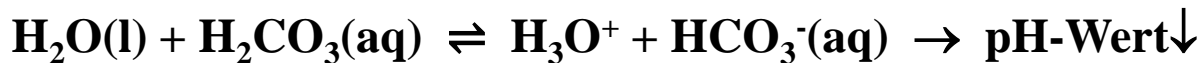
Quellen: a) F. J. Millero et. al., Deep Sea Research I 55 (2008) 50-72
b) Stadtwerke Steinfurt, www.swst.de

7. Chemische und mikrobiol. Verunreinigungen

Gelöste Ionen - Carbonat und Hydrogencarbonat "Wasserhärte DIN 38409"



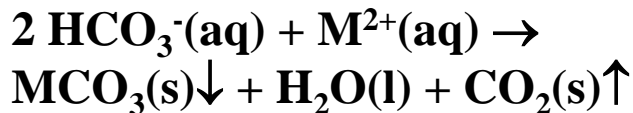
$$pK_S(\text{H}_2\text{CO}_3) = 6,3$$



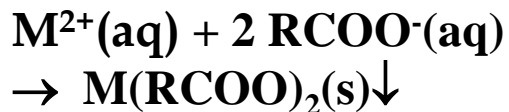
$$pK_S(\text{HCO}_3^-) = 10,4$$



Temperaturerhöhung (Kesselsteinbildung):



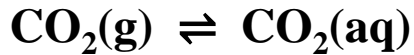
Bildung von Kalkseifen



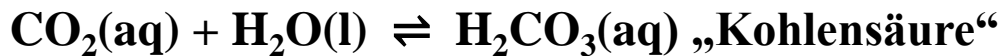
| Härtebereich | °dH | Erdalkalimetall- ionen [mmol] | Beurteilung |
|--------------|---------|----------------------------------|-------------|
| 1 | 0 - 7 | 0 - 1,25 | weich |
| 2 | 7 - 14 | 1,25 - 2,5 | mittel |
| 3 | 14 - 21 | 2,5 - 3,75 | hart |
| 4 | > 21 | >3,75 | sehr hart |

7. Chemische und mikrobiol. Verunreinigungen

Gelöste Ionen - Carbonat und Hydrogencarbonat

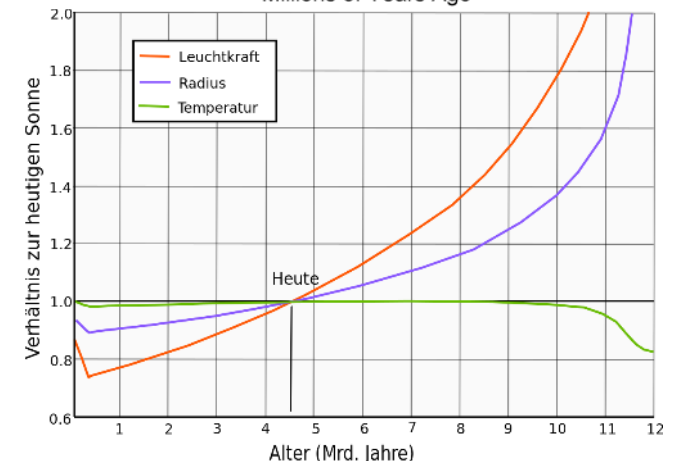
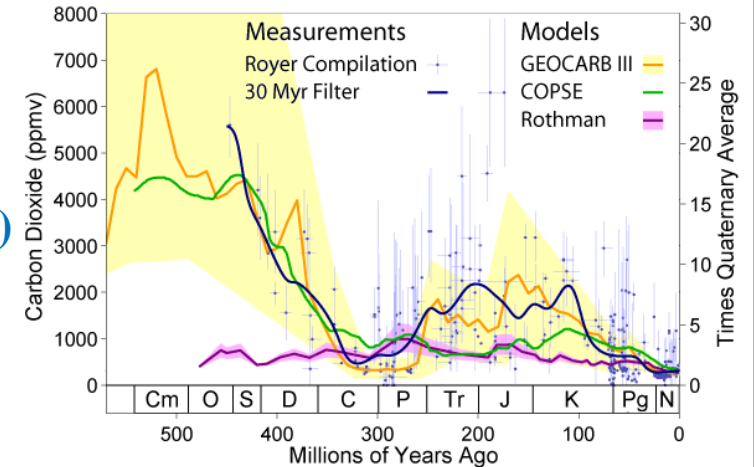


Henry-Konstante für CO_2 bei 10°C : $53,077 \text{ mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{bar})$



| $\text{CO}_2(\text{g})$ [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

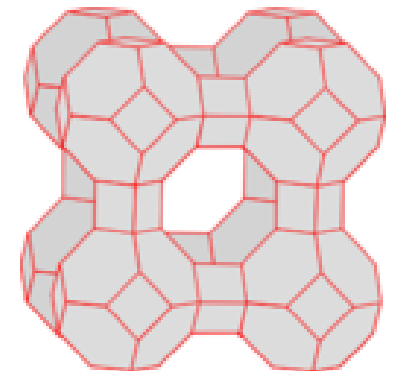
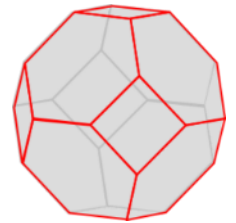
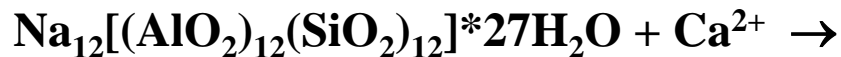


7. Chemische und mikrobiol. Verunreinigungen

Gelöste Ionen - 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



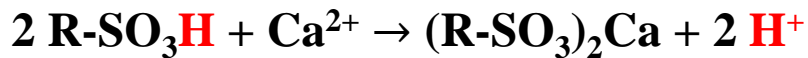
Nachteile der Ionenaustauscher: Bildung schwerabbaubarer Schlämme

7. Chemische und mikrobiol. Verunreinigungen

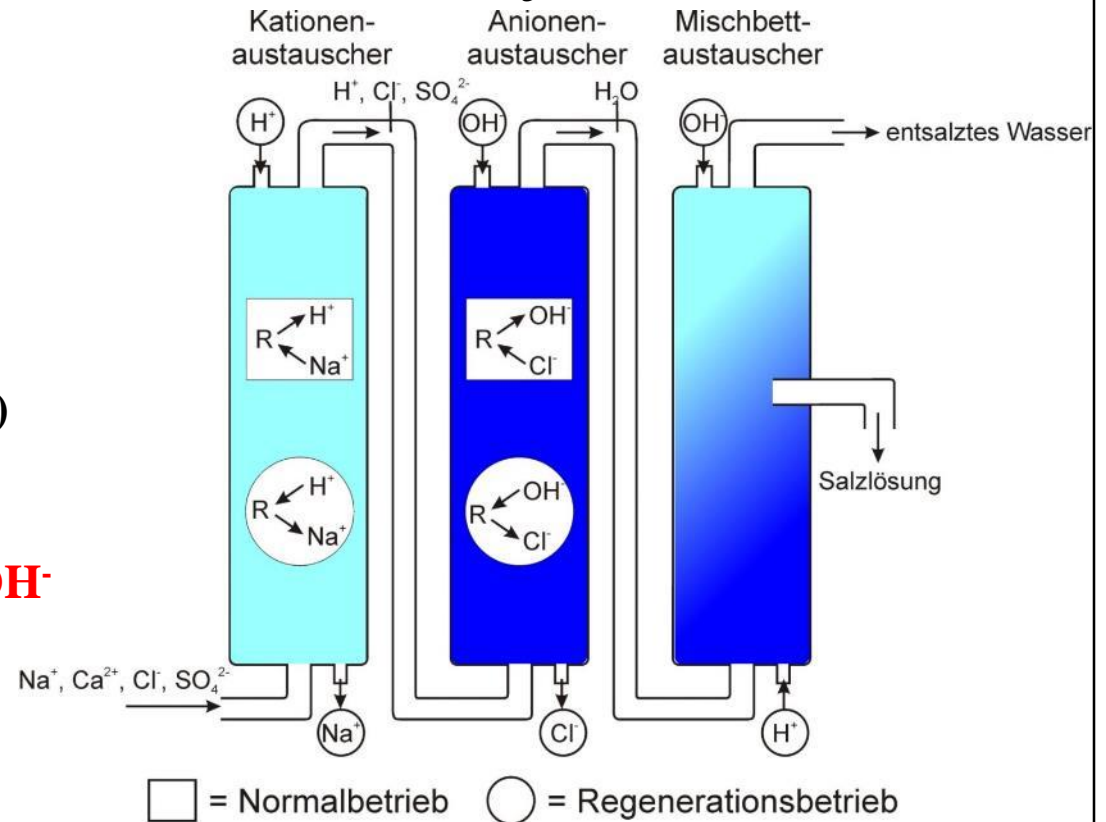
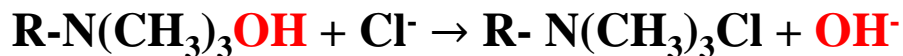
Gelöste Ionen - Ca^{2+}

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

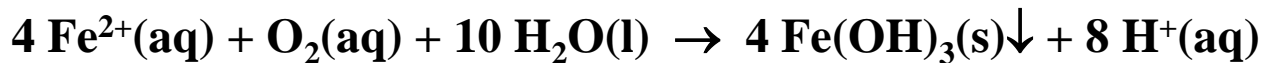
7. Chemische und mikrobiol. Verunreinigungen

Gelöste Ionen - Farbige Kationen

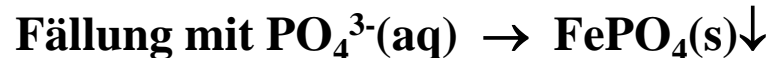
Eisen im Grundwasser

Fe²⁺ unter anaeroben Bedingungen: hellgrün

Fe³⁺ unter aeroben Bedingungen: gelb-rot-braun



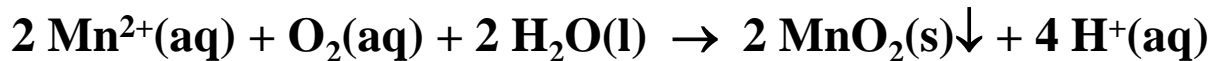
Entfernung: Filtration bzw. Flokkulation



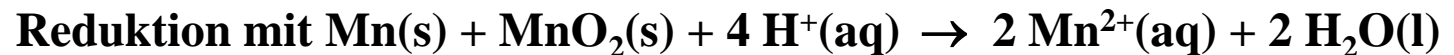
Mangan im Grundwasser

Mn²⁺ unter anaeroben Bedingungen: hellrosa

Mn⁴⁺ 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

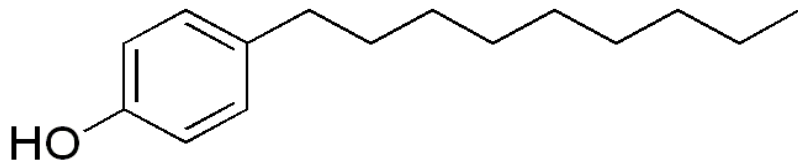
[3] Strahlentelex, Nr. 612-613 (2012) 3

7. Chemische und mikrobiol. Verunreinigungen

Pharmazeutika, Diagnostika und persönliche Pflegeprodukte

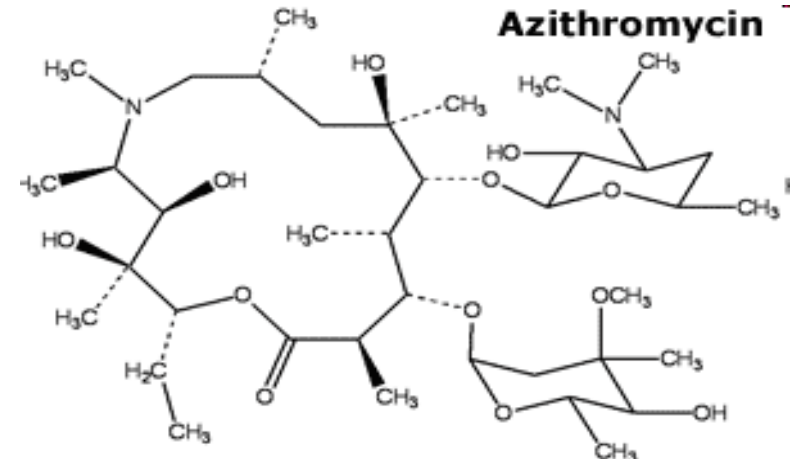
- **Menschliche Aktivität: Kosmetika, Rasiercremes, Seifen, UV-Schutzprodukte, ...**
- **Illegale Drogen**
- **Veterinärdrugs, insbesondere Antibiotika und Steroide**
- **Rückstände der pharmazeutischen Produktion → Industrieabwässer**
- **Abwässer aus Krankenhäusern, Kliniken, Arztpraxen usw. → Gd^{3+}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

Detergenzien



4-n-Nonylphenol

Antibiotika

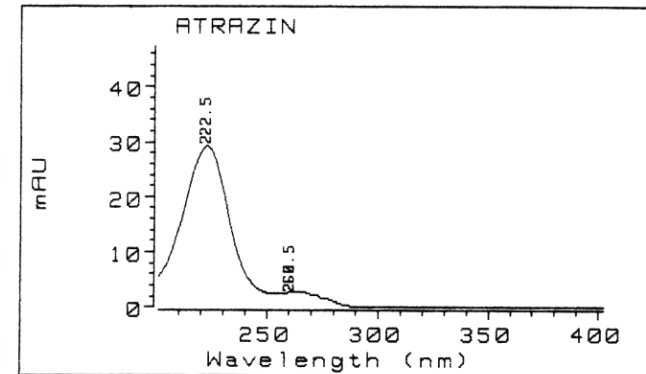


7. Chemische und mikrobiol. Verunreinigungen

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

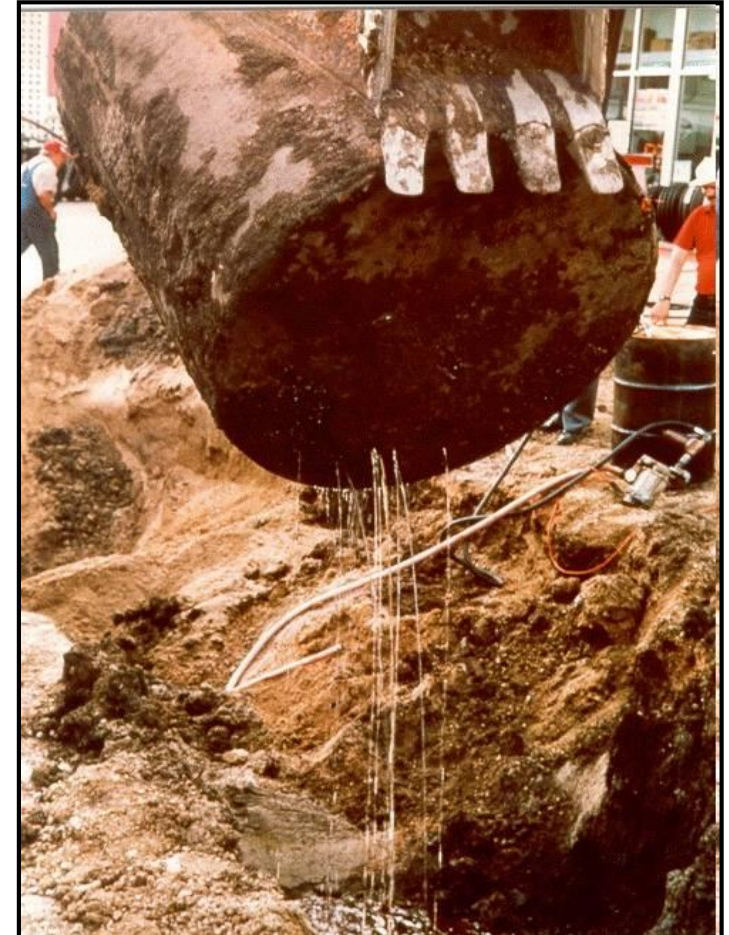
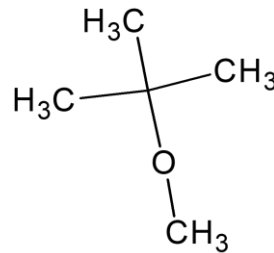
Chlorierte Insektizide degradieren dagegen nur langsam, wie z.B. Aldrin, Atrazin, Chlordan, DDT, Dieldrin, Endrin, Heptachlor, Mirex

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

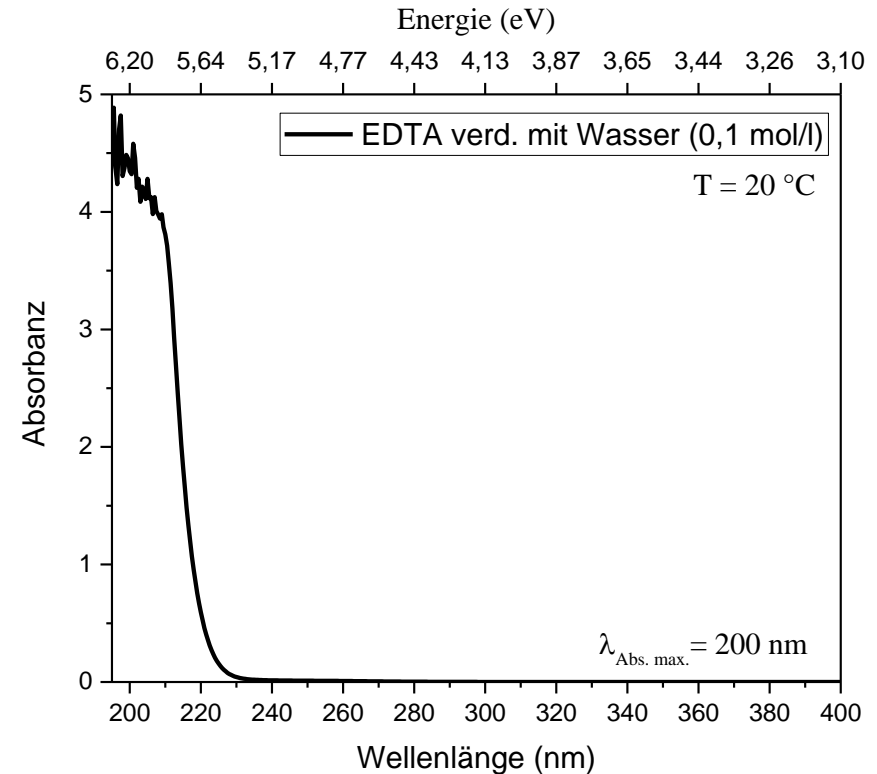


7. Chemische und mikrobiol. Verunreinigungen

Weitere Mikroschadstoffe

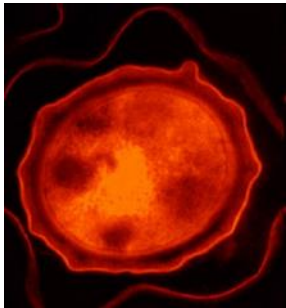
- Perfluorierte Tenside
- Flammschutzmittel
- Komplexbildner, z.B. EDTA
- Drogen
- Geruchsstoffe
- Frackingrückstände
- Altlasten, z.B. Sprengstoffe

→ Inzwischen werden bis zu 8.000 verschiedene Mikroschadstoffe erfasst

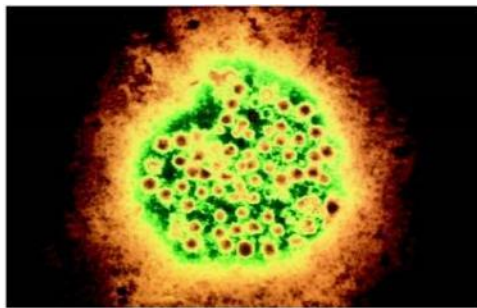


7. Chemische und mikrobiol. Verunreinigungen

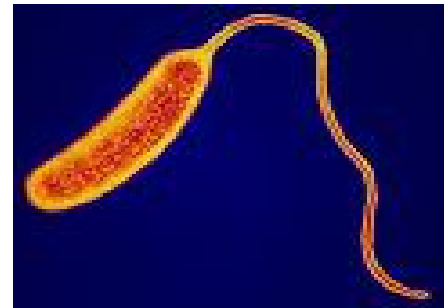
Mikrobiologische Verunreinigungen sind eine Bedrohung für die öffentliche Gesundheit



Anthraxspore



Hepatitis A



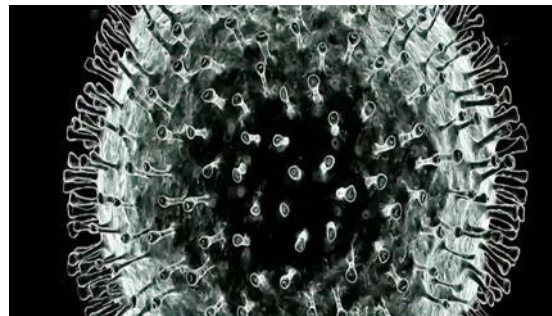
Cholera



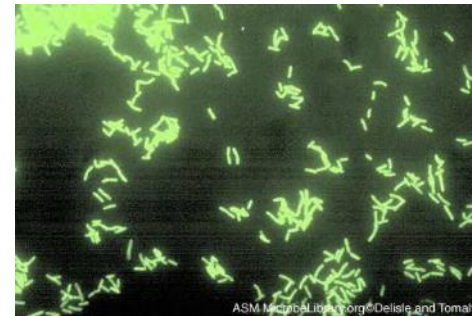
Amöben



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: CHCl_3 , CHBrCl_2 , CHBr_2Cl , CHBr_3)**
- **Entfernung: Oxidation von NOM durch Ozon, UV-Bestrahlung, Adsorption mit Aktivkohle**

7. Chemische und mikrobiol. Verunreinigungen

Geruch und Geschmack von Oberflächenwasser - Meer

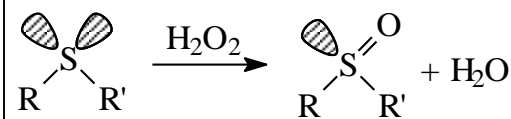
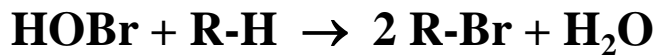
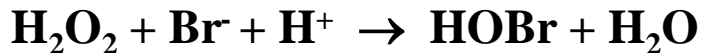
Aerosole: NaCl, MgCl₂, Bromide,

Organobromverbindungen und Sulfoxide

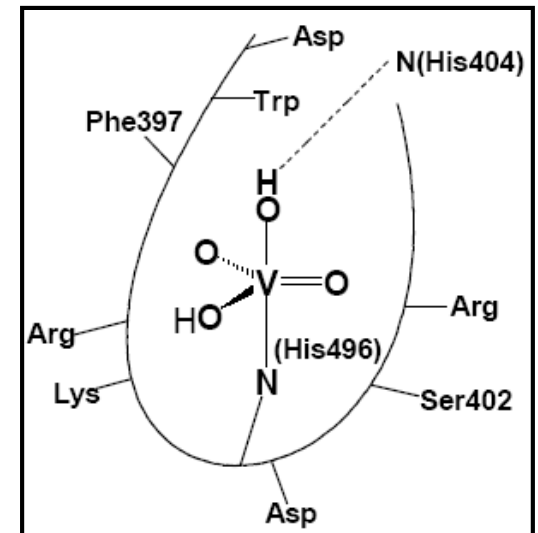
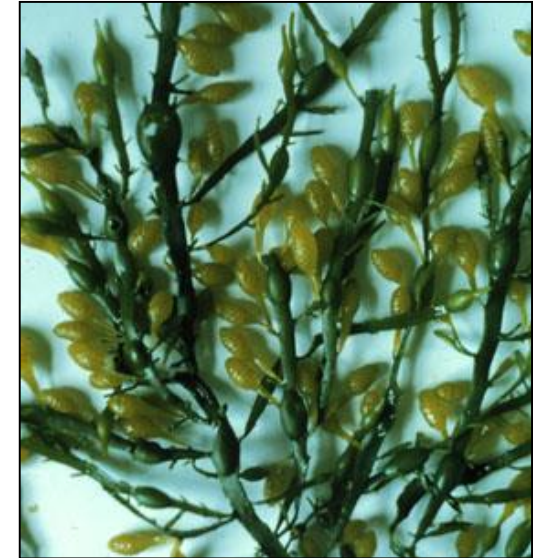
Bildung durch Haloperoxidasen,

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** Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Salze
- **pH-Wert** Azidität
- **Gelöste org. Verbindungen** Huminsäuren
- **Salinität** Na^+ , Cl^-
- **Kationen** Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}
- **Anionen** Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , 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 (Cl_2)
- Chlordioxidzugabe (ClO_2)

Grüne Chemie

Katalytische Oxidation mit Fe-TAML/ H_2O_2

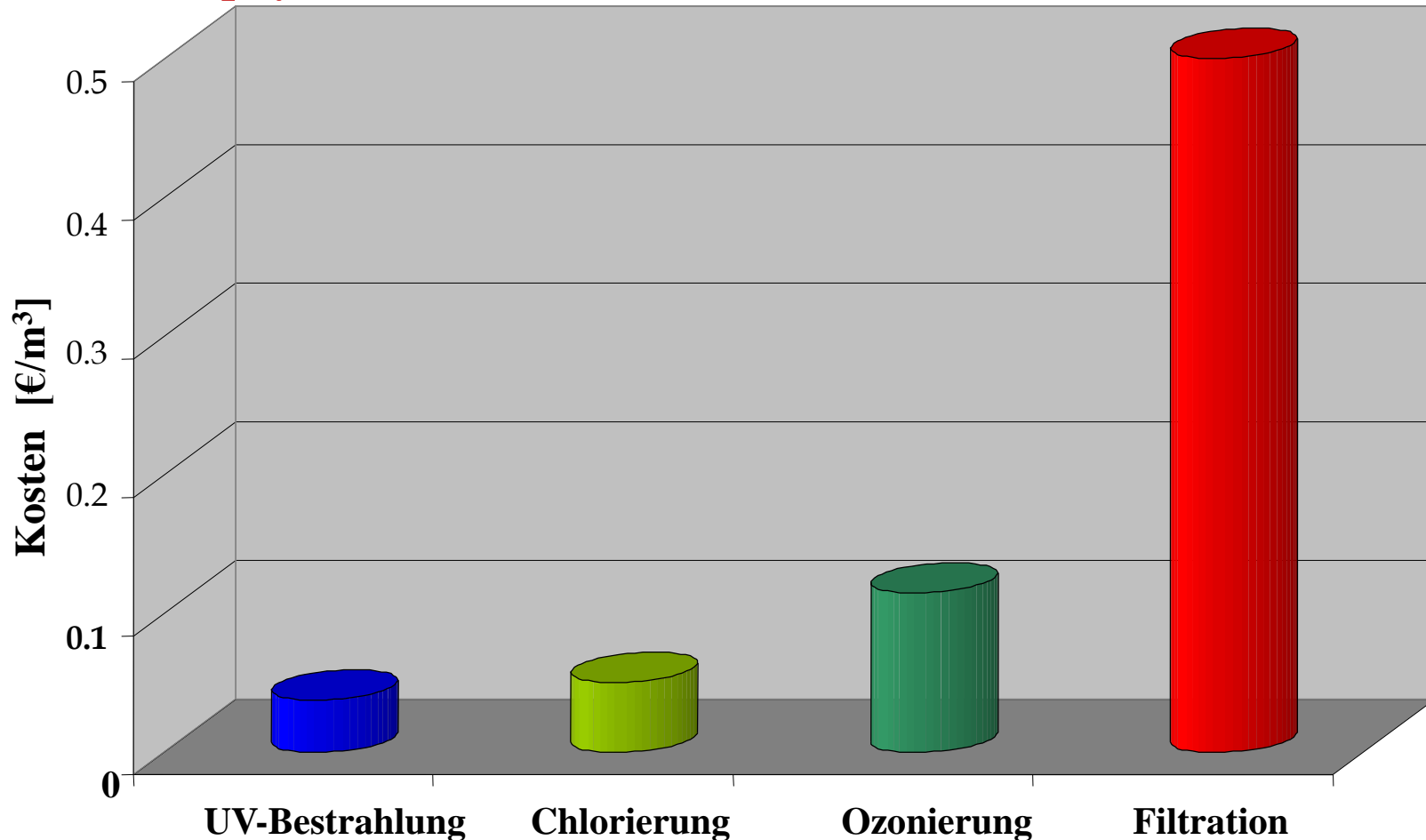
Advanced oxidation processes

- Fenton-Oxidation
- Heterogene Photokatalyse
- Elektrolyse
- Sonolyse
- Singulett-Sauerstoff
- O_3
- H_2O_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 (→ log₄ 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** → NH_2Cl
- **Ozonierung** → O_3
- **Chlordioxidzugabe** → 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

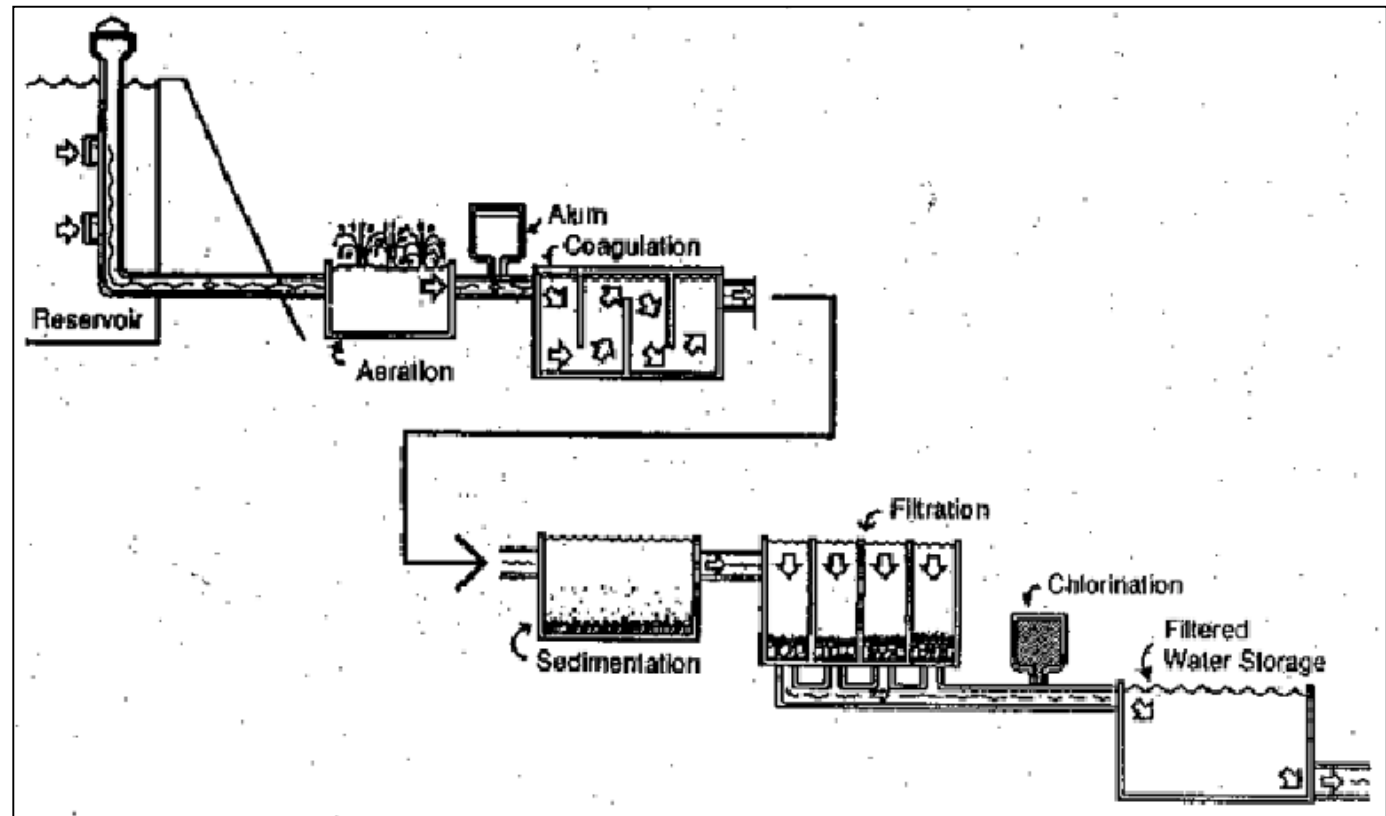
Langsamsandfiltration

Schwerkraftfiltration

Druckfiltration

Einschichtenfiltration

Mehrschichtenfiltration

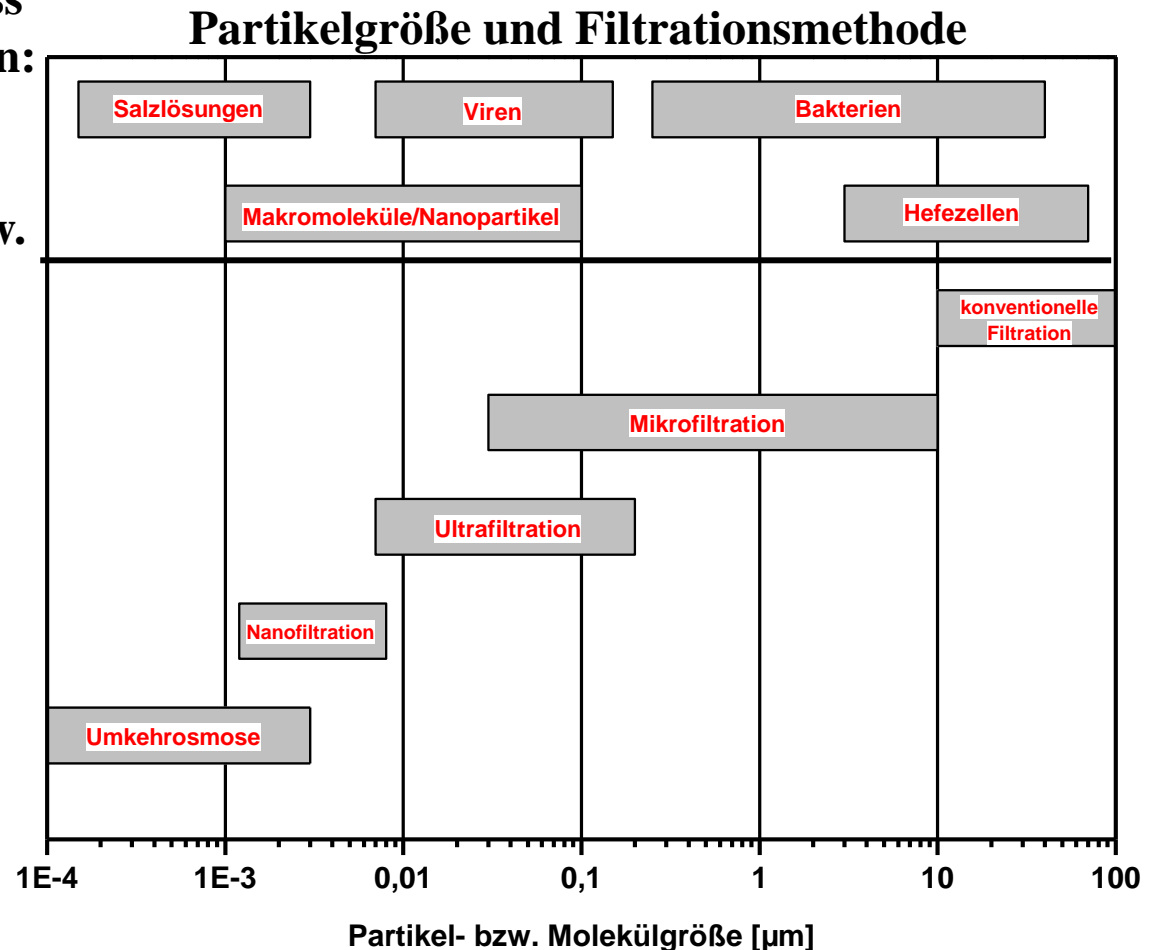


9. Physikalische Methoden der Wasseraufbereitung

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

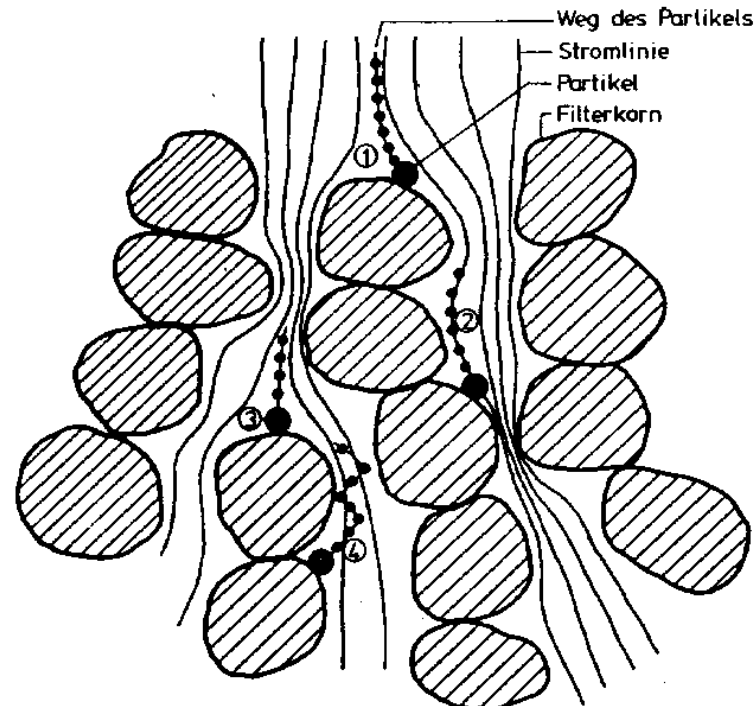
Physikalisches Filtrationsprinzip:
Strömungswiderstand
Adsorption und Desorption

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

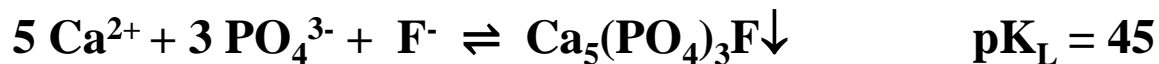
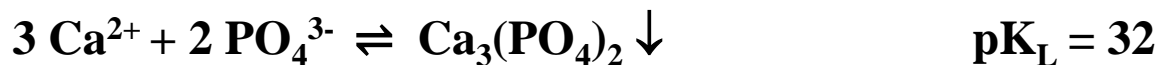
Phosphatreduktion PO_4^{3-}

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

Fe^{3+} als FeCl_3 oder $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

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

Ca^{2+} als CaCl_2



Nach der Abtrennung werden die Fällungsprodukte einer weiteren Verwendung zugeführt!

10. Chemische Methoden der Wasseraufbereitung

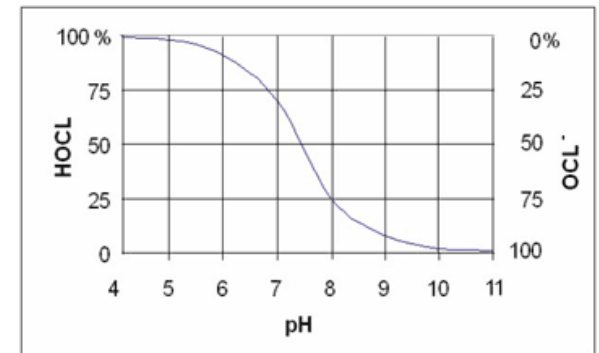
Chlorierung Cl_2

Historisches: Erste Anwendung London, GB im Jahr 1905

Max. empfohlene Cl_2 -Konzentration: < 5 mg/l (USA, EPA)
< 1,2 mg/l (D, DIN EN937)

Ausgangsstoffe für die Chlorierung:

- Cl_2 (Gas)
- NaOCl (Flüssigkeit)
- Ca(OCl)_2 (Feststoff)
- NaCl (gelöst): Elektrochlorierung $2 \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$

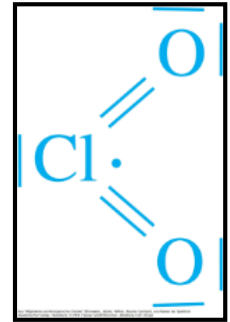


In alkalischer Lsg.: $\text{Cl}_2 + 2 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{OCl}^- + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ **Disproportionierung**

- 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 g/cm^3

Max. empfohlene 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: $2\text{ ClO}_2 \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{ O}_2$

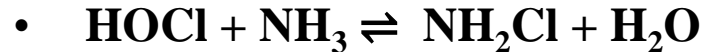
10. Chemische Methoden der Wasseraufbereitung

Chloraminzugabe NH_2Cl

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

Empfohlene NH_2Cl -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 O₃

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 O₃**
- Geruchsentfernung (Altkleider)**
- Entkeimung**
- Ozonolyse**

Max. empfohlene O₃-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 H₂O und O₂ 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 O₃, ClO₂ und H₂O₂</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, H₂O und Oberflächen</p> <p>Photochemie</p> | <p>Behandlung von Hautkrankheiten (Psoriasis)</p> <p>Bräunung</p> <p>Photochemie</p> | <p>Wasser- und Luftreinigung mittels TiO₂ Photokatalysator</p> <p>Bräunung</p> <p>Photochemie</p> |

11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

Chemische Bindung und Photonenenergie

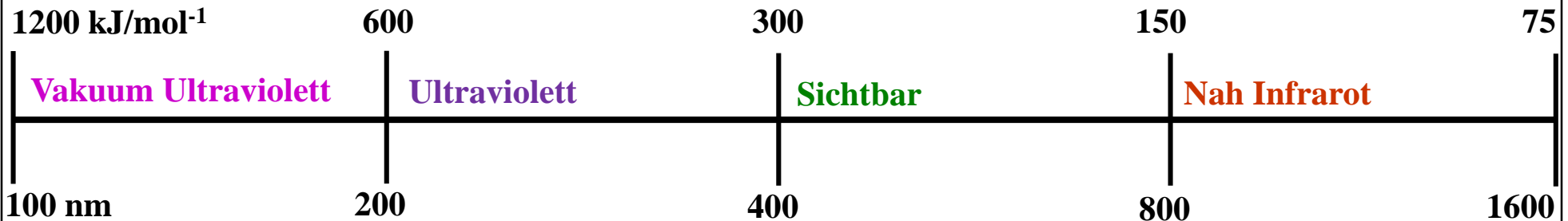
Energie von chemischen Bindungen

~ 10 – 1100 kJ/mol

Energie von optischer Strahlung

$$E = N_A hc/\lambda = 119226/\lambda \text{ [kJmol}^{-1}\text{]}$$

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

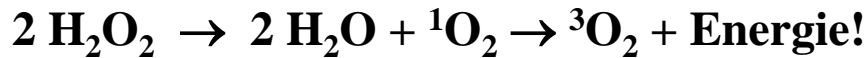
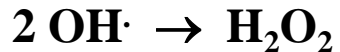


(V)UV - VIS Strahlung kann also chemische Bindungen spalten

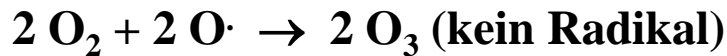
11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

UV-Strahlung – Wirkung auf Wasser und Luftkomponenten

1. Photochemische Spaltung von Wasser



2. Ozonbildung



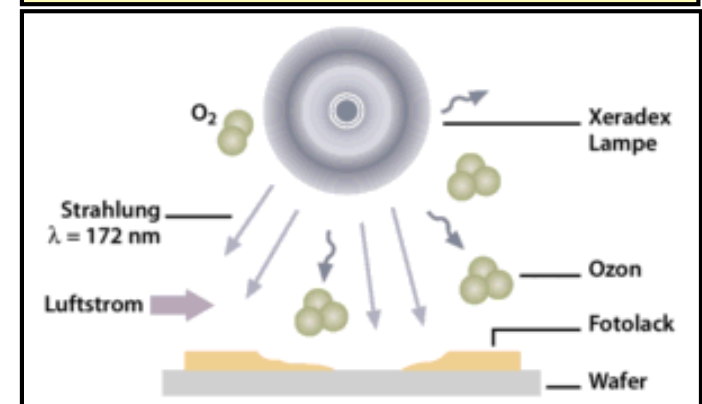
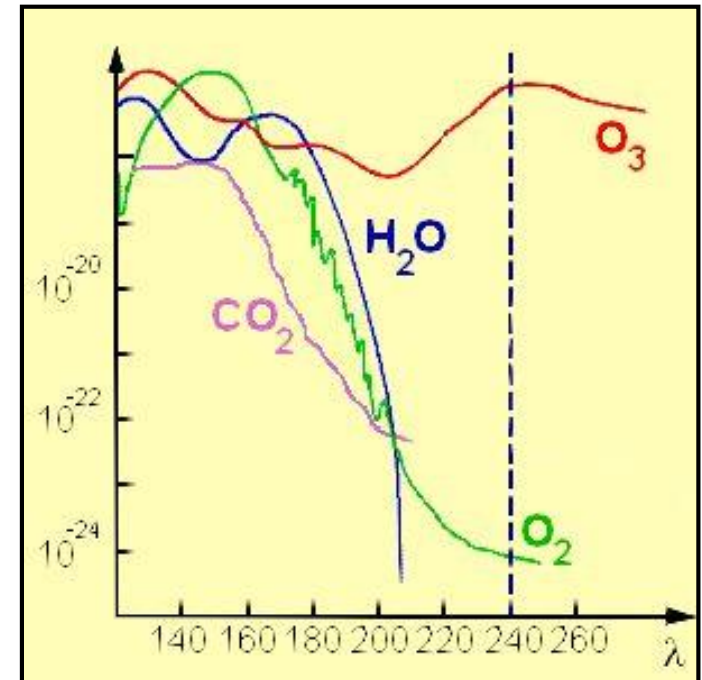
3. Photochemische Spaltung von Ozon



4. Photochemische Spaltung von Kohlendioxid



5. Photochemische Spaltung von Stickstoff



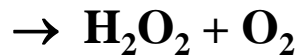
11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

UV-Strahlung – Wirkung auf H_2O_2 und O_3

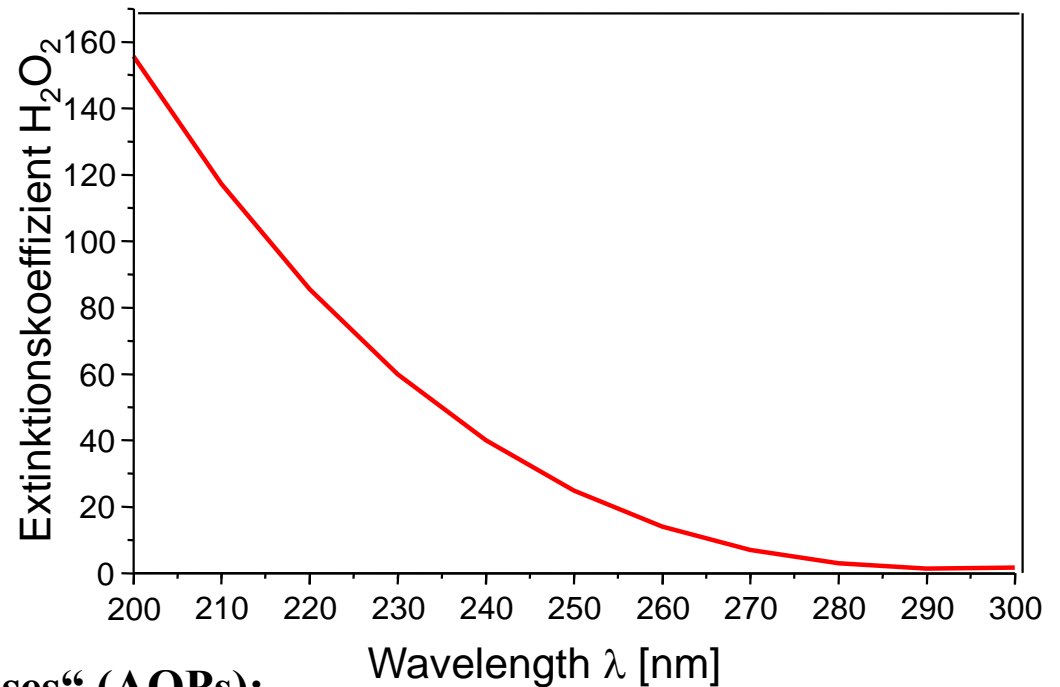
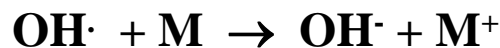
1. Spaltung von H_2O_2 in OH Radikale ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ Prozess)



2. Konversion von Ozon in H_2O_2



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



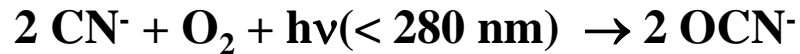
11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

UV-Strahlung - Wirkung auf weitere anorganische Moleküle

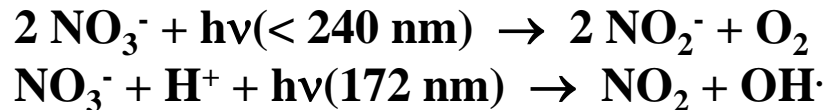
- Spaltung von HCOOH



- Abbau von CN^-



- Spaltung von NO_3^-



- Spaltung von NO_2^-



- Spaltung von Aziden



11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

UV-Strahlung - Wirkung auf organische Moleküle

- Spaltung von Organoazidverbindungen



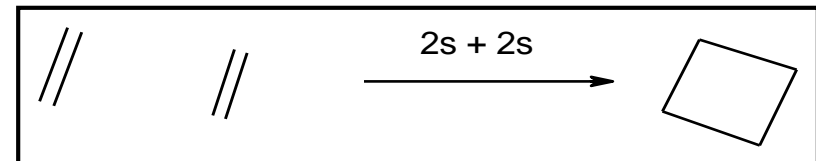
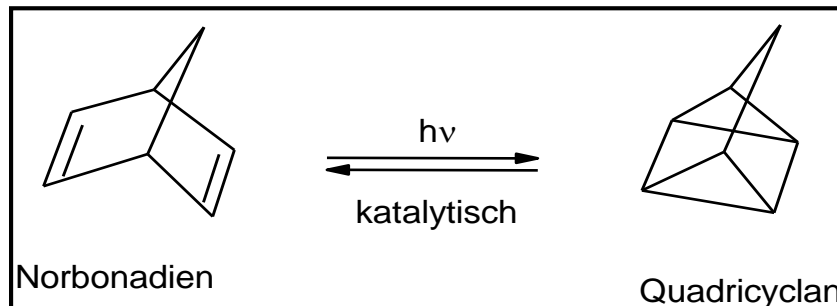
- Spaltung von Diazoverbindungen



- Spaltung von Peroxiden



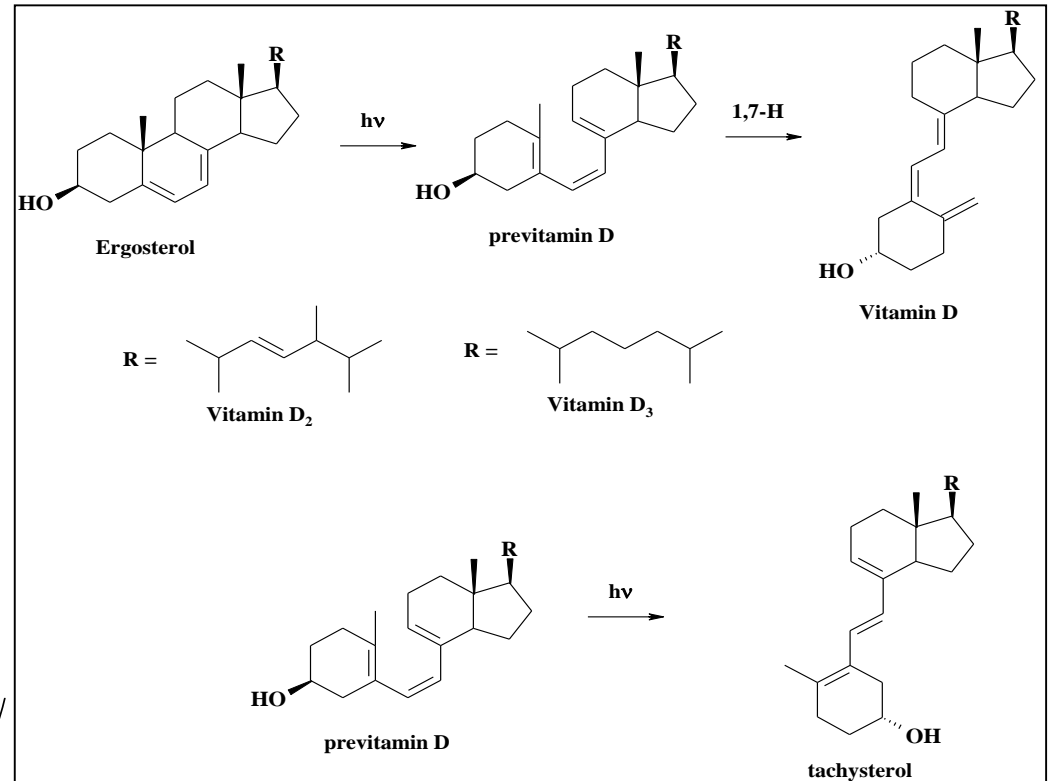
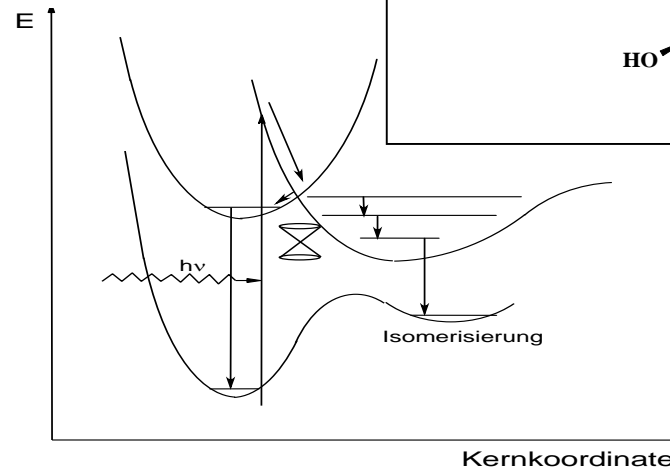
- [2+2] Cycloaddition gemäß Regeln nach Woodward-Hoffman für elektrozyklische Reakt.



11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

UV-Strahlung - Wirkung auf organische Moleküle

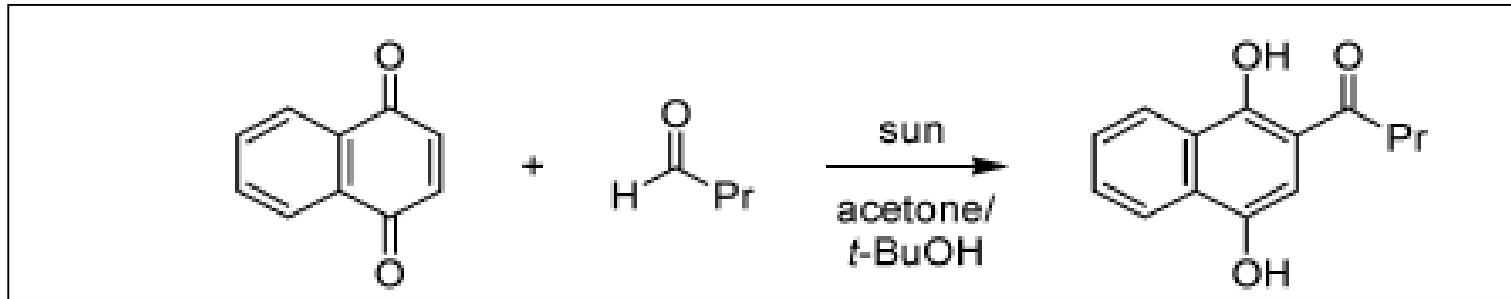
- **Photoisomerisation:**
Praecalciferol + $h\nu(282\text{ nm})$
→ Calciferol (Vitamin D₃)
- **Photodegradation (Bleiche):**
Reaktion mit $^1\text{O}_2$ (Singlett-Sauerstoff)
→ Addition an Doppelbindungen



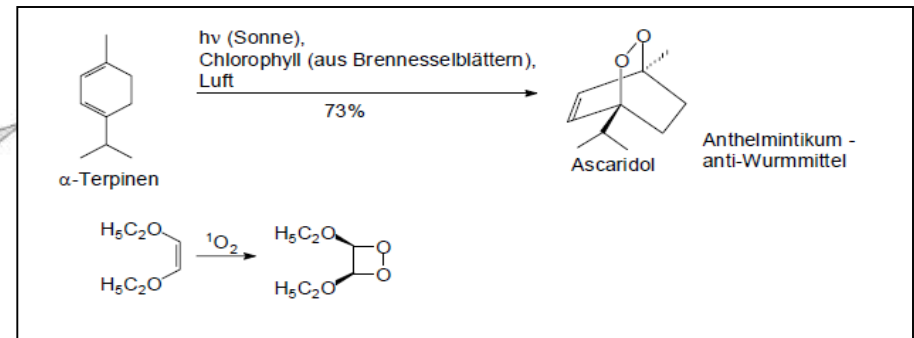
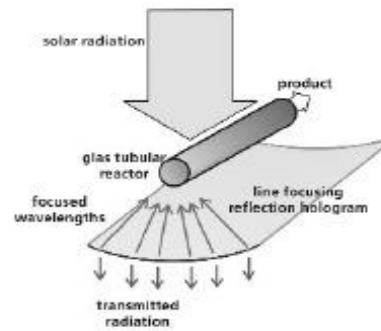
11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

UV-Strahlung - Wirkung auf organische Moleküle

- Photoinduzierte Acylierung aromatischer Verbindungen

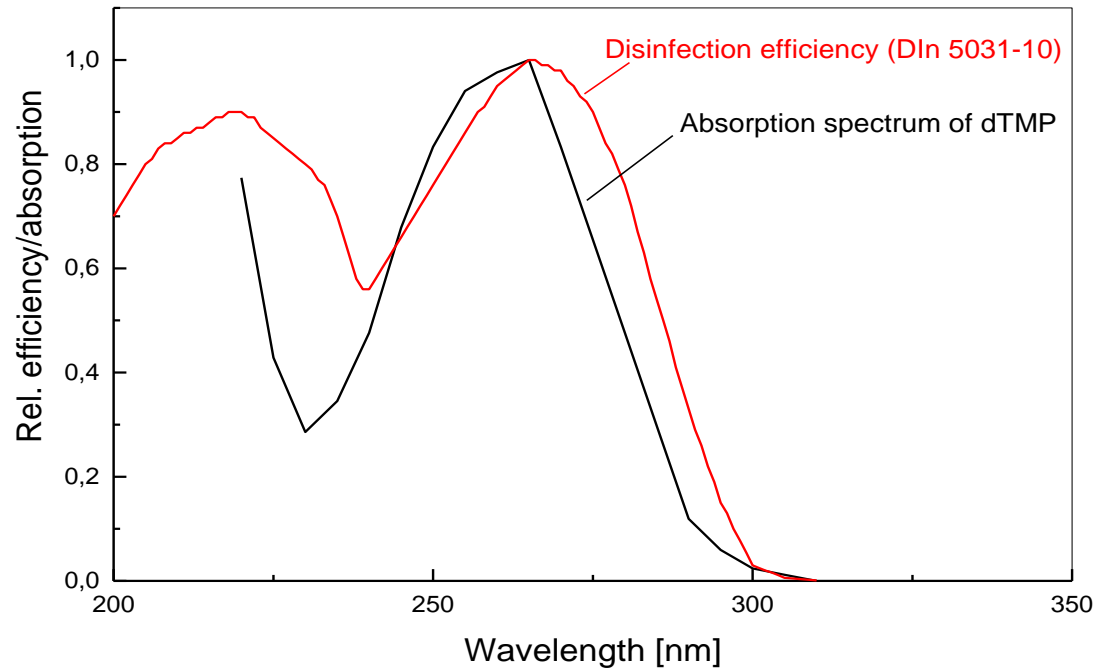


- „Solarchemie in Durchflussreaktoren“

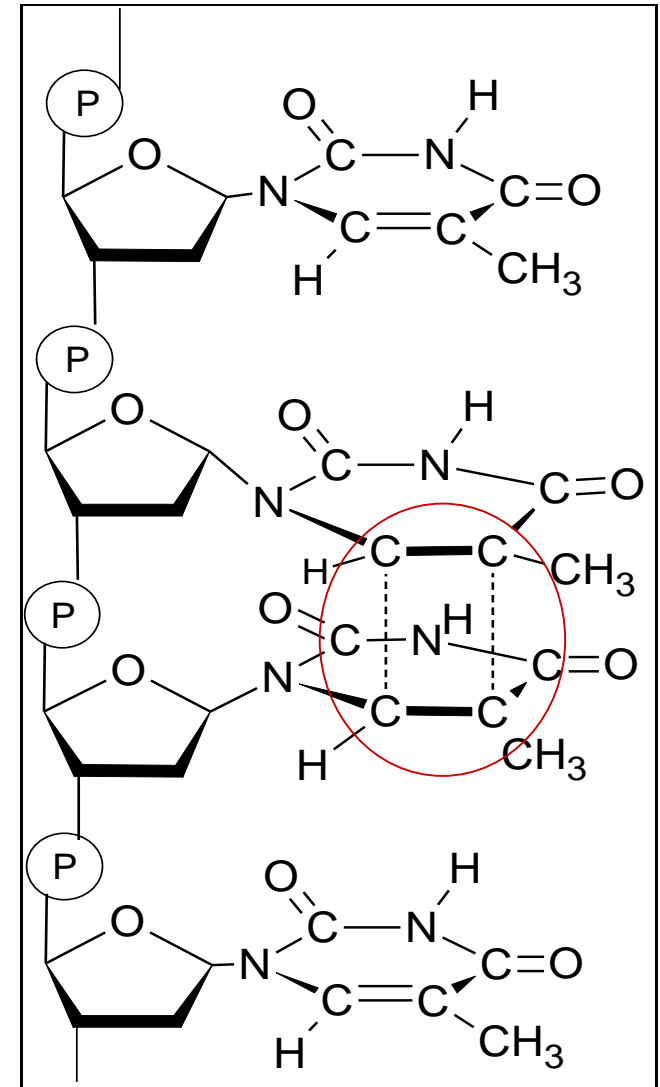


11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

UV-Strahlung – Wirkung auf biochemische Moleküle

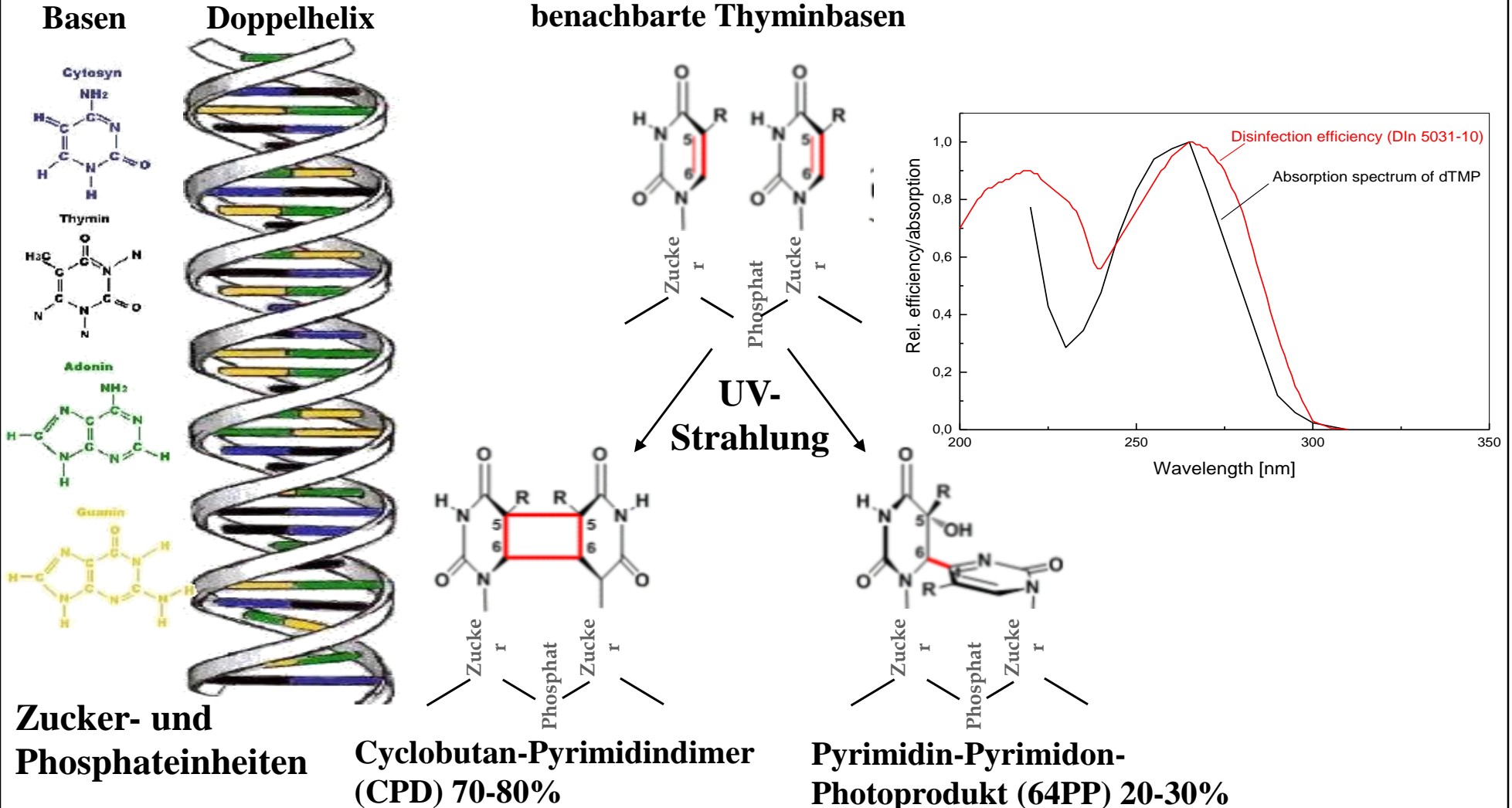


| <u>Nukleotid</u> | <u>Extinktionkoeffizient ϵ bei 260 nm</u> |
|------------------|---|
| dAMP | 15200 l $\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ |
| dTMP | 8400 l $\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ |
| dGMP | 12000 l $\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ |
| dCMP | 7100 l $\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ |



11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

UV-Strahlung – Wirkung auf biochemische Moleküle



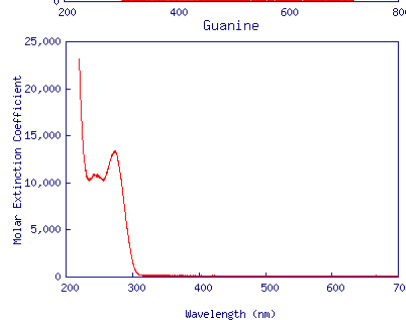
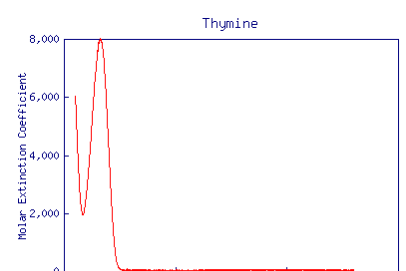
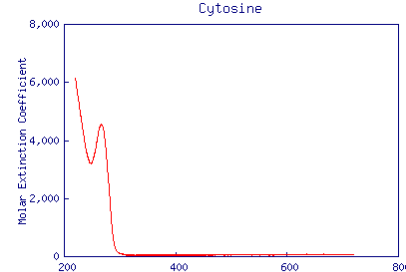
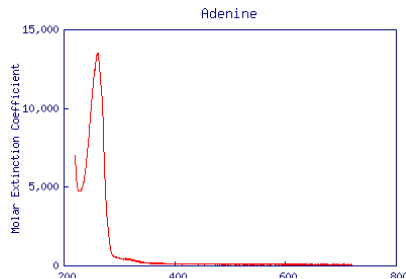
11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

UV-Strahlung – Wirkung auf biochemische Moleküle

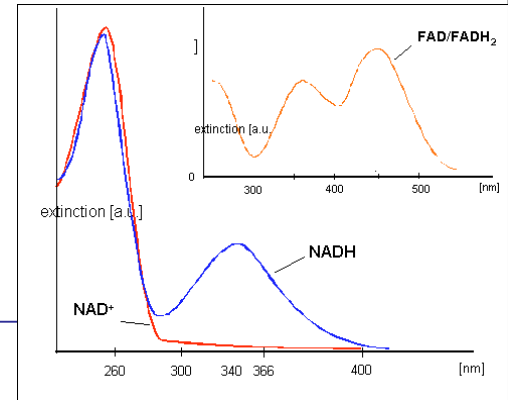
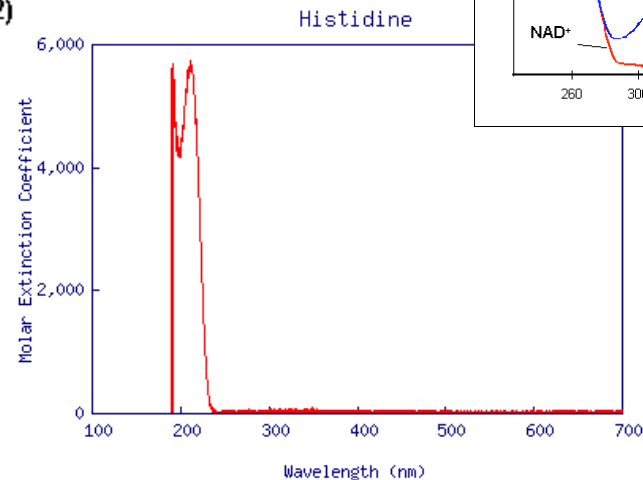
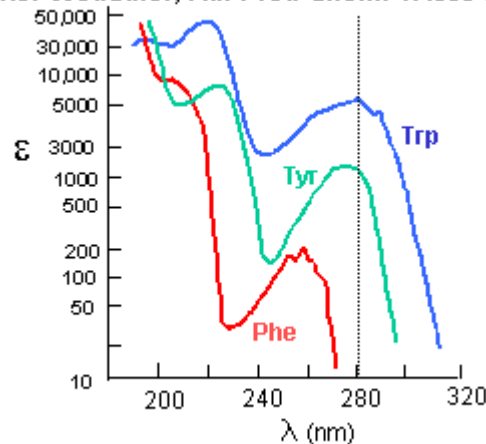
Nukleotide weisen starke Absorptionsbanden bei 265 nm (A, C, T, G) sowie bei 240 nm (G) auf

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 FADH₂



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



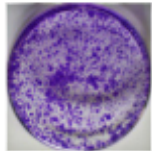
11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

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

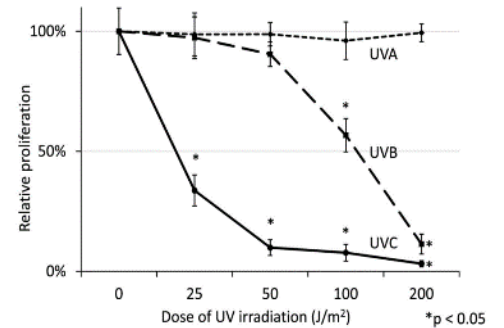
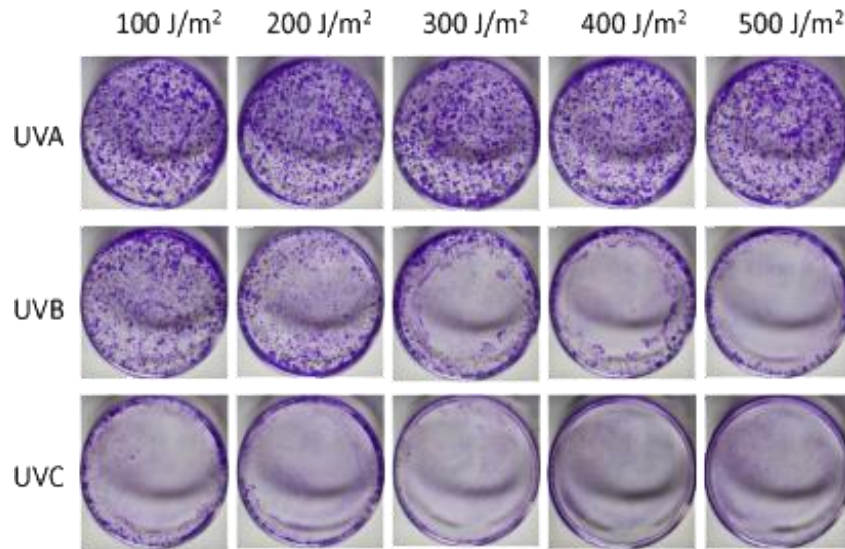


Ctrl

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 |

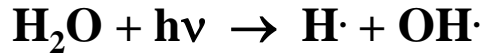
↓
increasing penetration

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

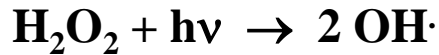
11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

Homogene Katalyse in wässriger Lösung

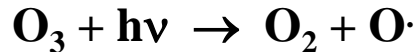
a) VUV + Wasser (via Bandlücke)



b) UV + Wasserstoffperoxid



c) UV + Ozon



d) UV/Vis + Feⁿ⁺ (Photo-Fenton-Reaktion)



Oxidationsmittel

Oxidationspotential

[V vs. NHE]

Fluor

3,03

Hydroxyl-Radikal

2,80

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

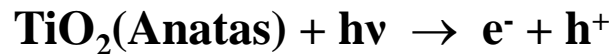
Heterogene Katalyse an Halbleiteroberflächen



11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

Photokatalytischer Abbau von Mikroschadstoffen: Mineralisierung

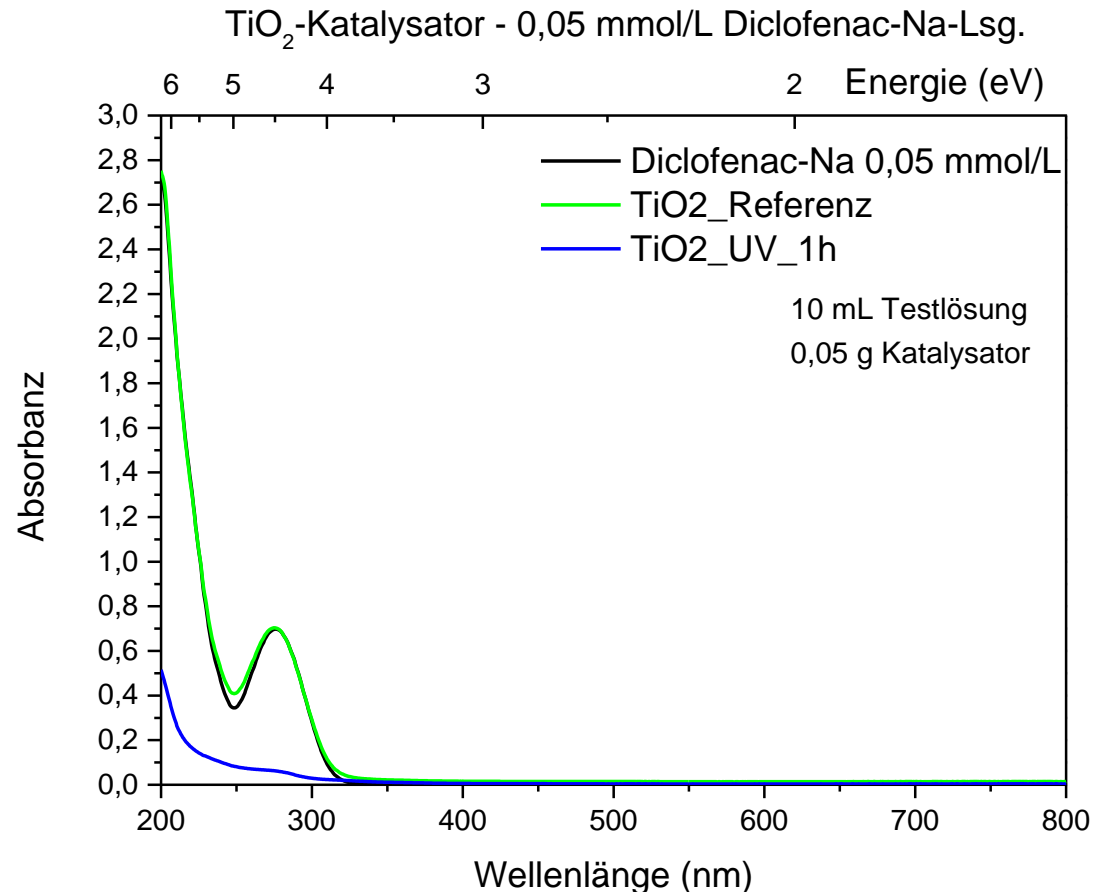
Etablierter Photokatalysator: TiO_2 (Anatas)



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

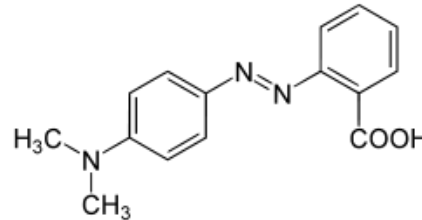
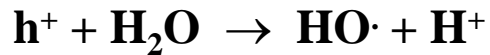
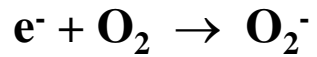
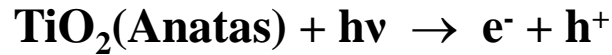
Weitere photochemisch degra-dierbare Mikroschadstoffe:

- Ibuprofen
- Paracetamol
- Sulfamethoxazol
- Tetracyclin
- Trimethoprim
-



11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

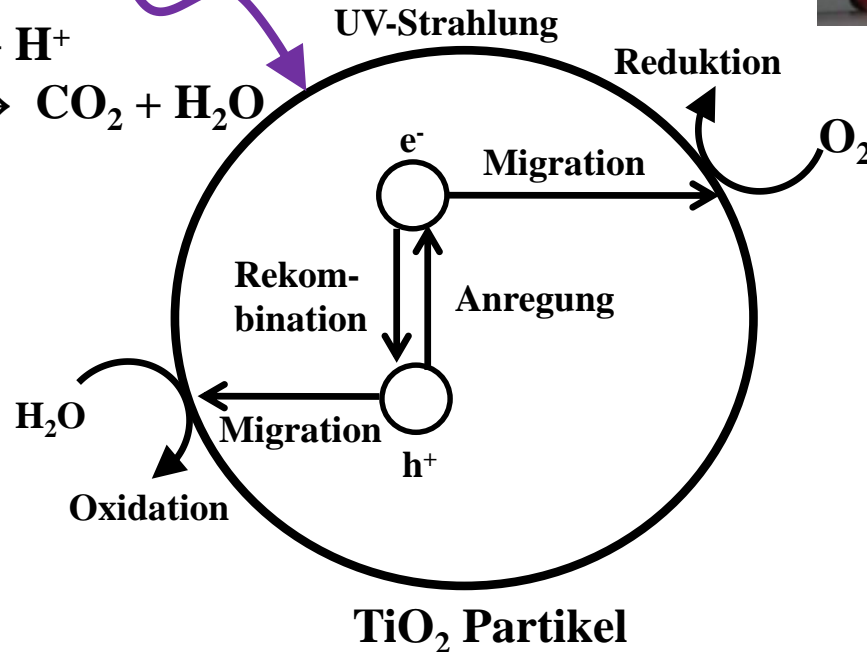
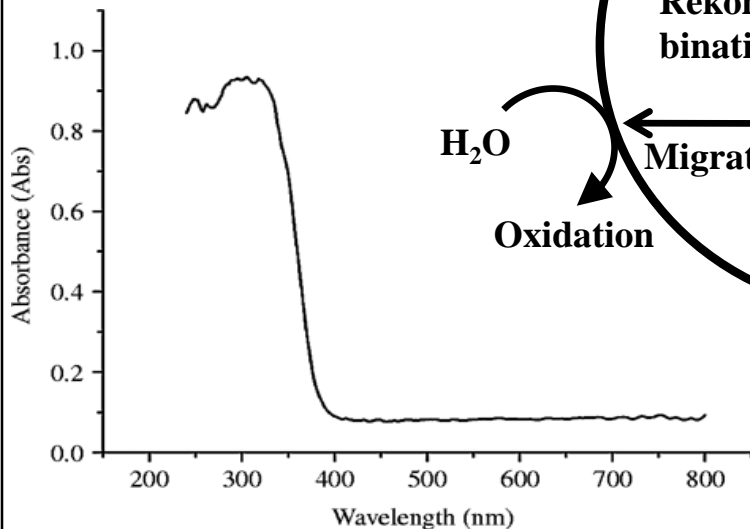
Photokatalytischer Abbau von Mikroschadstoffen



Start

Nach ca.
2 min

Nach ca.
6 min

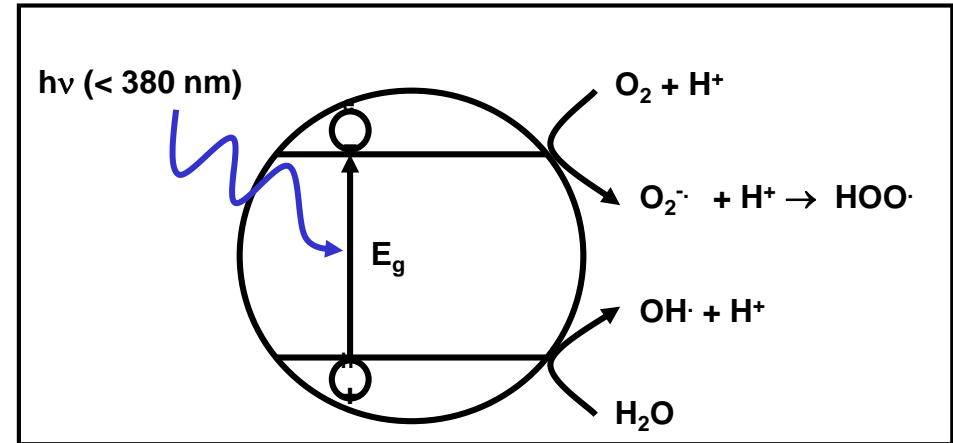


Quelle: Korean Journal of Chemical Engineering,
January 2008, Volume 25, Issue 1, pp 64-72

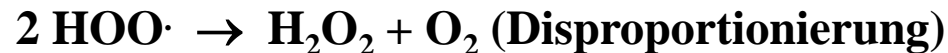
11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

Bildung von H_2O_2 in Wasser

auf TiO_2 (Anatas) Oberflächen
durch UV-Bestrahlung



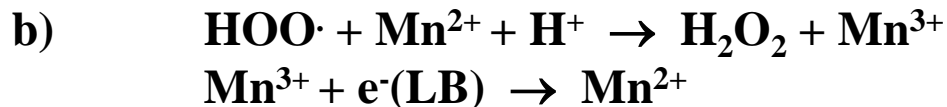
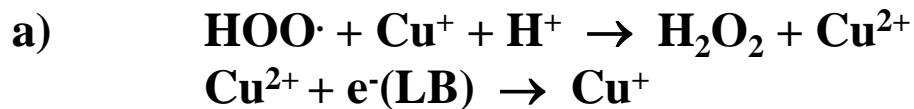
Zielreaktion:



Konkurrenzreaktion:



Strategien, um die Konversion von Hydroperoxyradikalen in H_2O_2 zu beschleunigen, sind



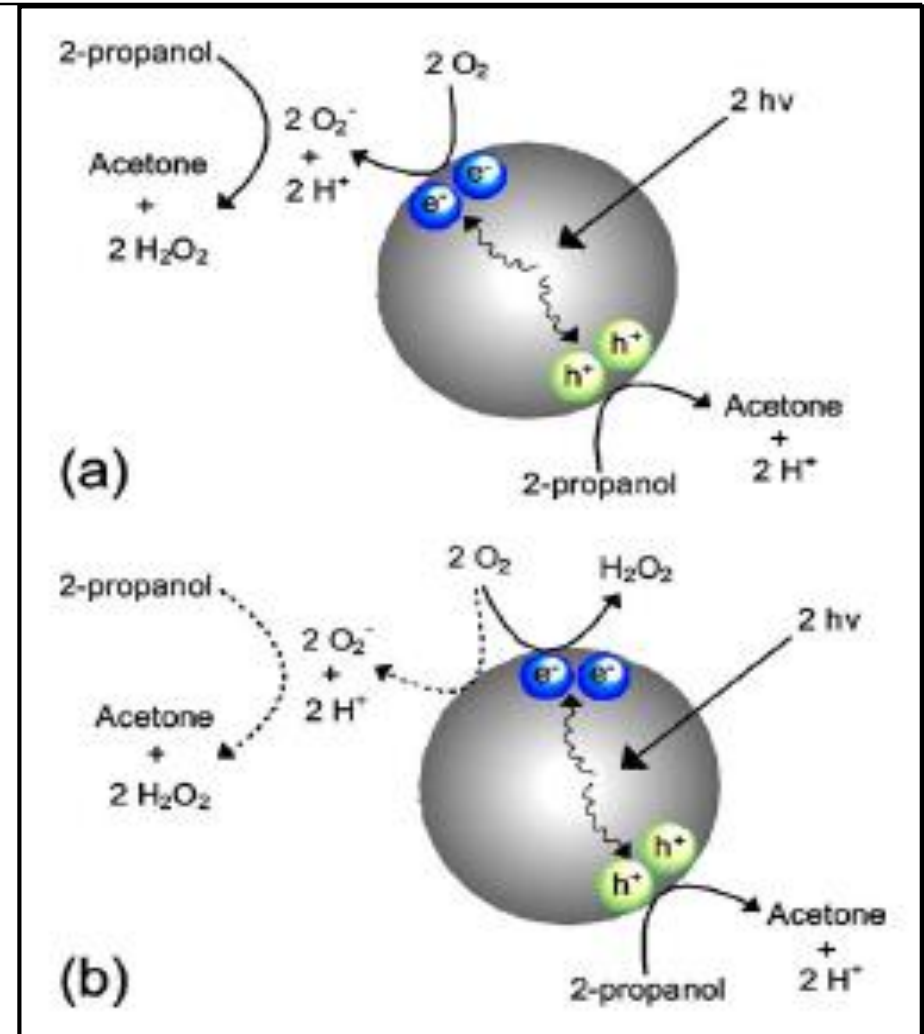
c) Inkorporation von $\ddot{\text{U}}$ M-Ionen, z.B. Fe^{3+} , in TiO_2 um Löcher einzufangen

11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

Bildung von H_2O_2 auf TiO_2 Oberflächen

Einfluss des TiO_2 Polymorphismus

- a) **Rutil**
Hauptprodukt: Superoxidationen
- b) **Anatas**
Hauptprodukt: H_2O_2



11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

Photokatalytischer Abbau von Mikroschadstoffen über Bildung von OH-Radikalen

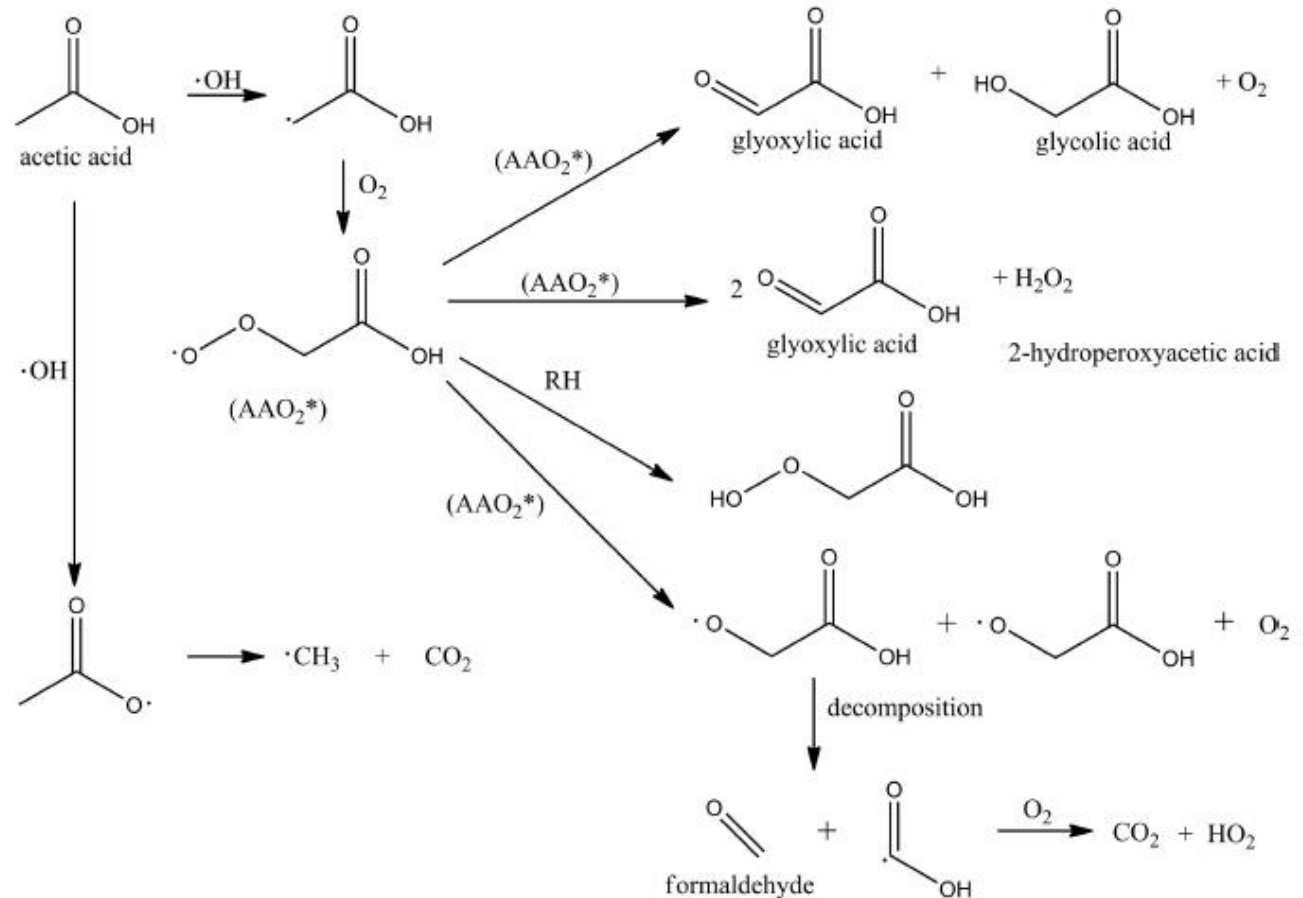
- $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{OH}$ Quantenausbeute = 1
- $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$ $v = 1,66 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$
- $\cdot\text{O}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O}$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

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

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



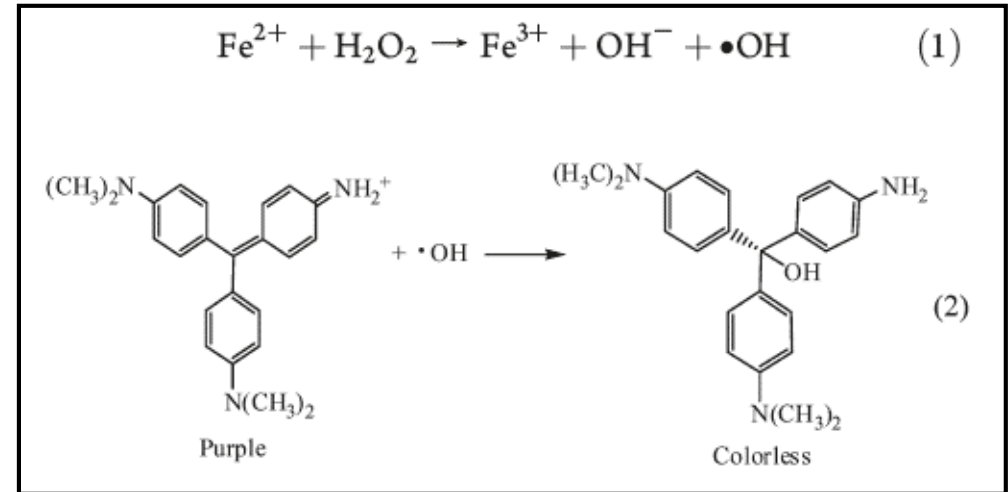
Scheme 1. Oxidation of acetic acid by OH radical (Leitner and Dore, 1997).

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



- NaN_3 wirkt als Quencher für Hydroxylradikale, so dass MV vor einem elektrophilen Angriff geschützt wird
- $2 \text{Na}^+ + 2 \text{N}_3^- + 2 \bullet\text{OH} \rightarrow 2 \text{Na}^+ + 2 \text{OH}^- + 3 \text{N}_2 \uparrow$ UV-VUV Degradation

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

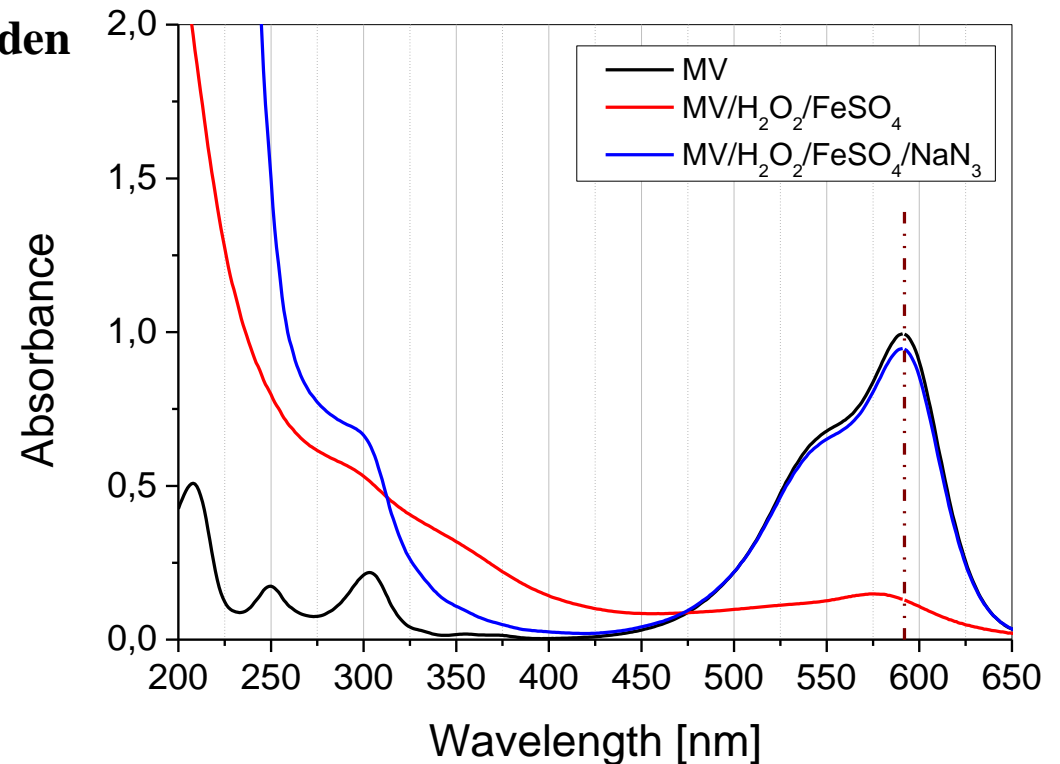
11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

Abbau von Methylviolett (MV)

Gibt man Fe^{2+} zu einer MV/ H_2O_2 Lösung, so wird die Fenton Reaktion initiiert, wodurch Hydroxylradikale entstehen, welche MV elektrophil angreifen

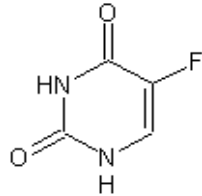
Durch Zugabe von NaN_3 wird die Abbau-Reaktion von MV durch $\cdot\text{OH}$ unterbunden

→ Azid ist auch ein “Quencher”!

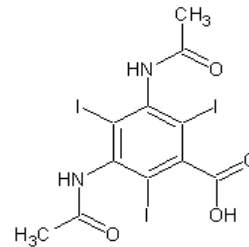


11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

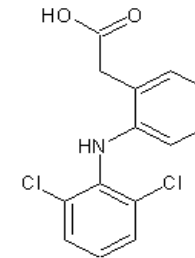
Einige kritische Pharmazeutika



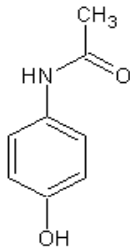
5-Fluorouracil – Zytostatikum



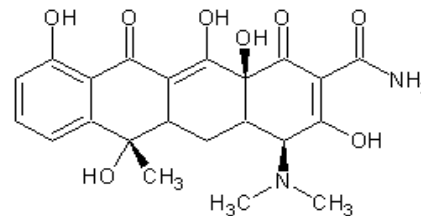
Natriumamidotrizoat – Röntgenkontrastmittel



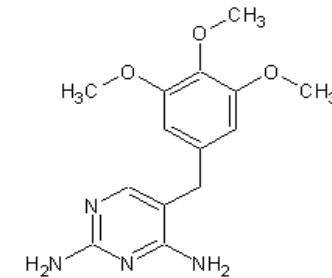
Diclofenac – Analgetikum



Paracetamol – Analgetikum



Tetracyclin – Antibiotikum



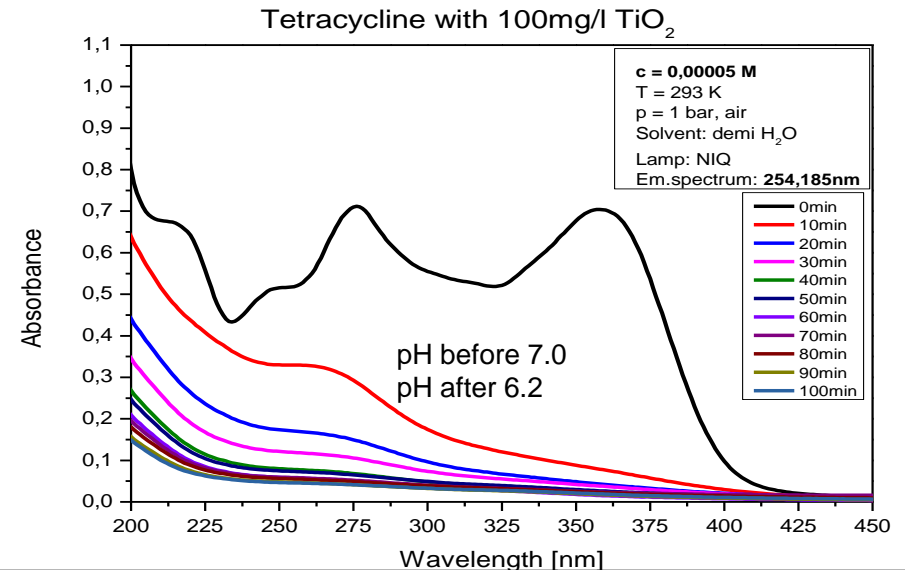
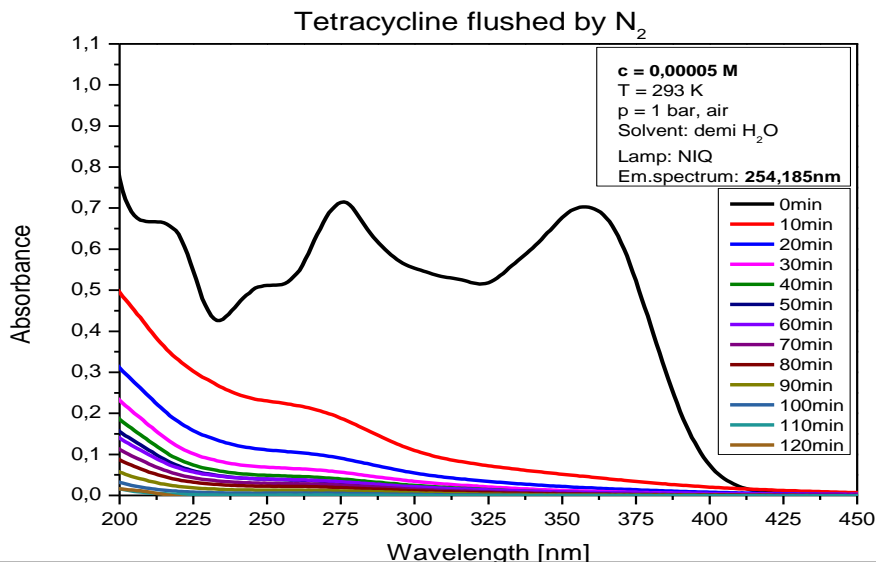
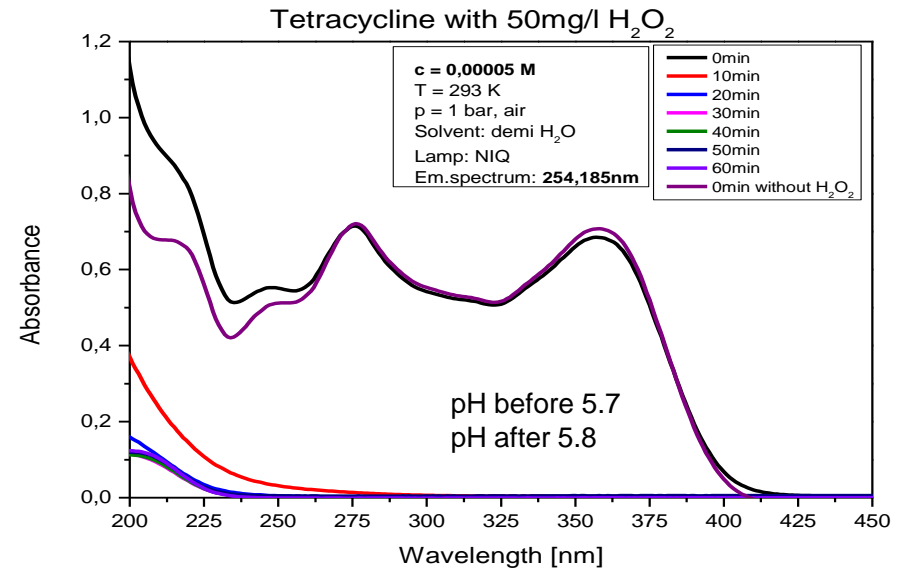
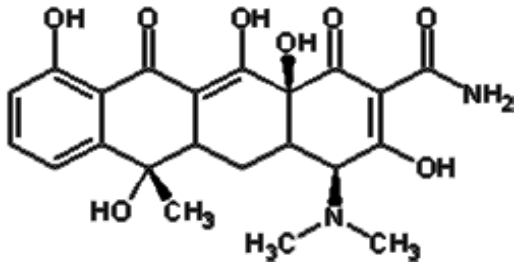
Trimethoprim – Antibiotikum

| 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**

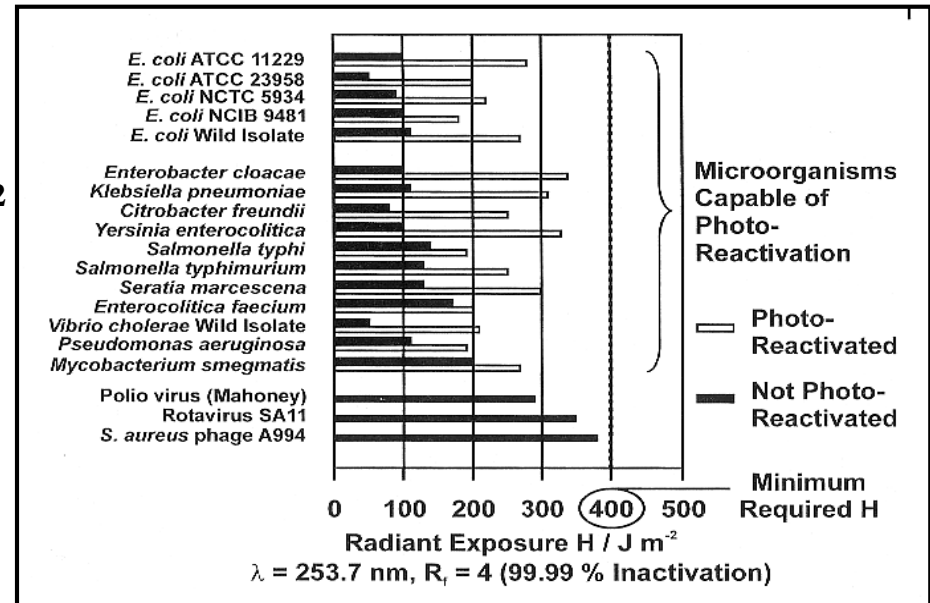
Abwasser

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

11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

Standards und Regularien

- NSF/ANSI Standard 55 (USA)
 - Klasse A (Sicherheitsstufe): 40 mWs/cm²
 - Klasse B (Suppl.): 16 mWs/cm²
- DVGW (BRD)
 - 400 J/m² (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

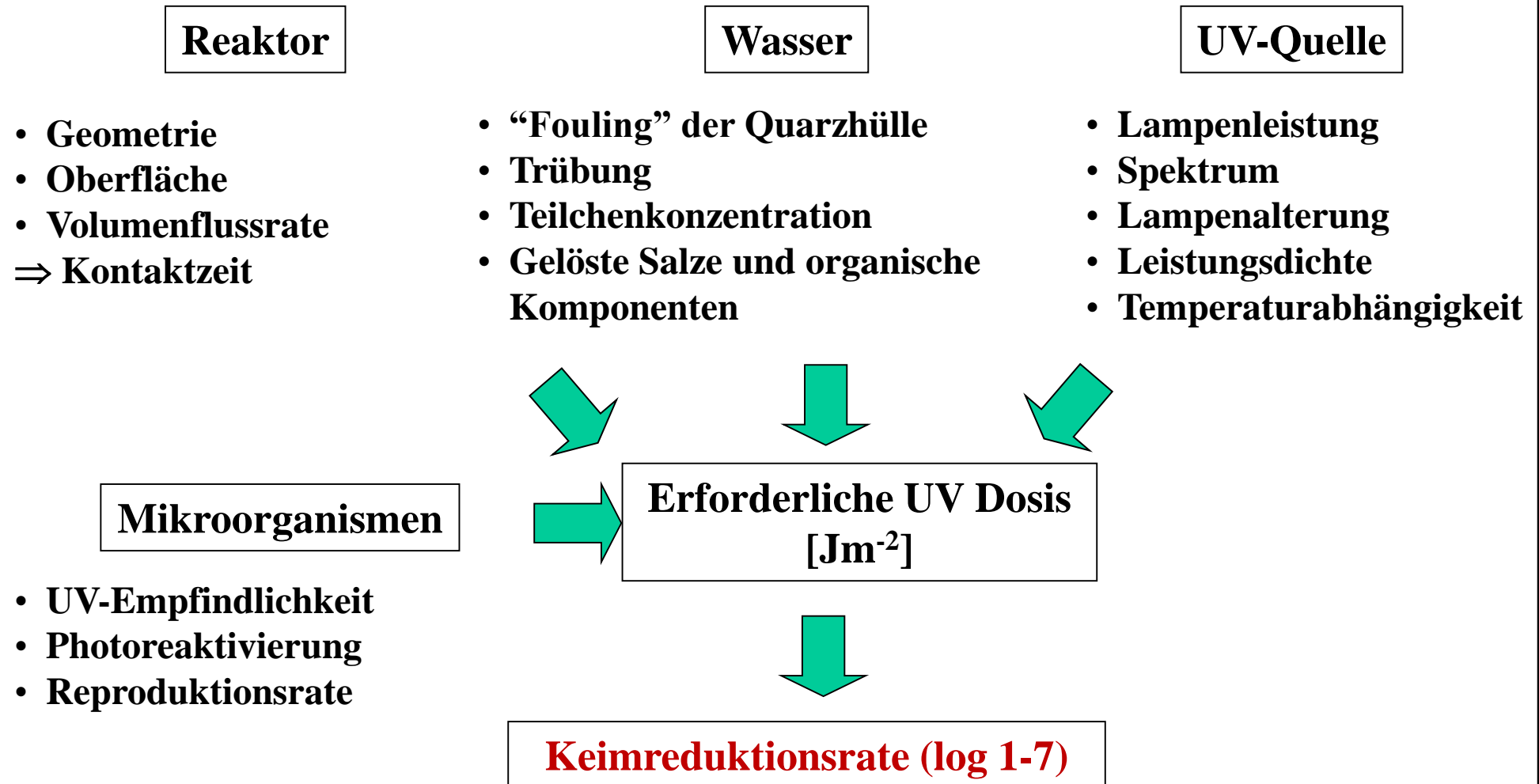
Hoch

**Strahlungs-
resistenz**

Zunahme

11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

Übersicht der Einflussfaktoren auf die Desinfektionseffizienz



11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

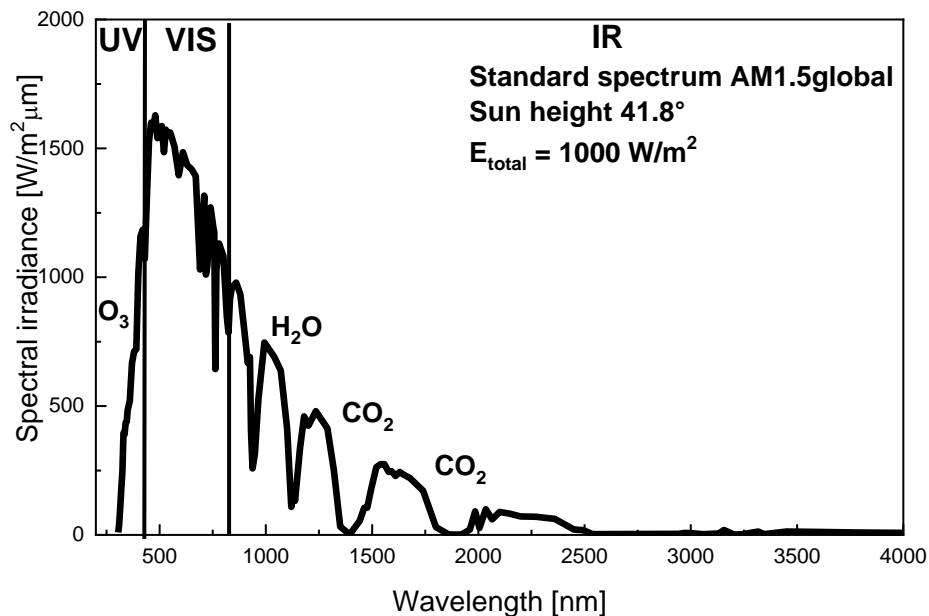
UV-Strahlungsquellen

| | |
|---|---|
| Sonne | > 300 nm |
| Hg-Dampflampen | |
| • Niederdruck | 185, 254 nm |
| • Amalgam | 185, 254 nm |
| • Mitteldruck | 200 – 400 nm |
| Xe/(Hg)-Entladungslampen | 230 – 800 nm |
| D₂-Entladungslampen | 110 – 400 nm |
| Excimer-Laser | |
| • ArF* | 193 nm |
| Excimerlampen (Dielektrisch behinderte Entladung: DBE) | |
| • Xe ₂ * | 172 nm (+ Leuchtstoff: Fluoreszente DBE) |
| • KrCl* | 222 nm |
| • XeBr* | 282 nm |
| • XeCl* | 308 nm |
| (Al,Ga)N LEDs | 205 – 365 nm (+ Leuchtstoff: phosphor converted LEDs) |
| (Al,Ga)N Laserdioden | 205 – 365 nm |
| Röntgen- oder Kathodenstrahlen + Leuchtstoff | 200 – 400 nm |

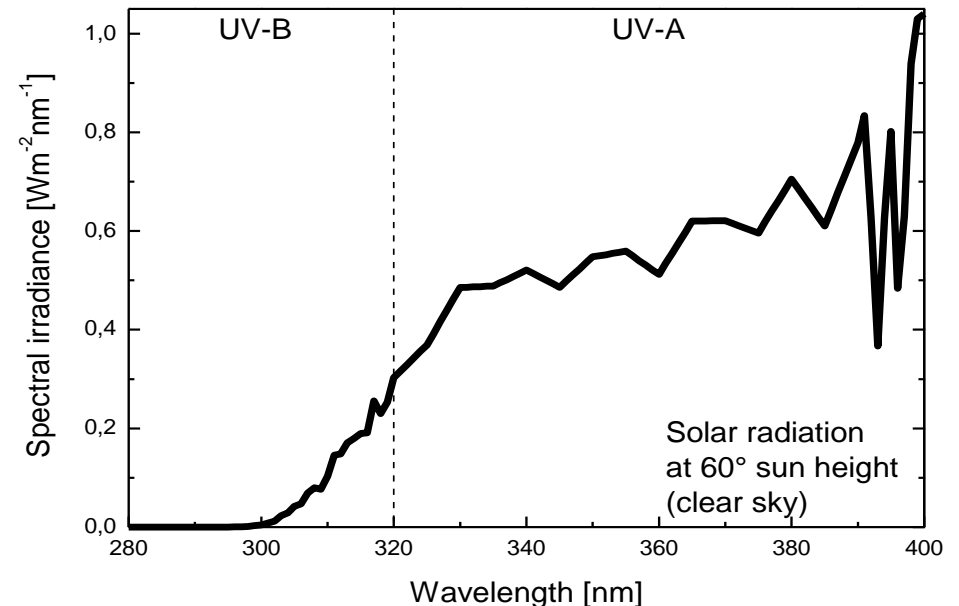
11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

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

Solares Spektrum (AM 1.5)



Solares UV-Spektrum



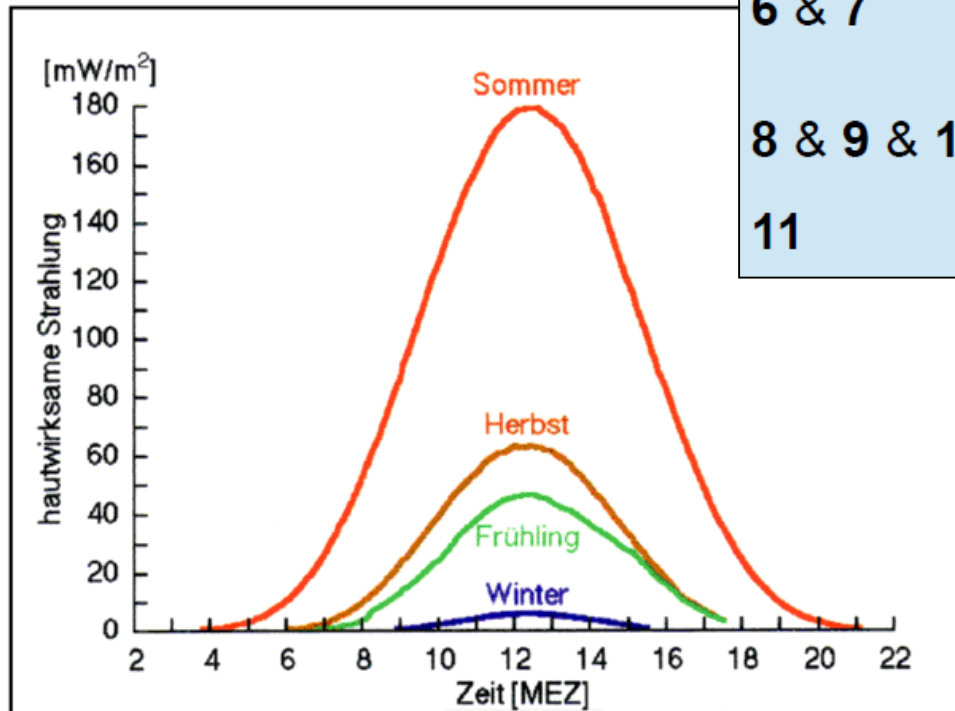
UV Bestrahlungsstärke $\sim 30 \text{ W/m}^2$

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

11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

Solarstrahlung (Solarkonstante ~ 1000 W/m², ~ 3% UV, < 0,1% UV-B)

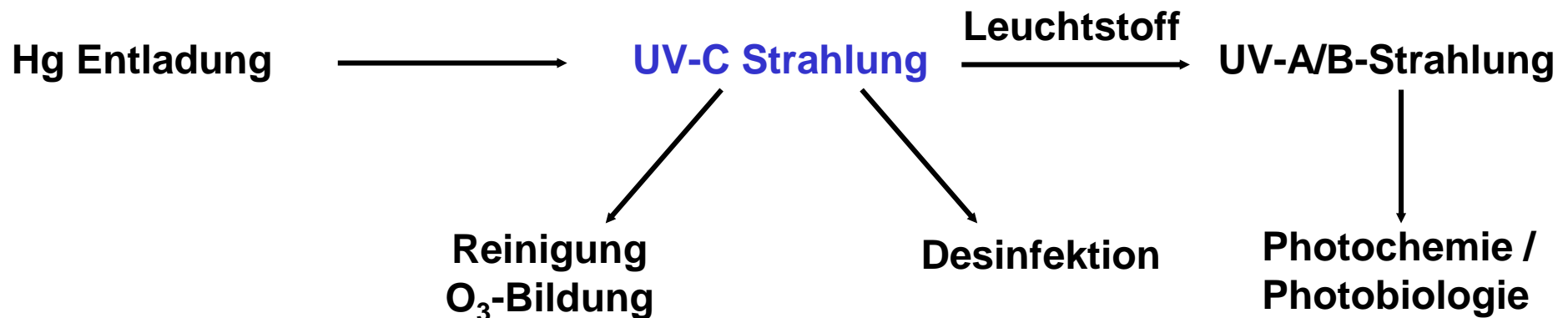
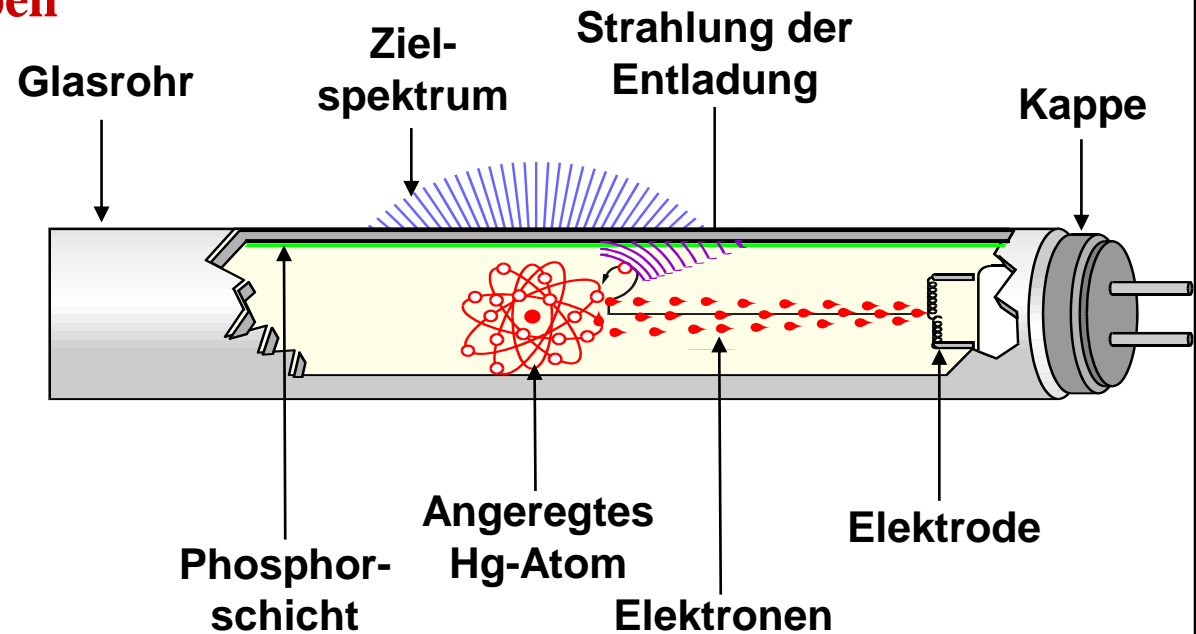
Jahreszeitlicher Verlauf



| UV-Index | Bestrahlungsstärke [W/m ²] | 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

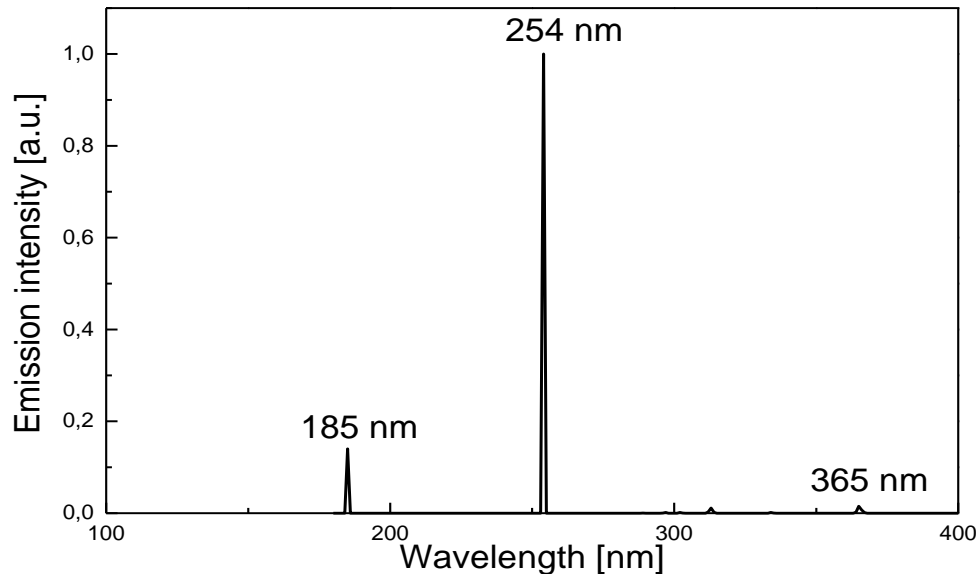
Hg-Niederdruckentladungslampen



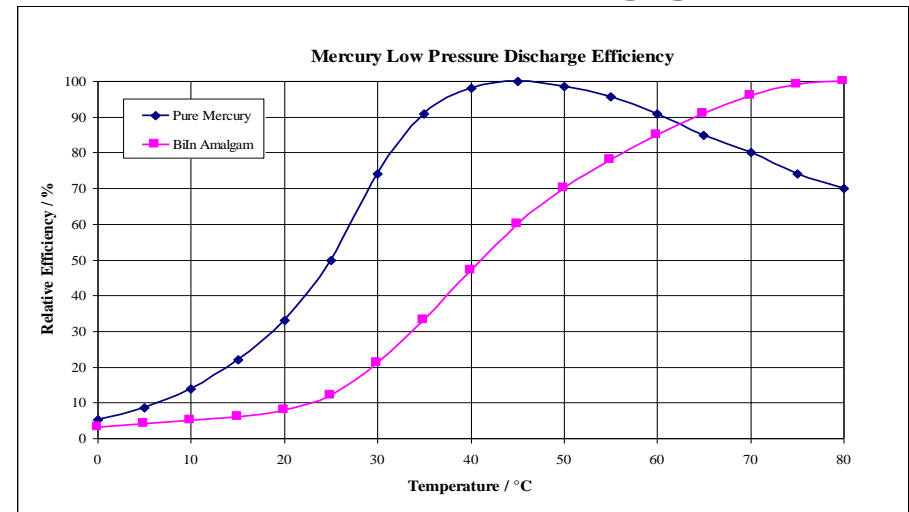
11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

Hg-Niederdruckentladungslampen

Lampenspektrum



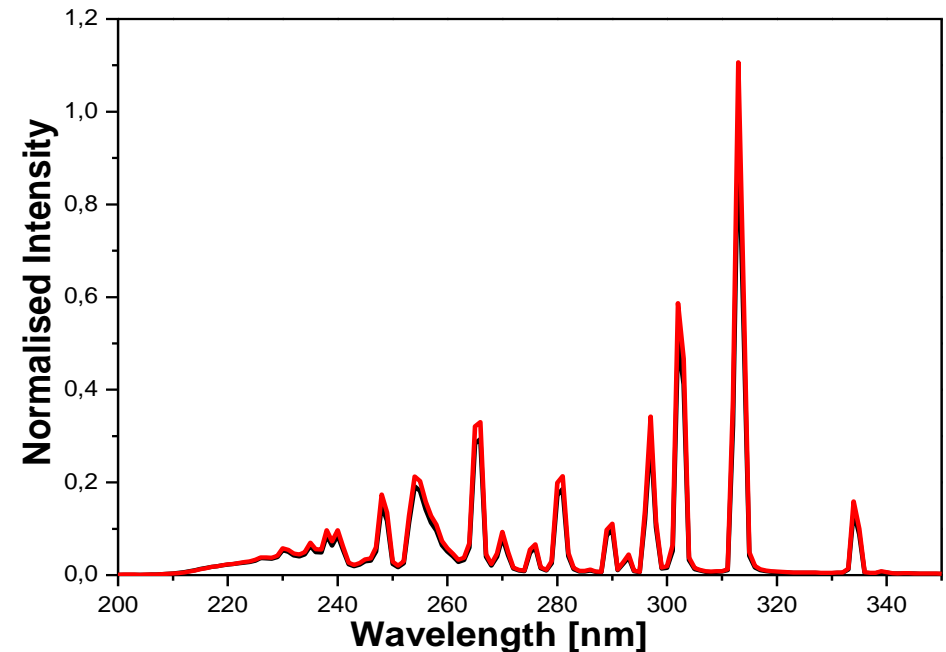
Temperaturabhängigkeit



- **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

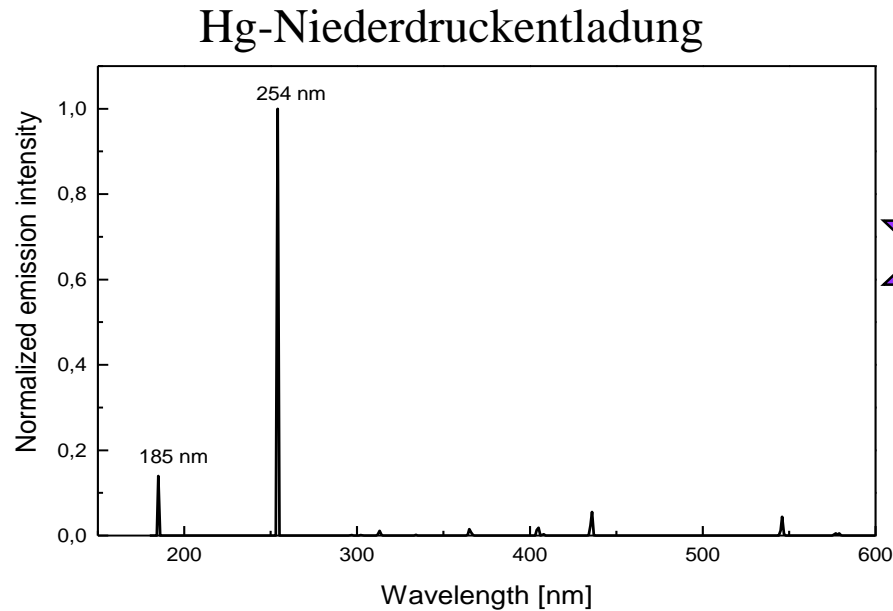


| | Niederdruck-Hg | Amalgam | Mitteldruck-Hg |
|---------------------|----------------|-------------|----------------|
| Wellenlängenbereich | 254 nm | 254 nm | 200 - 280 nm |
| Leistungsaufnahme | 4...100 W | 100...300 W | 1...17 kW |
| Effizienz | < 40% | 30...35% | 10...15% |
| GAC Faktor | 85% |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

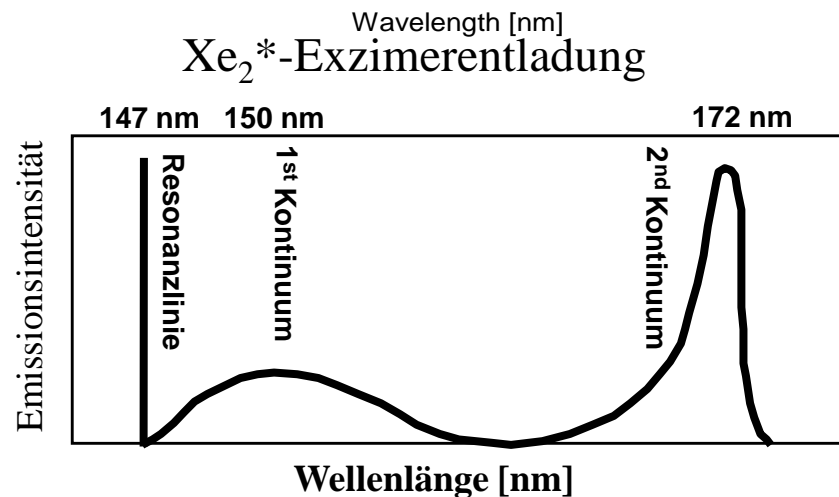
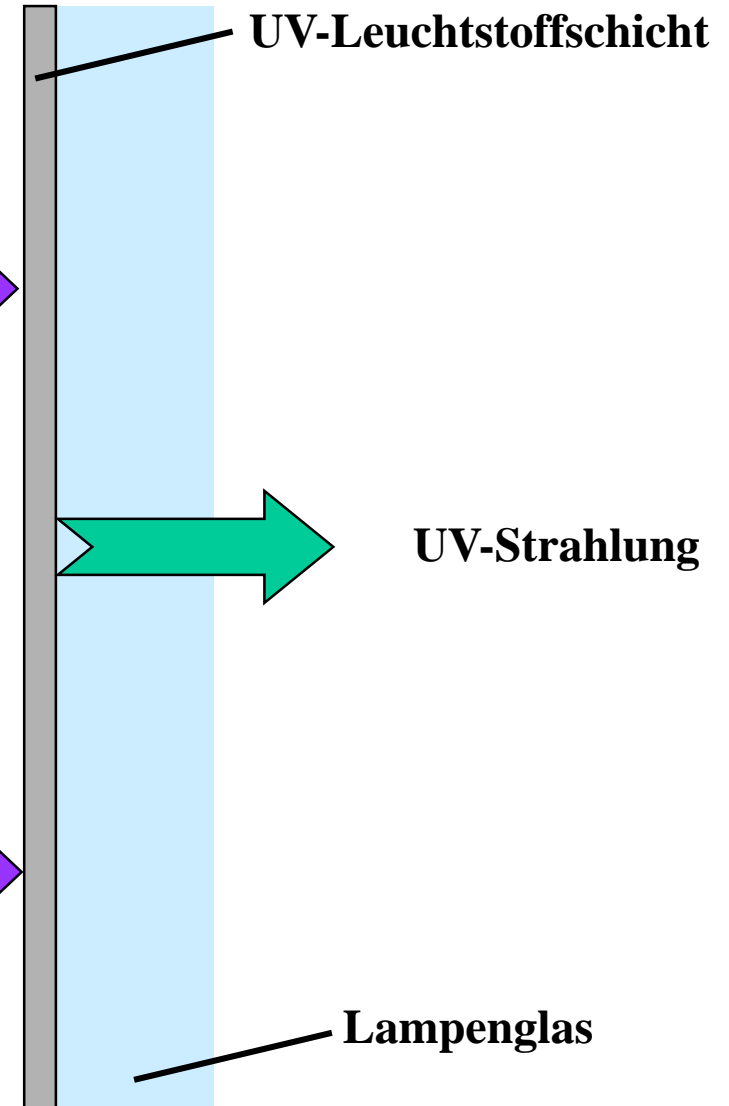
⇒ Auswahl abhängig von Anwendung und Betriebskosten

11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

UV-Fluoreszenzlampen



185 nm
254 nm



150 nm
172 nm



11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

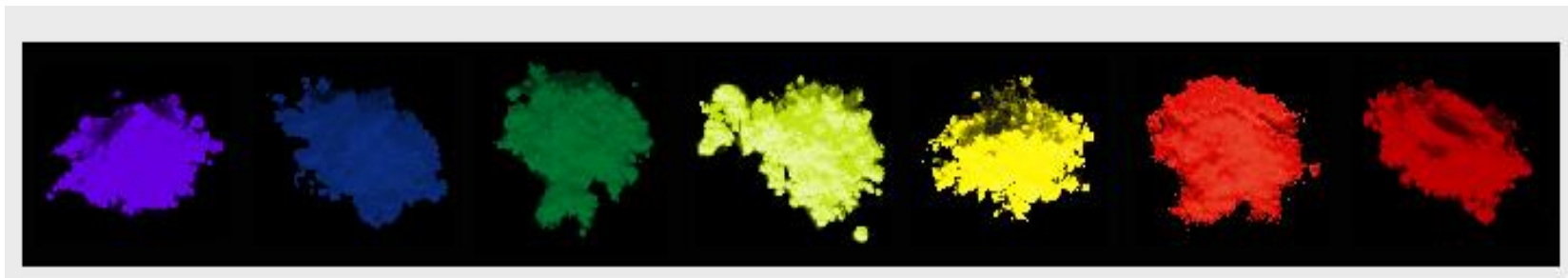
Definiton Leuchtstoff (Leuchtpigment, Luminophor, engl.: Phosphor)

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



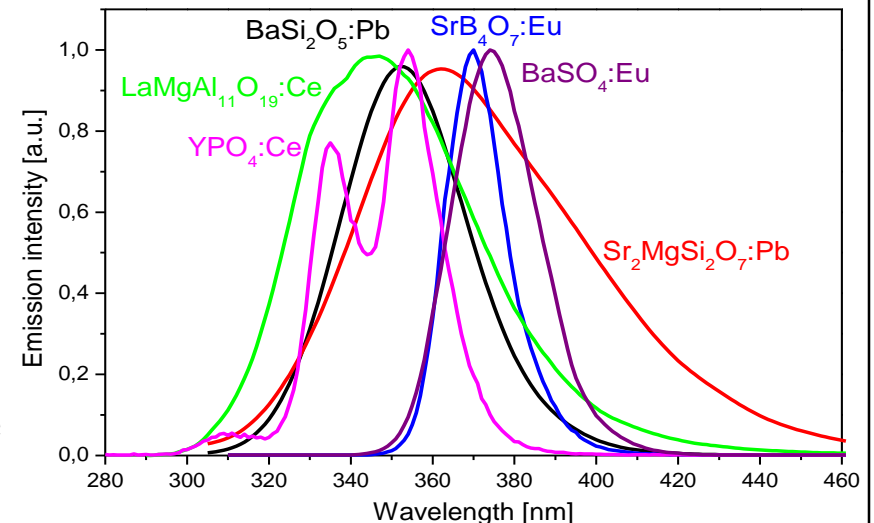
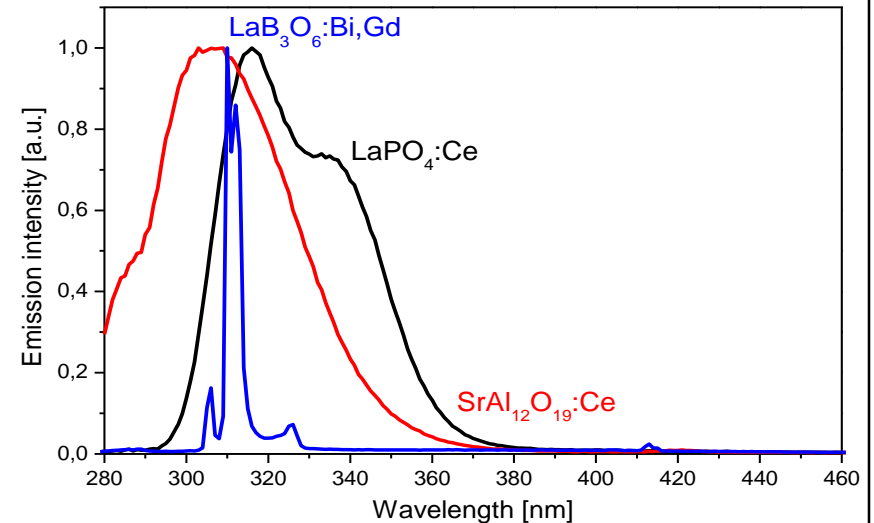
11. Photochem. Methoden der Wasseraufbereitung

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 |

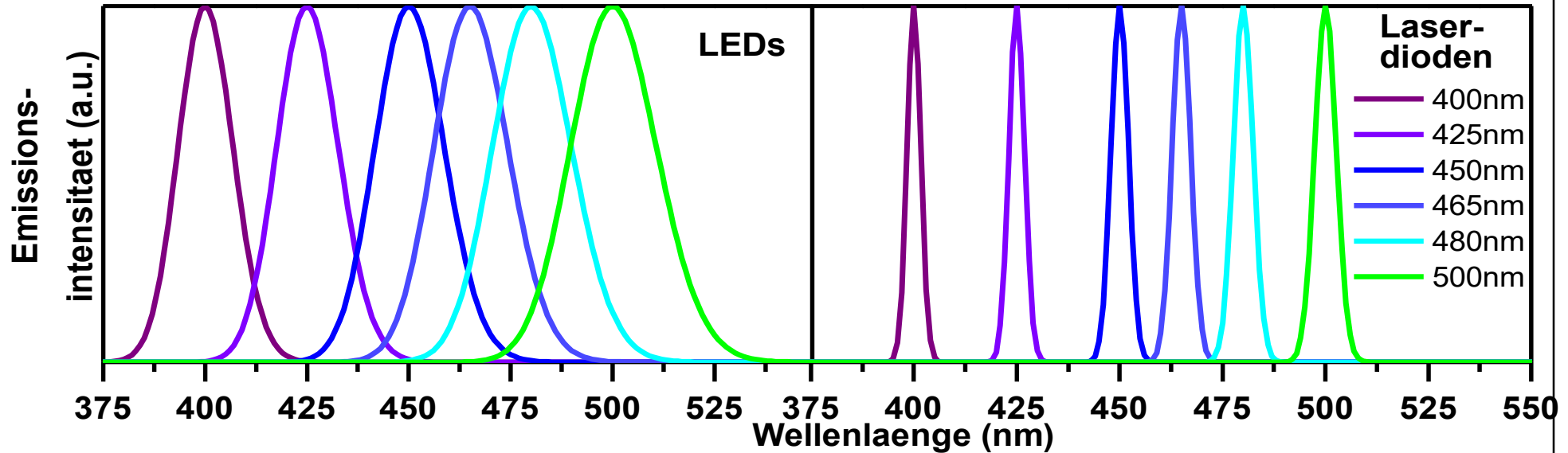
Wirtsgitter.: Borate, Aluminate, Phosphate, Silikate

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



12. Neue Strahlungsquellen

LEDs und Laserdioden



„LED Plattform“:

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

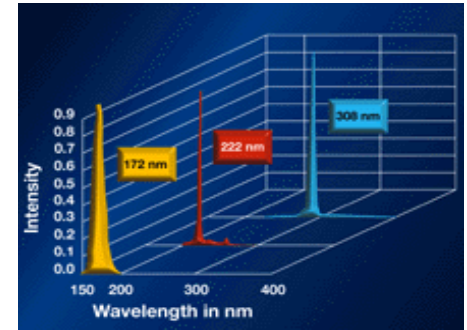
„Laserdioden Plattform“:

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

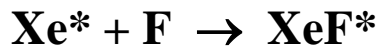
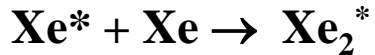
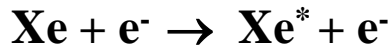
12. Neue Strahlungsquellen

Excimere sind Moleküle, die nur im angeregten Zustand stabil sind

Excimerstrahler sind leistungsstarke UV-Quellen,
z.B. mit reinem Xenon



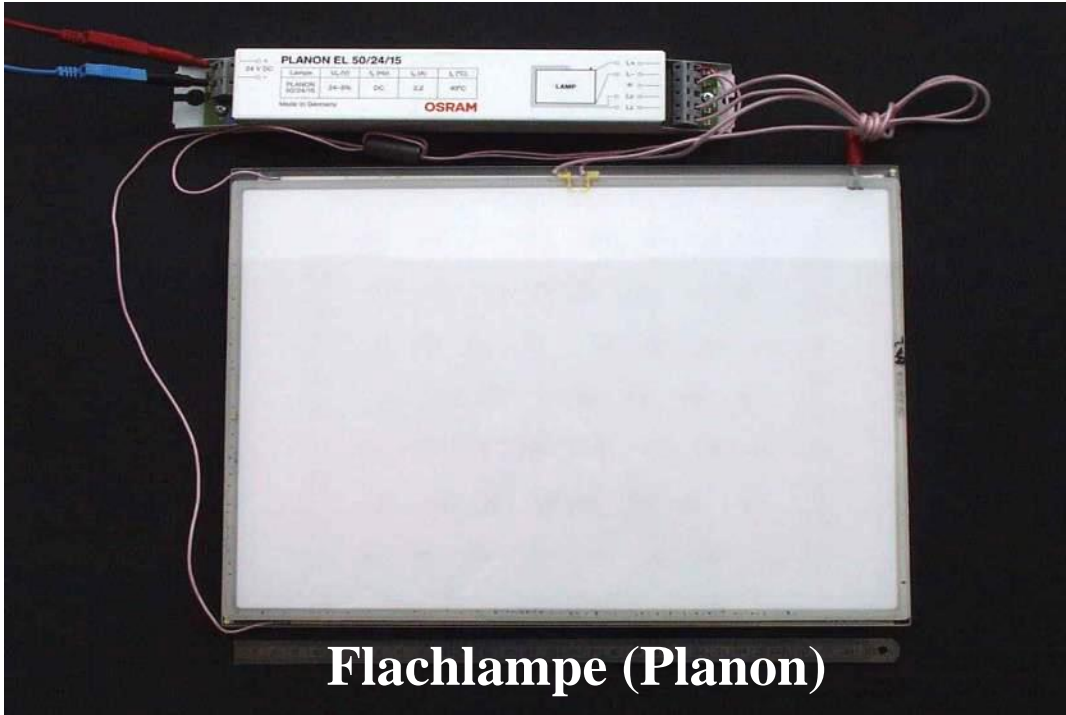
Effizienz mit einem Sinustreiber (50 kHz)



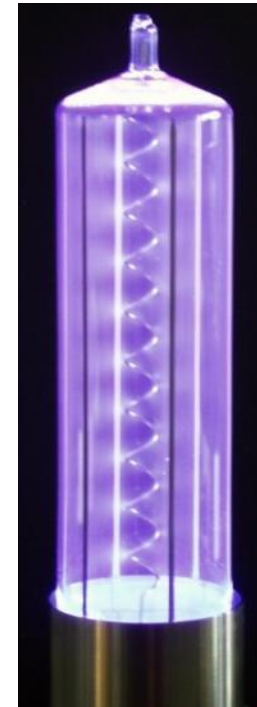
| | F | Cl | Br | I | Reines Edelgas |
|----|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------------------------|
| Ar | > 10 % 193 nm | ca. 5 % 175 nm | < 0.1 % 161 nm | | Ar* ₂ : ~10% 126 nm |
| Kr | > 10 % 248 nm | 18 % 222 nm | ca. 5 % 207 nm | <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

12. Neue Strahlungsquellen

Excimerentladungslampen – Einige Ausführungsformen



Flachlampe (Planon)



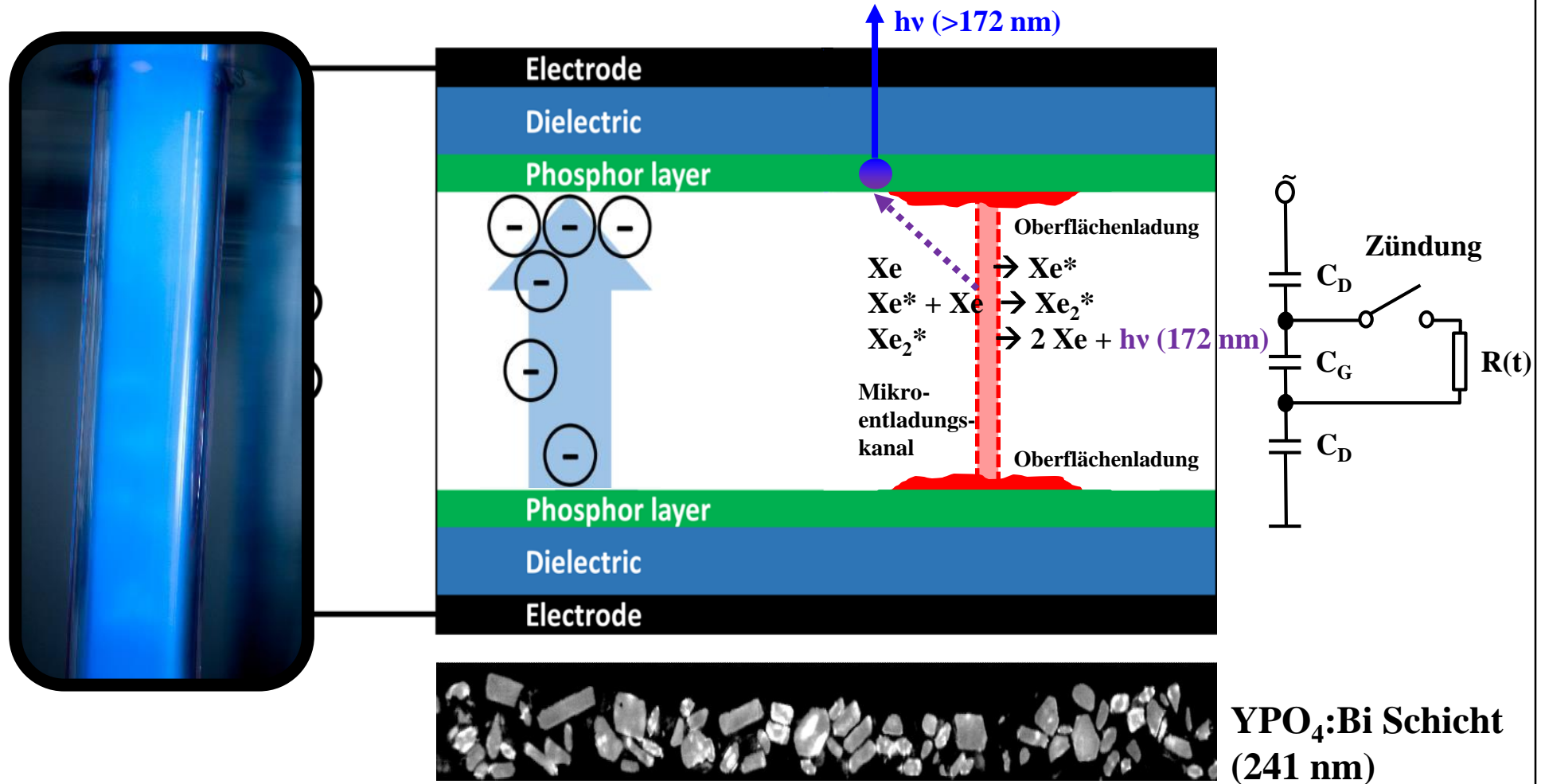
Zentraldrahtlampe



Röhre

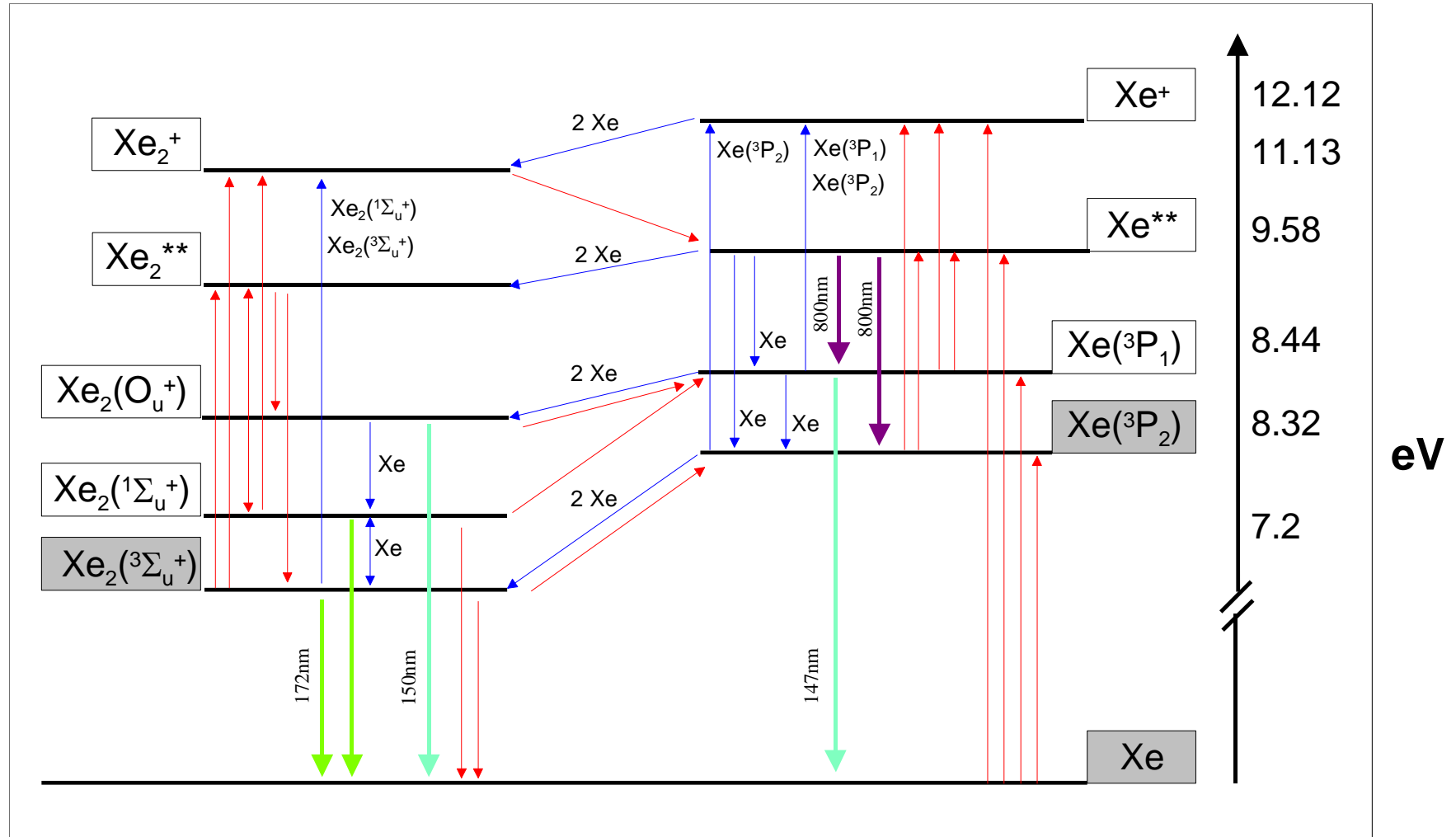
12. Neue Strahlungsquellen

Excimerentladungslampen – Funktionsprinzip



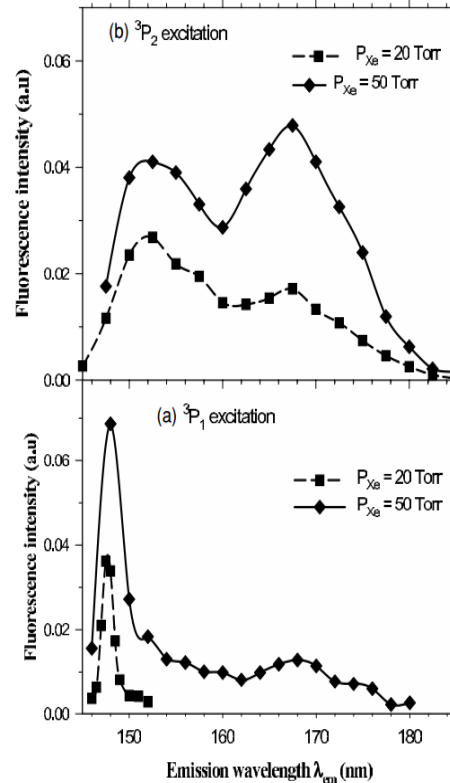
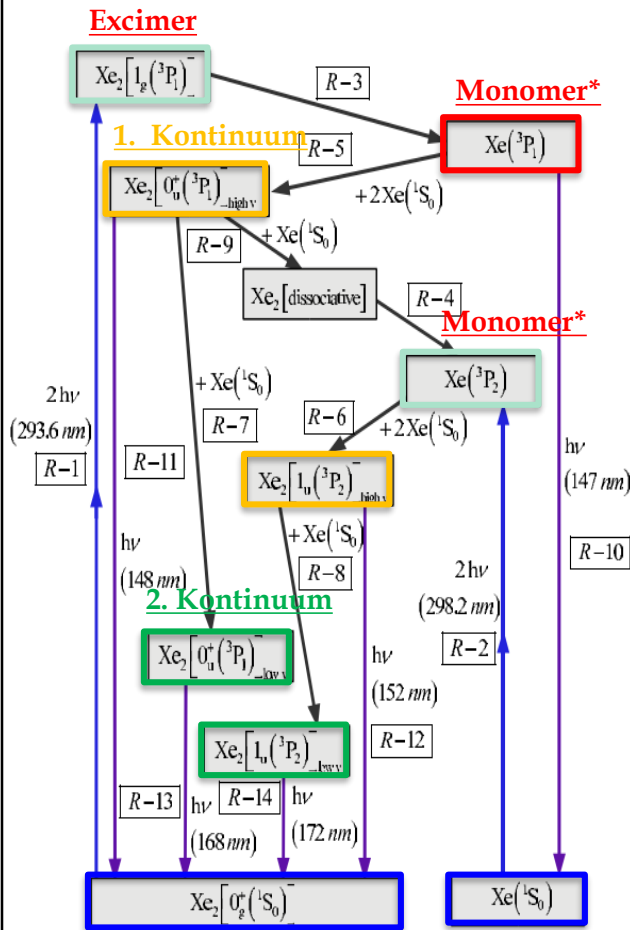
12. Neue Strahlungsquellen

Excimerentladungslampen: Xe-Entladung



12. Neue Strahlungsquellen

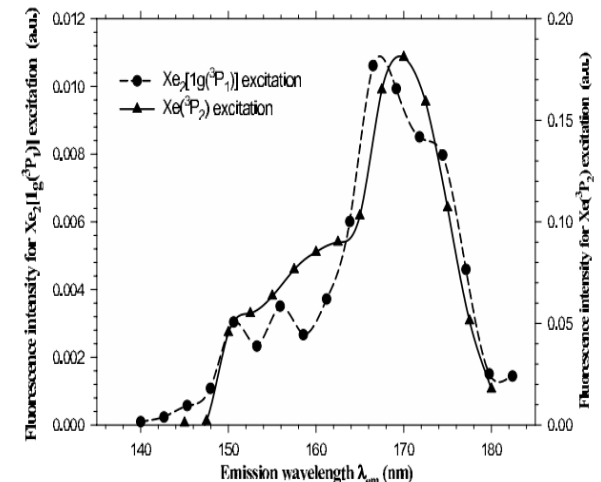
Excimerentladungslampen – Xe-Druckabhängigkeit



$\text{Xe}_2[1g(^3P_1)] // \text{Xe}(^3P_2)$ 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 |
| Wirtsgitter | | | | |
| (Fluoride) | Phosphate | Borate | Silikate | Aluminate (Granate) |
| Aktivatoren | | | | |
| Nd ³⁺ | Sc ³⁺ , Tl ⁺ , Pb ²⁺ , Pr ³⁺ , Bi ³⁺ | Gd ³⁺ , Bi ³⁺ , Pr ³⁺ , Ce ³⁺ | Tm ³⁺ , Pb ²⁺ , Ce ³⁺ , Eu ²⁺ | |

12. Neue Strahlungsquellen

UV Leuchtstoffe für Excimerlampen – Keimtötungseffizienz

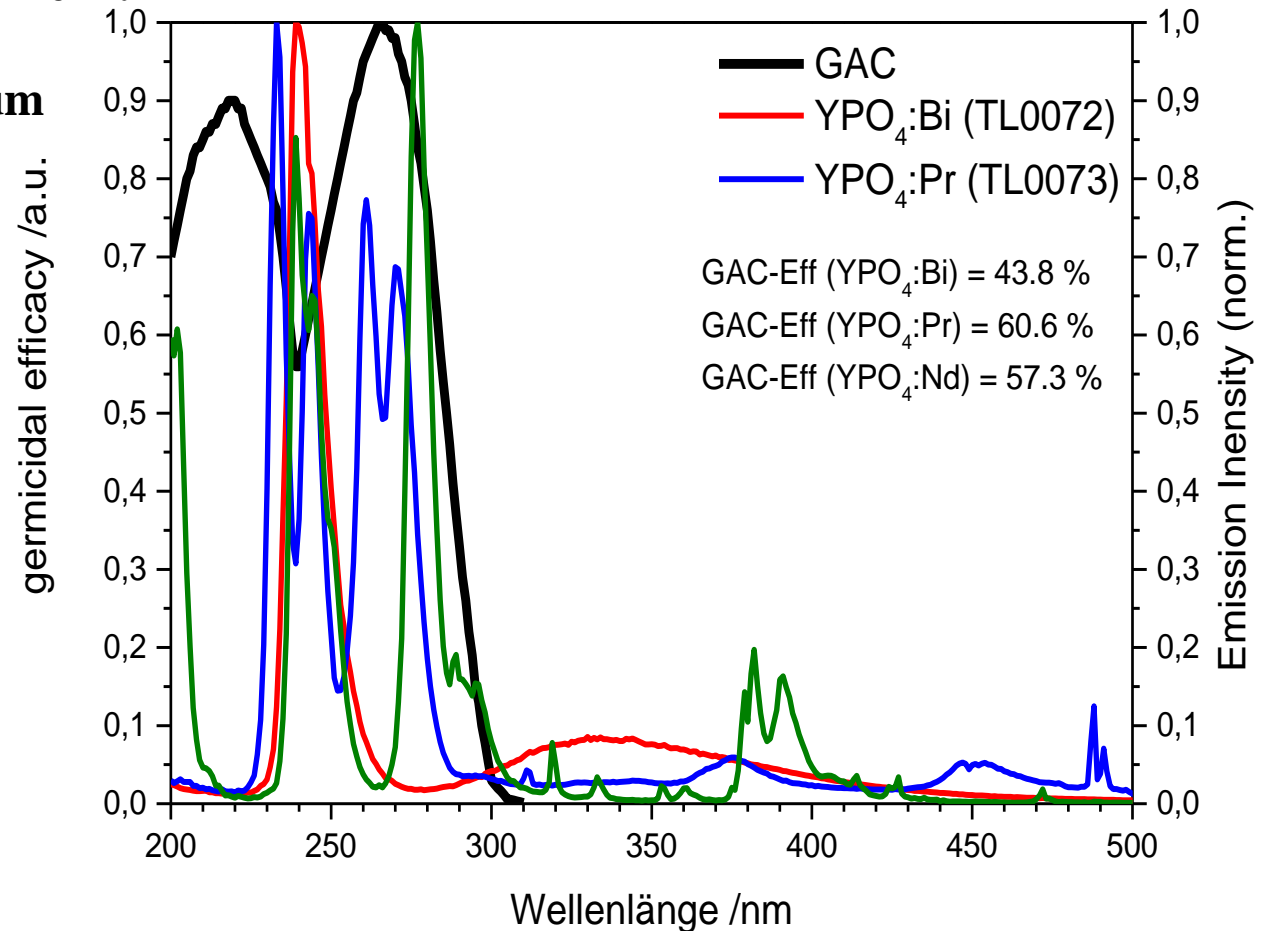
Berechnung der Keimtötungseffizienz:

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

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

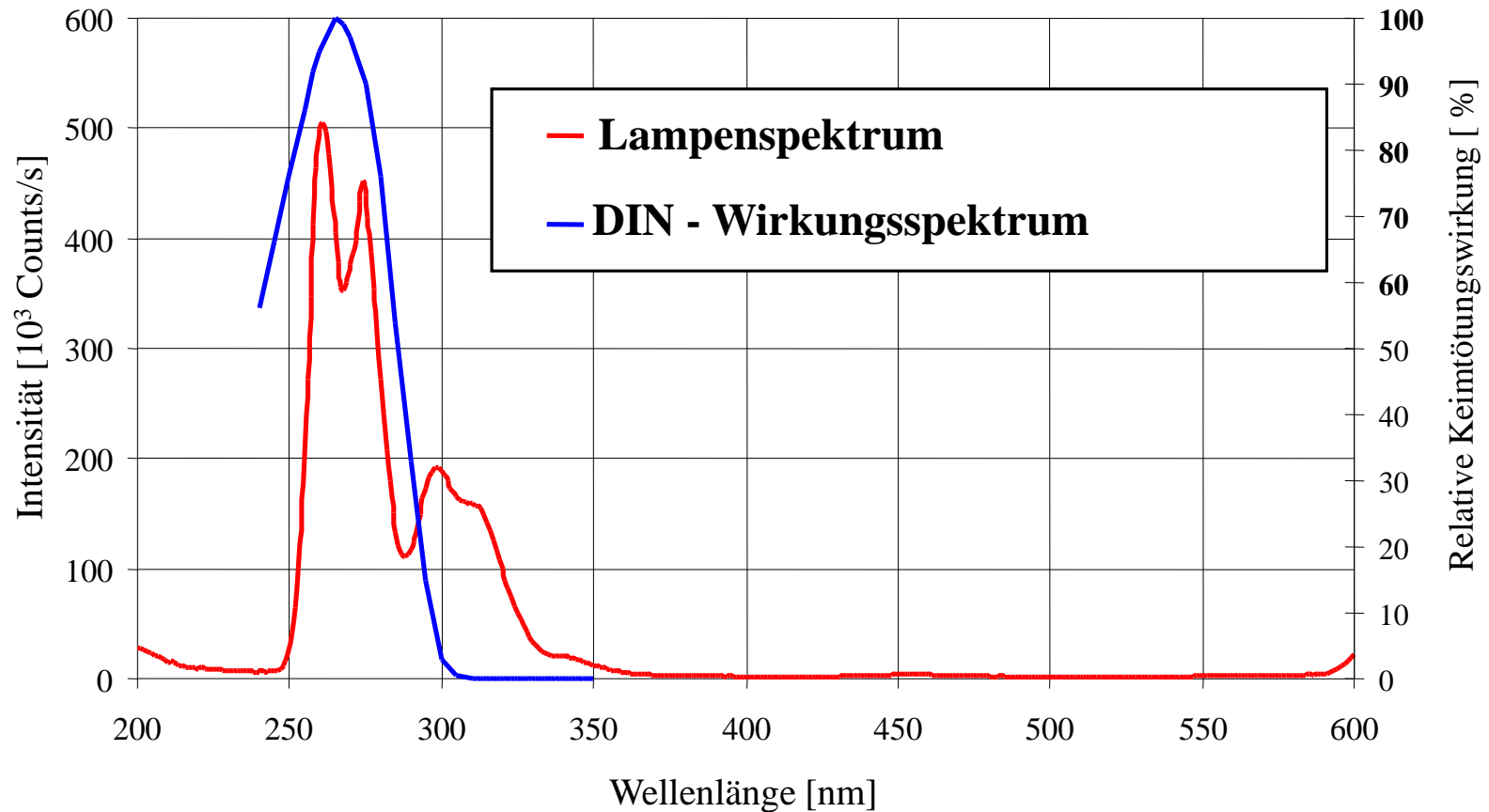
$$\int_A^B E(\lambda) * S(\lambda) d\lambda = I$$

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



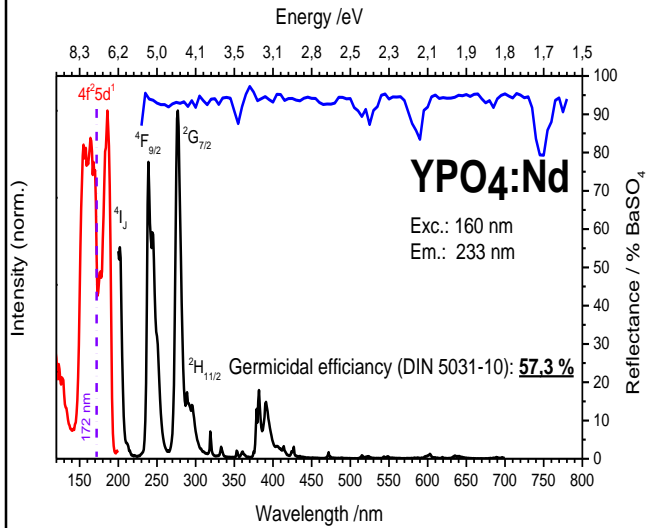
12. Neue Strahlungsquellen

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

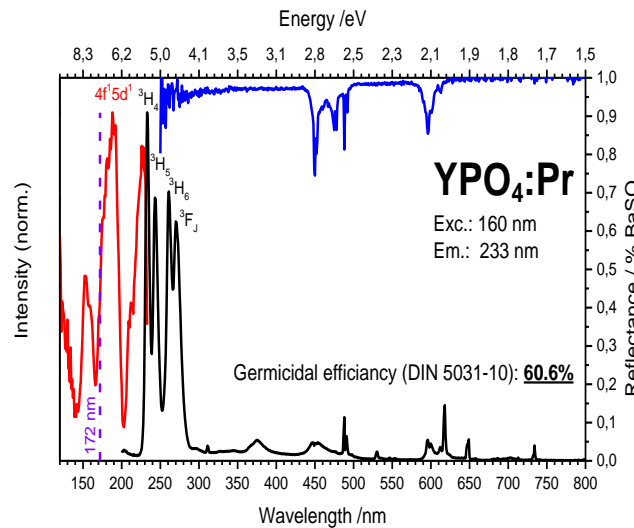


12. Neue Strahlungsquellen

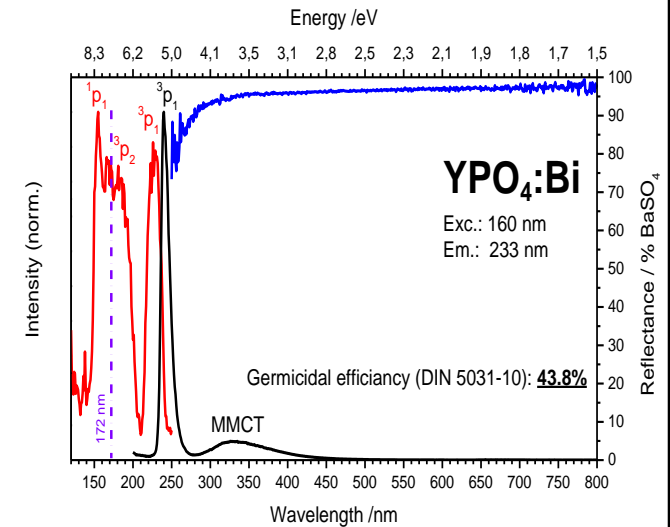
Konverter für Xe-Excimerstrahler: Strahlungsresistente ortho-Phosphate



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



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



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

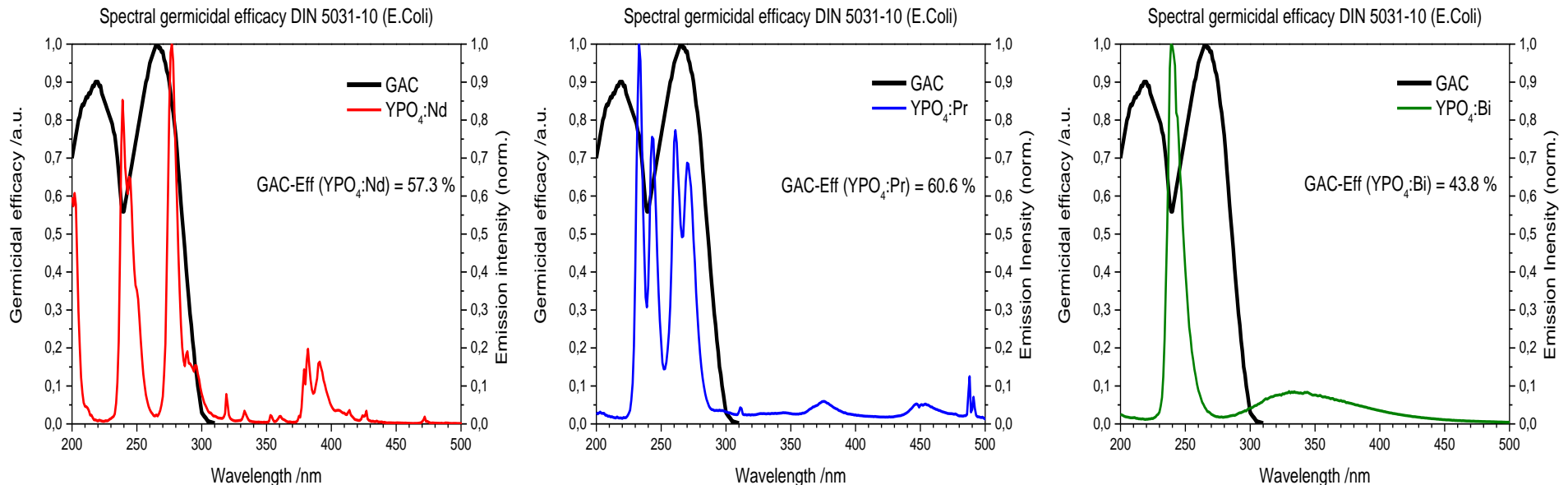
12. Neue Strahlungsquellen

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



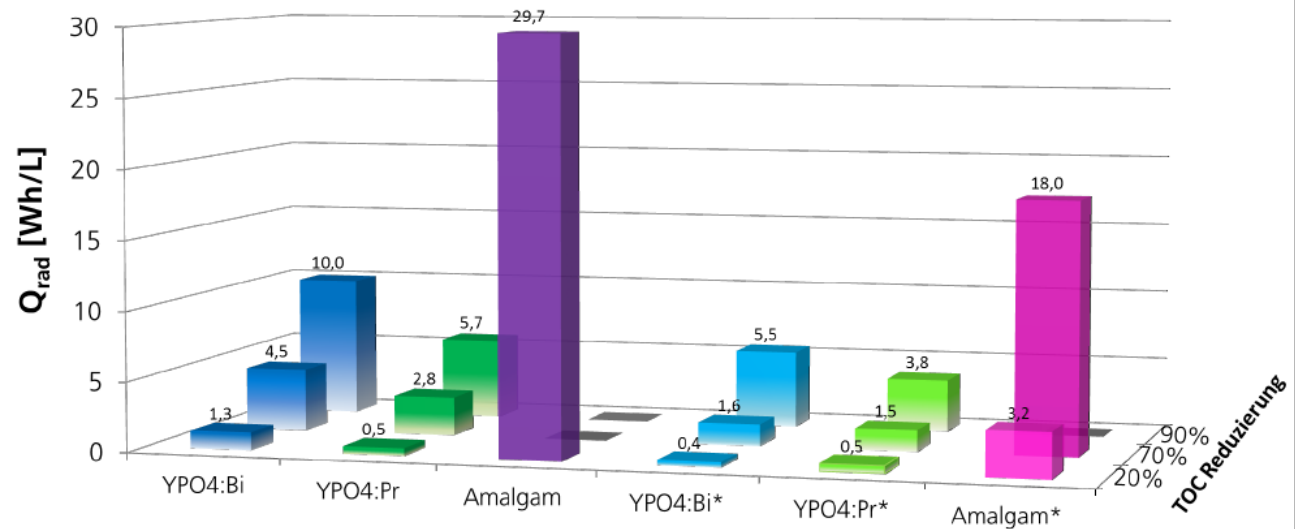
12. Neue Strahlungsquellen

Xe-Excimerstrahler mit diversen UV-C Konvertermaterialien



Quelle: N. Braun, GVB

Abbau von Sulfamethoxazol (Antibiotikum)



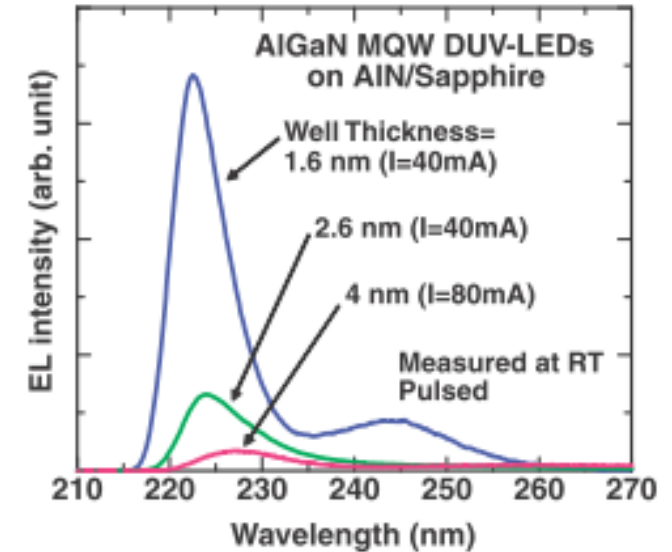
Quelle: Anke Nietzsch, DLR

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

12. Neue Strahlungsquellen

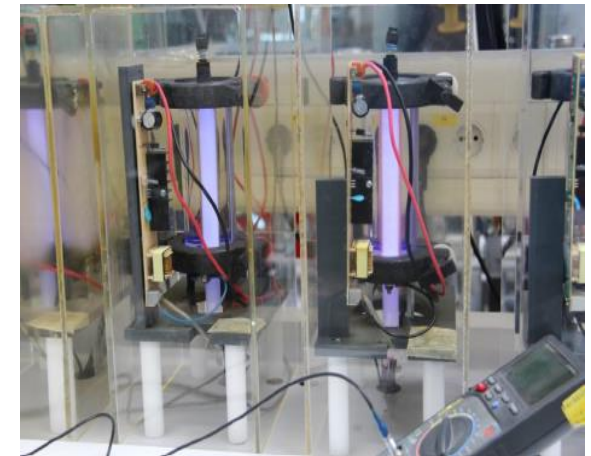
UV emittierende LED / Laserdioden

- 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

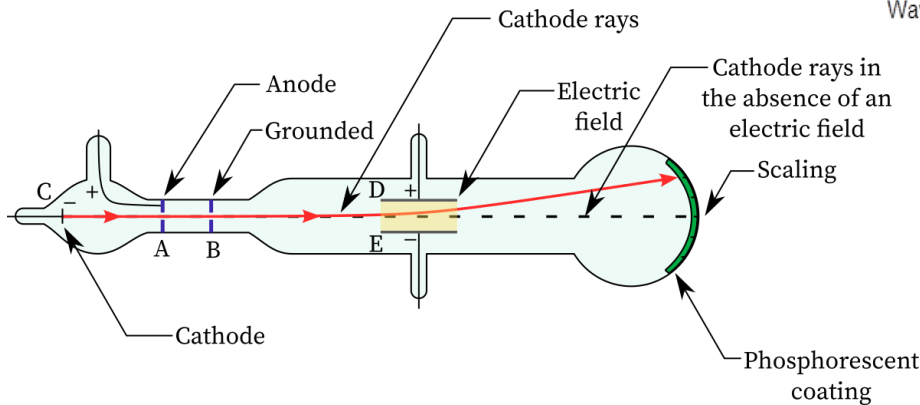
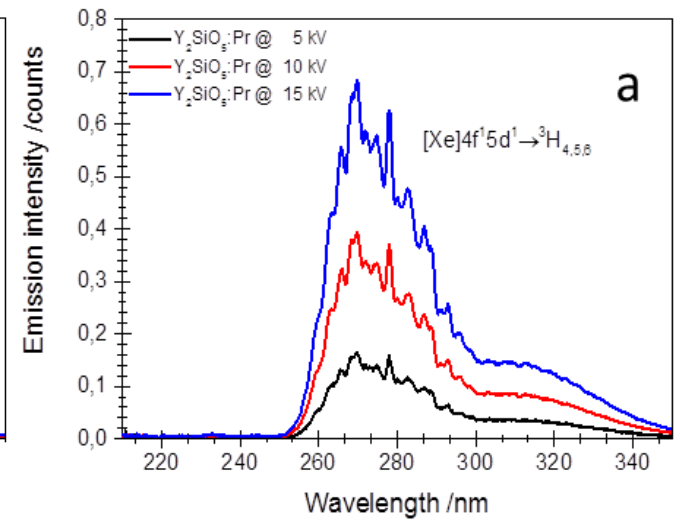
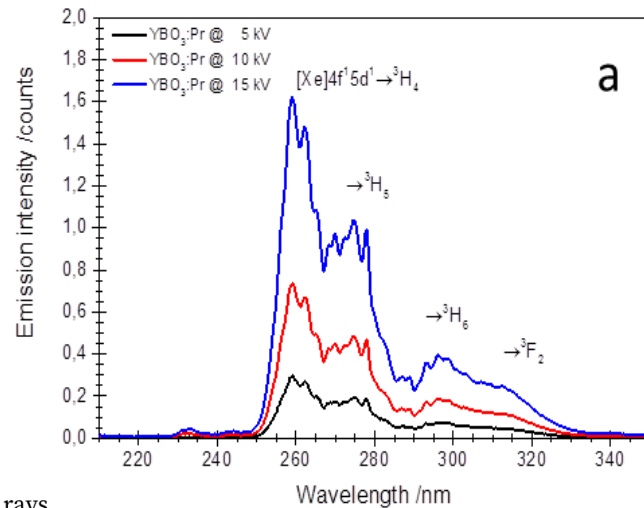


Quelle: N. Braun, GVB

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

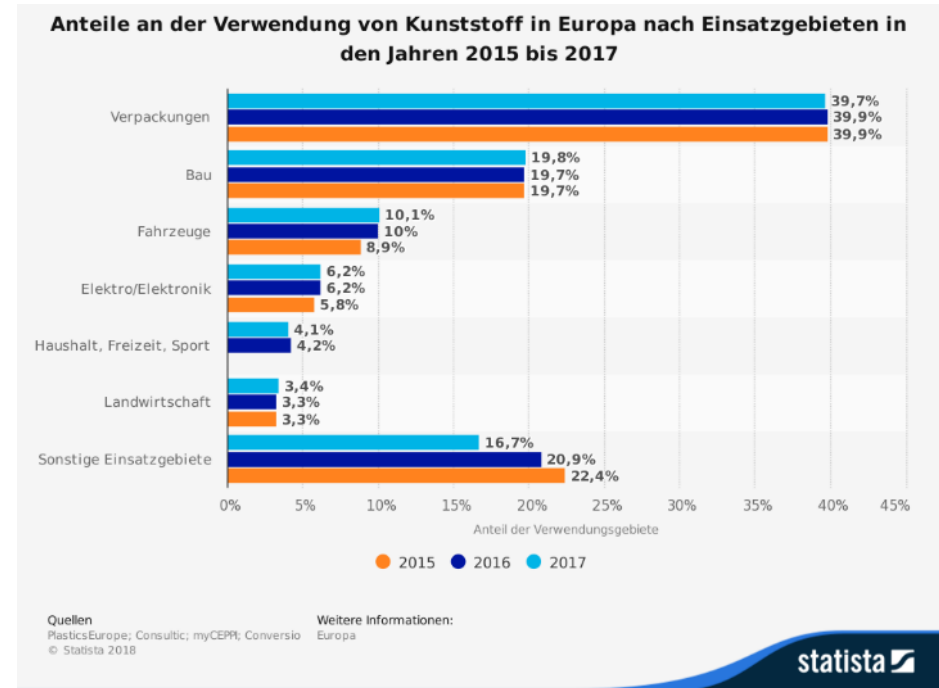
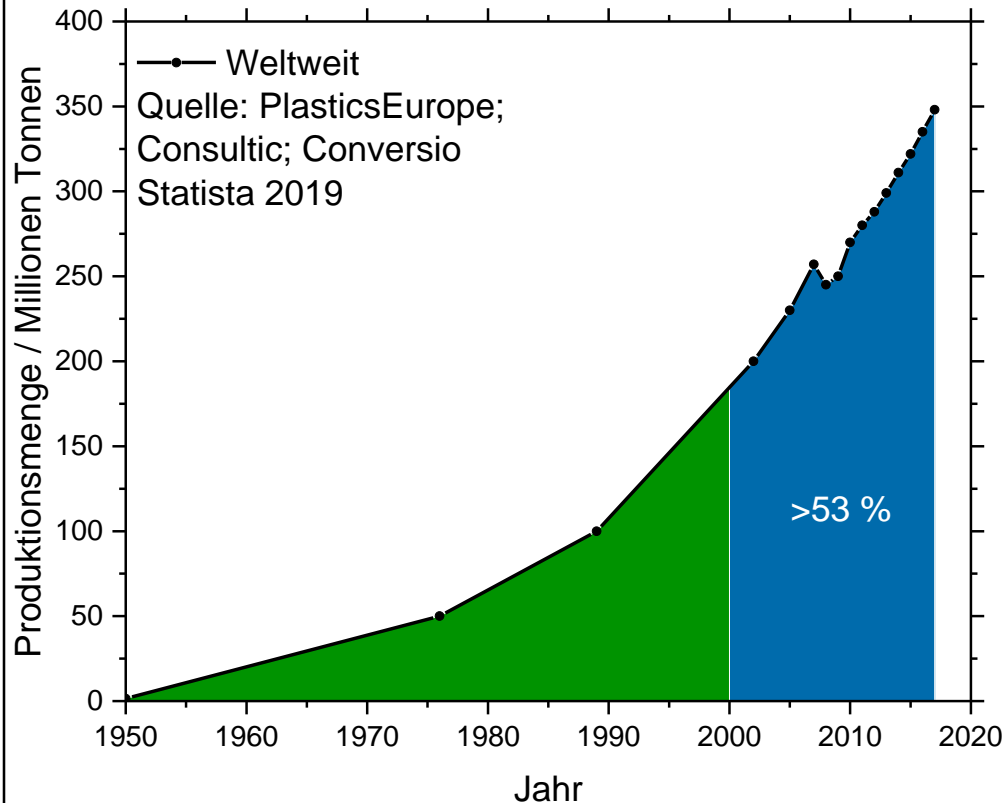


“Accelerated electrons hit a phosphor screen to yield cathodoluminescence (CL): The principle is similar to that of a Braun tube for TV sets/monitors”

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

13. Mikroplastikabbau

Suspendierte Feststoffe: Entwicklung der Kunststoffproduktion

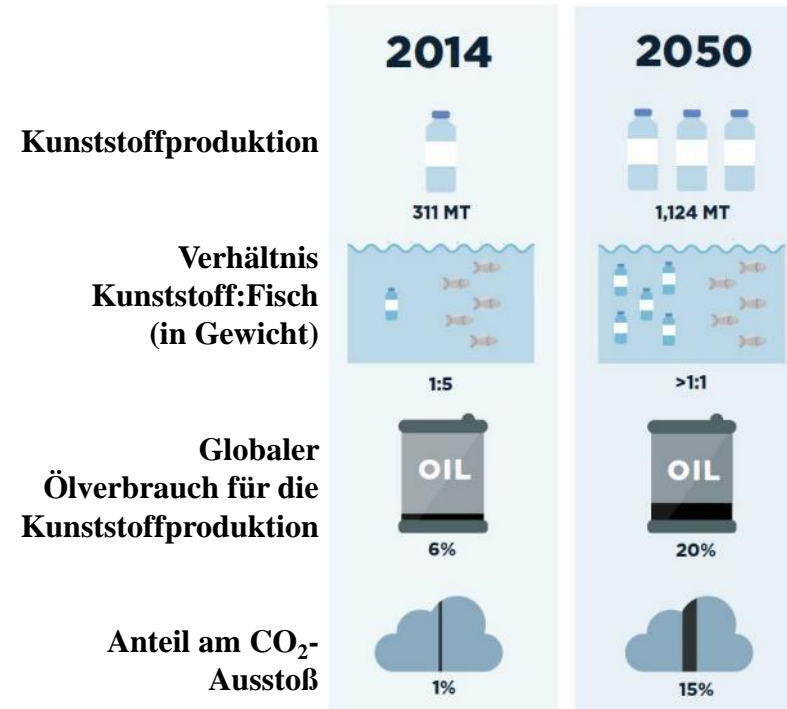


Bisher wurden in etwa 8,3 Milliarden Tonnen Kunststoff produziert (2017)

13. Mikroplastikabbau

Suspendierte Feststoffe: Kunststoffeintrag und –abbau in der Umwelt

| Größe | Wert |
|--|-----------------------|
| Global kumulierte Produktionsmenge | 9×10^{12} kg |
| Emissionsquote | 3,1 % |
| Kunststoffe in der Umwelt (kumuliert, global) | 279×10^9 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 |



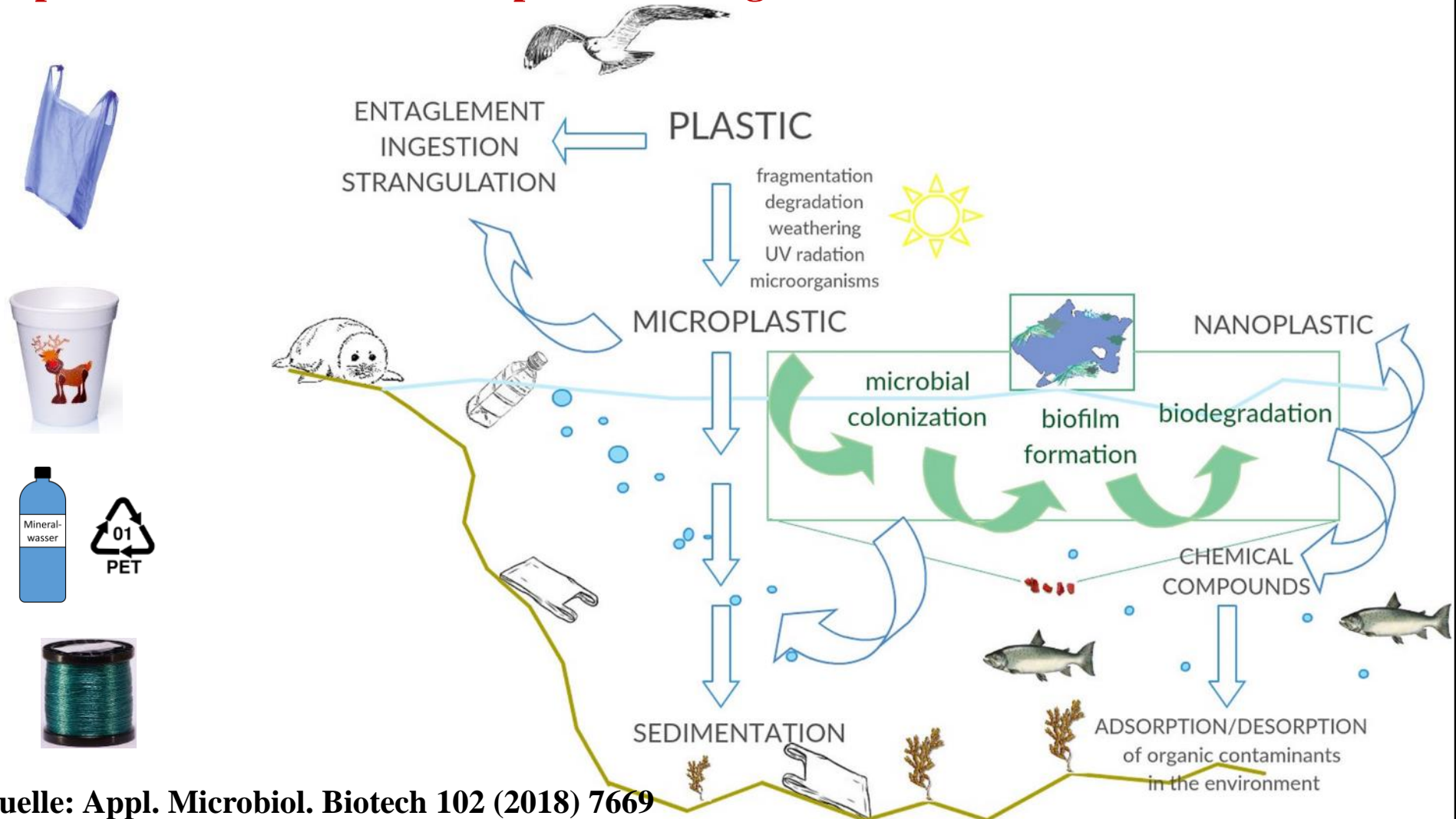
Quelle: Fraunhofer UMSICHT, Oberhausen

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

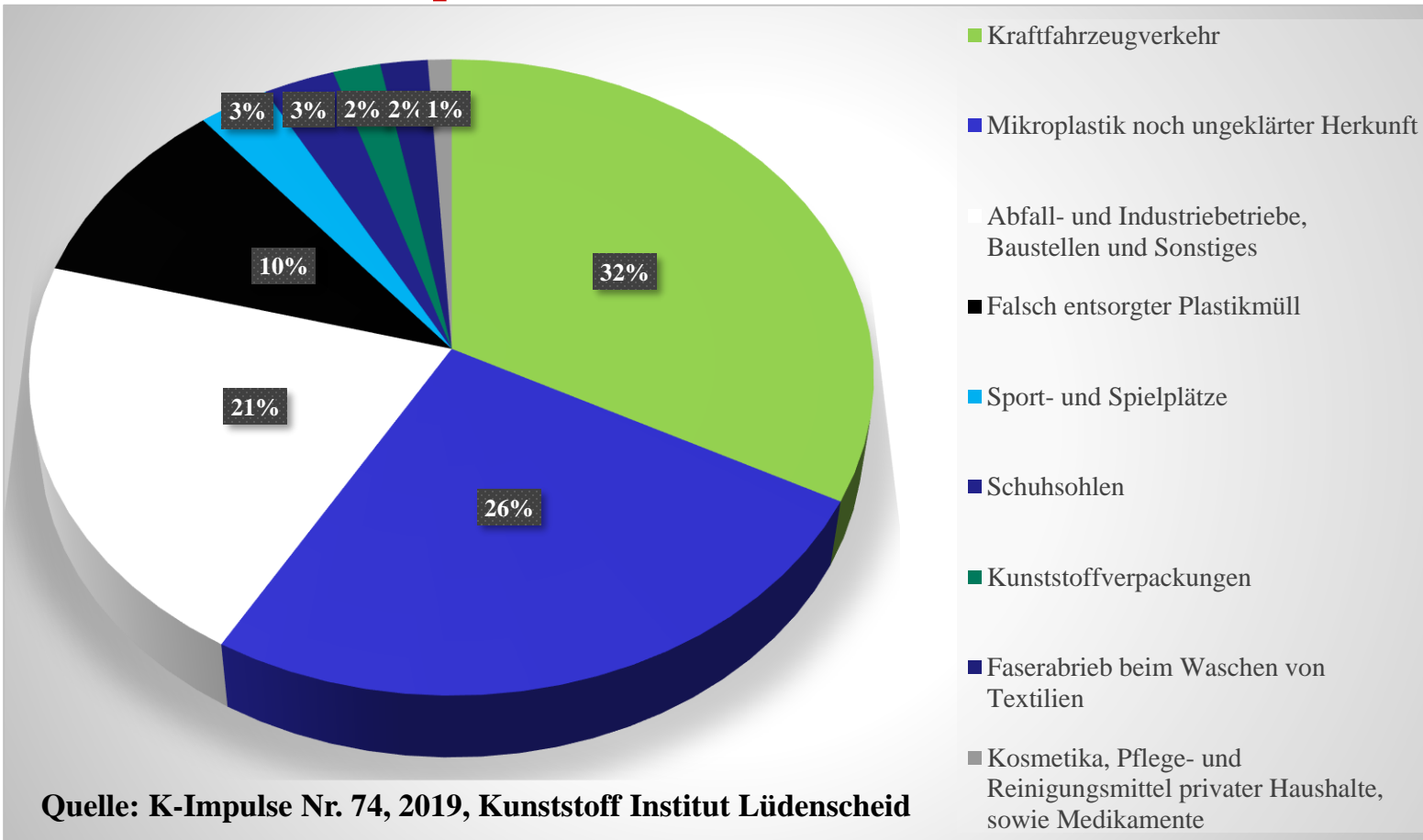
Suspendierte Feststoffe: Mikroplastikbildung und -abbau



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

13. Mikroplastikabbau

Herkunft des Mikroplastiks

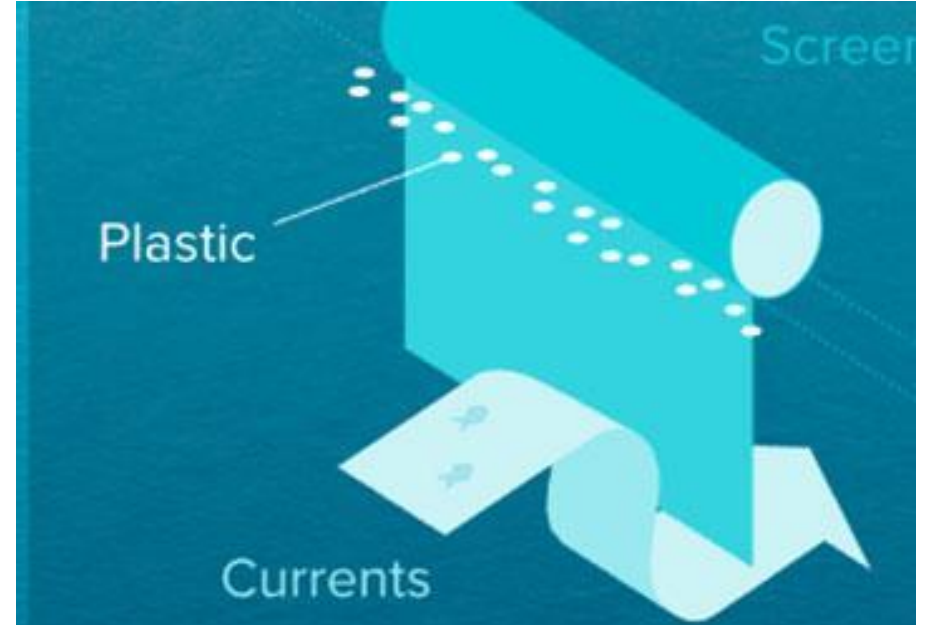


Deutschland
330.000 t Mikro-
Plastik gelangen
pro Jahr in die
Umwelt

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**

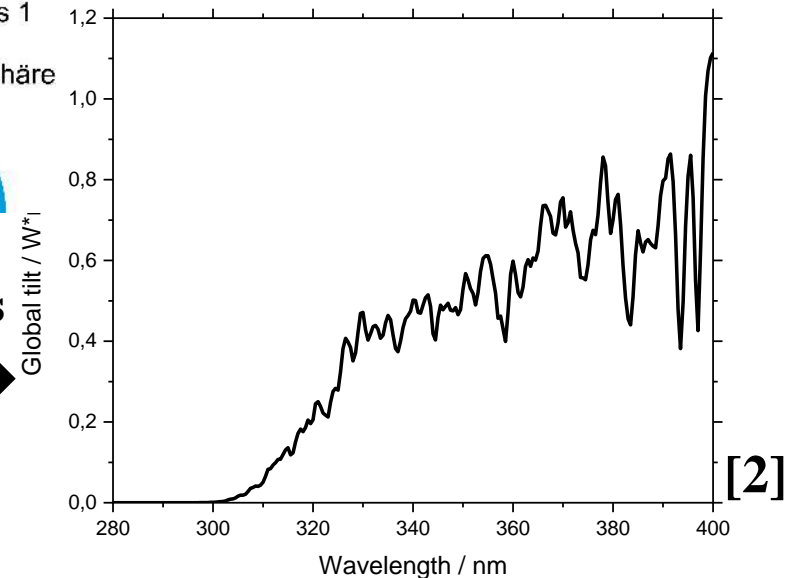
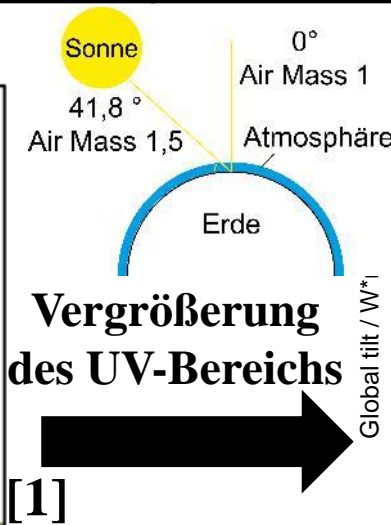
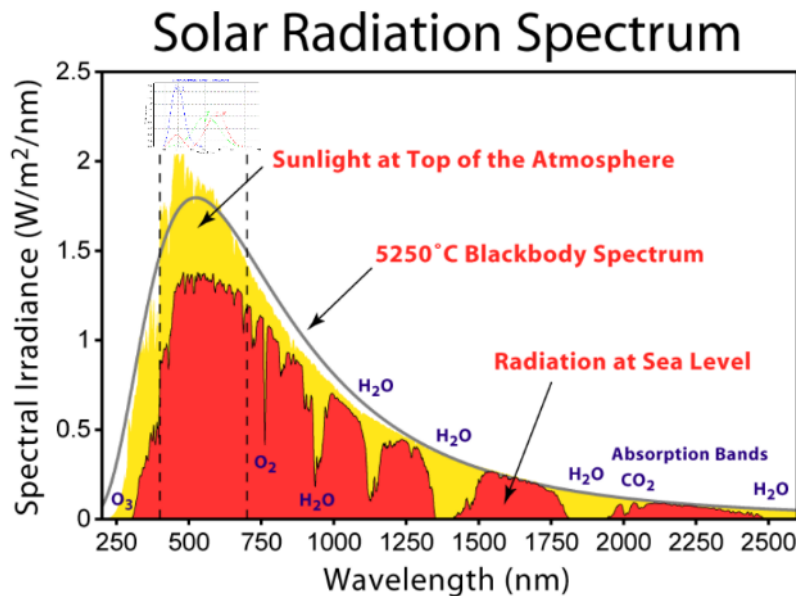
13. Mikroplastikabbau

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/m²

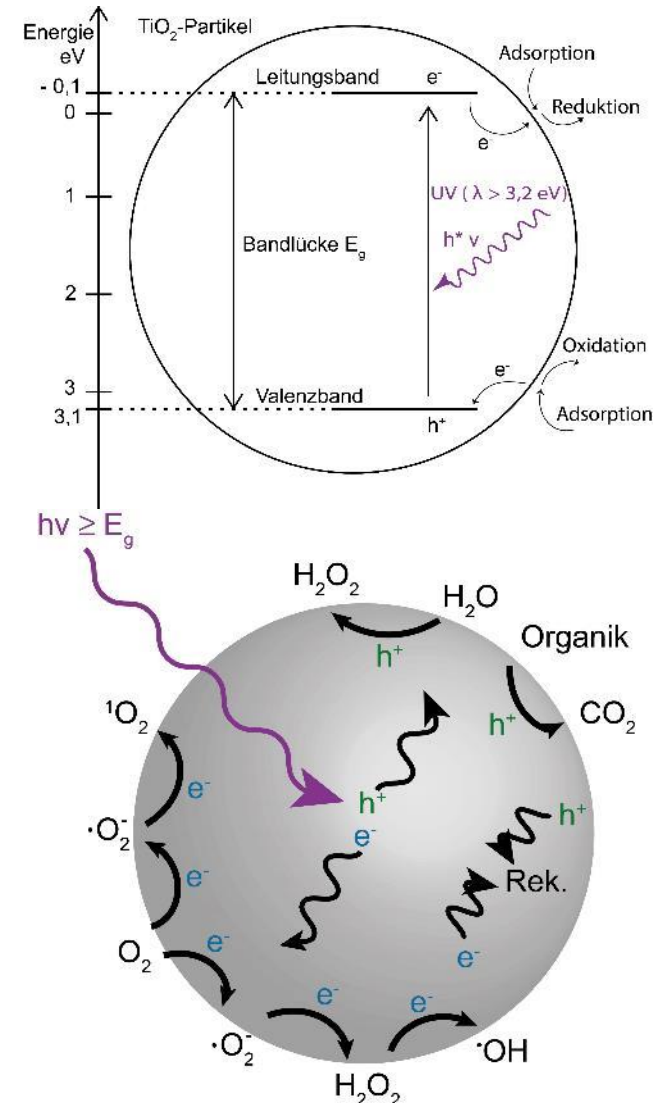
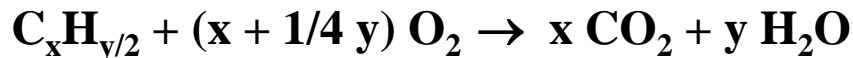


Quellen: [1] <https://kevinbinz.files.wordpress.com/2014/09/tunneling-solar-radiation-with-tunneling.png>
[2] <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>

13. Mikroplastikabbau

Photokatalytischer Abbau von Mikroplastik mit 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 →

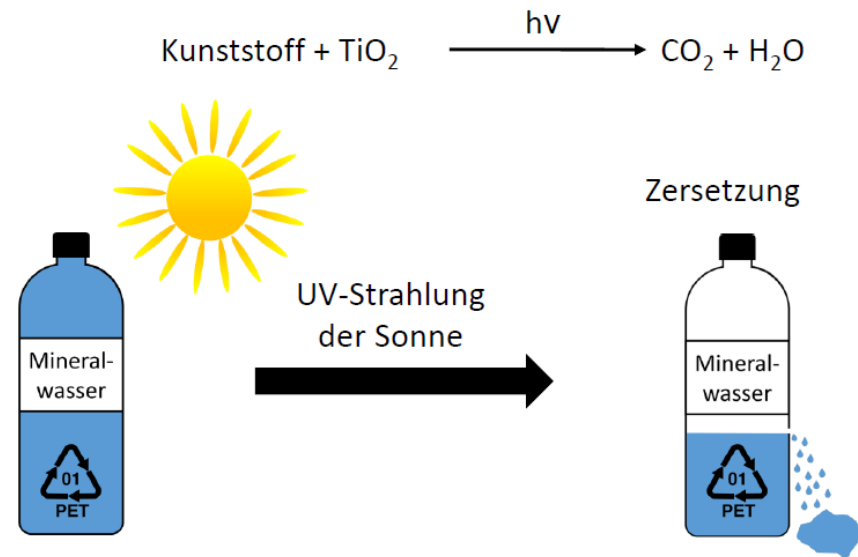


13. Mikroplastikabbau

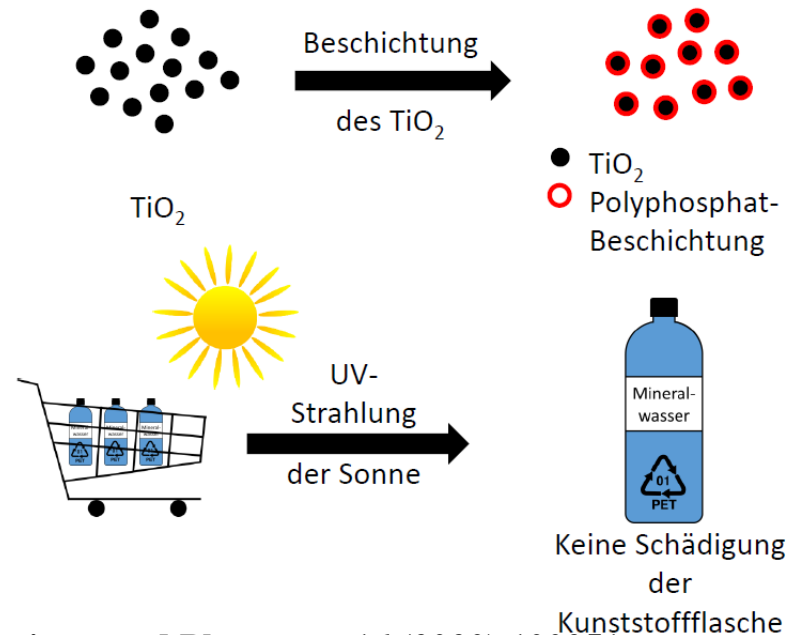
Neuer Ansatz zum Abbau von Mikroplastik mit TiO_2

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

a) 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

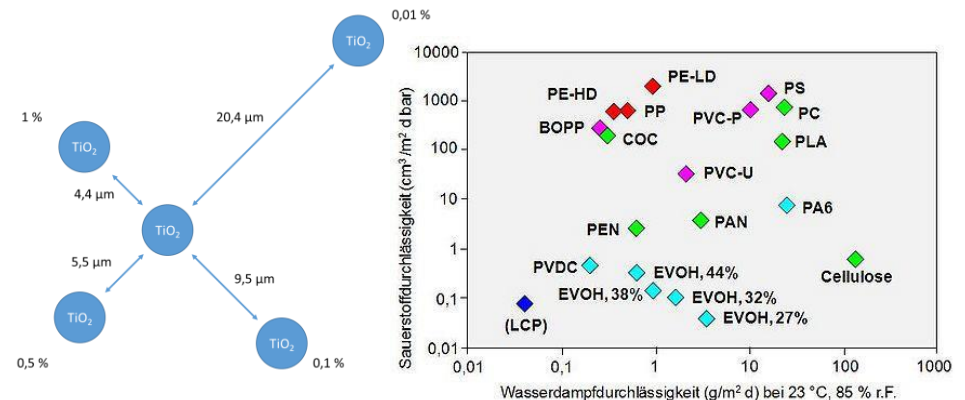
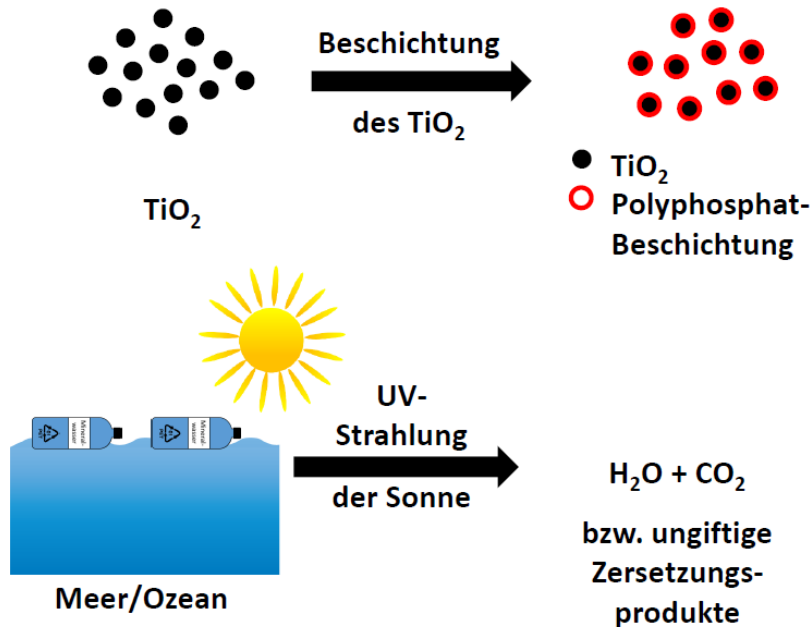
Neuer Ansatz zum Abbau von Mikroplastik mit TiO_2

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

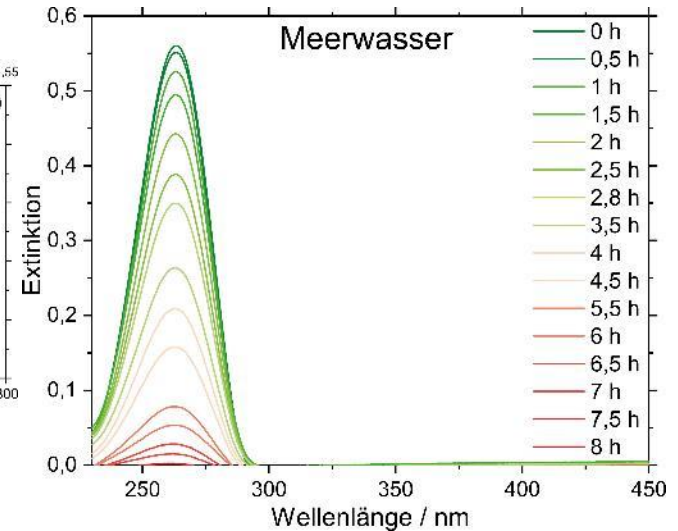
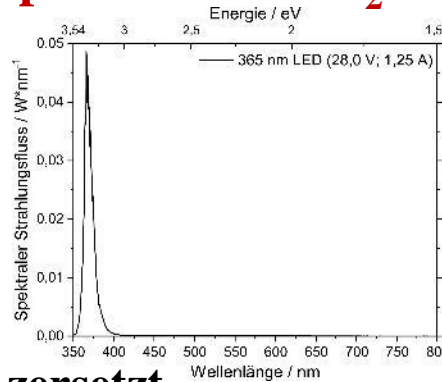


Quelle: <https://wiki.polymerservice-merseburg.de/index.php/Barriere-Kunststoffe>

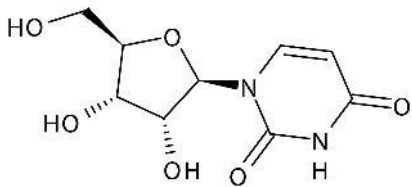
13. Mikroplastikabbau

Neuer Ansatz zum Abbau von Mikroplastik mit TiO₂

Ergebnis der Untersuchung von Uridin mit Ca-PP beschichteten TiO₂(Anatas) in Leitungswasser vs. Meerwasser bei Bestrahlung mit 365 nm, ~ 50 W/m²:



1. Uridin wird in Leitungswasser nicht zersetzt

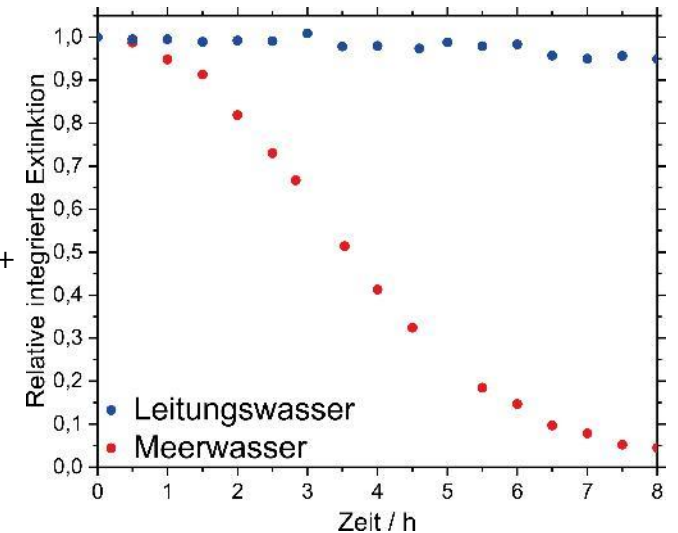
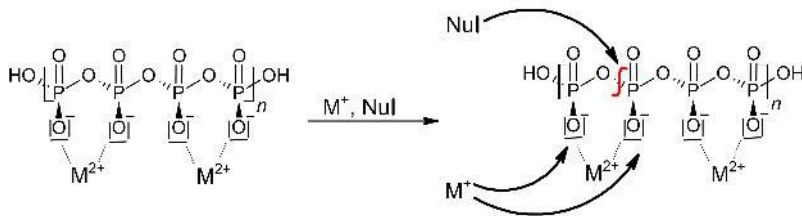


Uridin (ein UV-C Aktinometer)

2. Uridin wird in Meerwasser nach 8 h zersetzt

a) Ca-PP wird durch OH⁻ und Mg²⁺ zu P_i abgebaut

b) TiO₂ wird aktiviert: Uridin → CO₂ + H₂O + NH₄⁺



13. Mikroplastikabbau

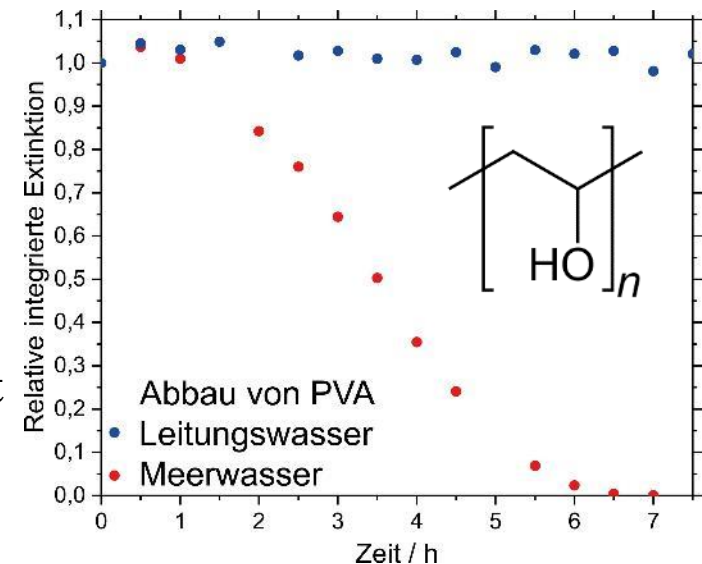
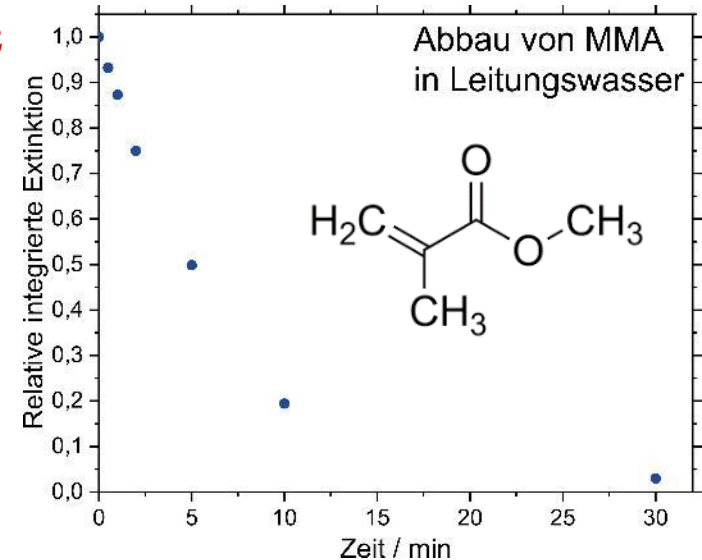
Neuer Ansatz zum Abbau von Mikroplastik mit TiO_2

Das Monomer Methacrylsäuremethylester (MMA) ist wasserlöslich. Es lässt sich durch den Photokatalysator TiO_2 (Anatas) bei Bestrahlung mit einer 365 nm LED in Leitungswasser vollständig zersetzen

Polyvinylalkohol (PVA) ist ein wasserlösliches Polymer

Mit Hilfe von H_3BO_3 und I_2/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 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>

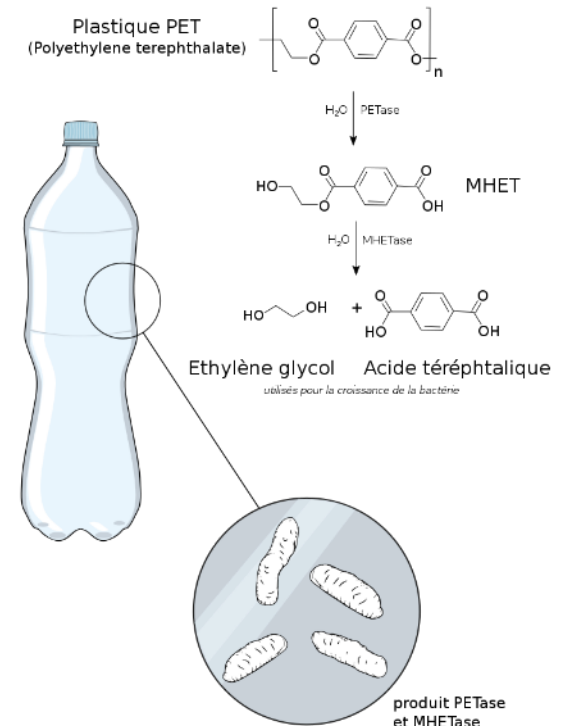
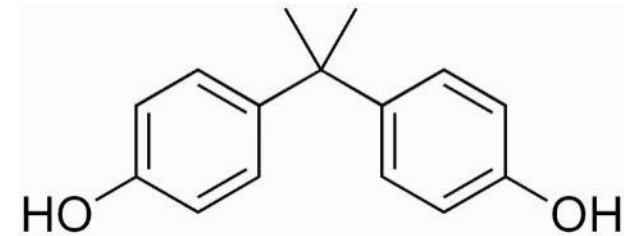
Neue Problemfelder im Bereich Wasser

- **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) 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) 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

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