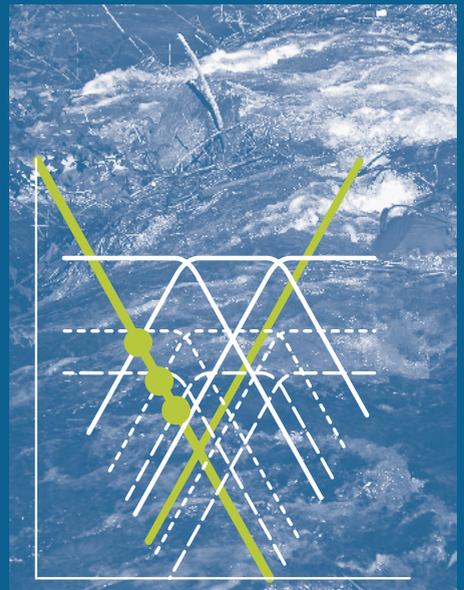


Laura Sigg  
Werner Stumm

# Aquatische Chemie

Einführung  
in die Chemie  
natürlicher  
Gewässer





Laura Sigg  
Werner Stumm  
**Aquatische Chemie**

---

Einführung  
in die Chemie  
natürlicher  
Gewässer

**v/dlf**

vdf Hochschulverlag AG an der ETH Zürich

**Laura Sigg** ist Leiterin einer Forschungsgruppe in der Abteilung Umwelttoxikologie der Eawag (Wasserforschungs-Institut des ETH-Bereichs, Dübendorf/CH) und Titularprofessorin am Department Umweltwissenschaften der ETH Zürich. Sie arbeitet seit über 30 Jahren im Bereich der Chemie natürlicher Gewässer in Forschung und Lehre.

**Werner Stumm** (1924–1999) war von 1970–1992 Professor an der ETH Zürich und Direktor der Eawag.

#### **Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

ISBN 978-3-7281-3712-8

DOI 10.3218/3712-8

© 5., vollständig überarbeitete Auflage 2011, vdf Hochschulverlag AG an der ETH Zürich

Das Werk einschliesslich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung ausserhalb der engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist ohne Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Das gilt besonders für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

Internet: [www.vdf.ethz.ch](http://www.vdf.ethz.ch)

E-Mail: [verlag@vdf.ethz.ch](mailto:verlag@vdf.ethz.ch)

# Vorwort

Dieses Buch ist eine vollständig neu bearbeitete Auflage des Lehrbuchs „Aquatrische Chemie“, das ursprünglich für den Unterricht im Departement Umweltwissenschaften der ETH Zürich entwickelt wurde. Es behandelt die Grundlagen der aquatischen Chemie, der Chemie wässriger Lösungen und ihrer Anwendung auf die natürlichen Gewässer und auf andere aquatische Systeme. Es ist sowohl für Studierende der Umweltwissenschaften und verwandter Gebiete wie der Hydrologie, Limnologie, Hydrobiologie, Ökologie und Geochemie wie auch für Berufsleute in der Praxis des Wassermanagements und der Wassertechnologie nützlich. Das Buch setzt nur grundlegende Kenntnisse der Chemie voraus, wie sie etwa einer Einführungsvorlesung in allgemeiner Chemie entsprechen.

Die aquatische Chemie baut auf den Grundlagen der Lösungschemie auf und wendet diese auf die Bedingungen natürlicher aquatischer Systeme an. Säure-Base-Reaktionen, Fällung und Auflösung fester Phasen, Koordinationsreaktionen, Redoxreaktionen sowie Reaktionen an Grenzflächen sind die wichtigsten Reaktionstypen, die eingehend aufgrund der thermodynamischen Gleichgewichte und der kinetischen Gesetzmässigkeiten behandelt werden. Daraus ergeben sich die Voraussetzungen zum Verständnis der Zusammensetzung von Seen, Flüssen, Grundwasser, Sedimenten und der chemischen Prozesse in diesen natürlichen Systemen sowie in technischen Systemen der Abwasserreinigung und der Trinkwasseraufbereitung. Die chemischen Reaktionen sind in den aquatischen Systemen mit den biologischen Prozessen gekoppelt, worauf in verschiedenen Kapiteln eingegangen wird.

Seit den ersten Auflagen dieses Buchs hat sich das Gebiet der aquatischen Chemie stark entwickelt. In dieser neuen Auflage wurden alle Kapitel unter dem Gesichtspunkt neuer Entwicklungen revidiert. Neue Abschnitte sind vor allem in den Kapiteln 6 (Metallionen in wässriger Lösung), 8 (Redoxprozesse), 9 (Grenzflächenchemie) und 11 (Biogeochemische Kreisläufe einiger Elemente) zu finden. Das neue Kapitel 12 behandelt die Anwendungen auf die aquatischen Systeme See, Fliessgewässer und Grundwasser und stellt eine Brücke von den theoretischen Grundlagen zur Praxis von analytischen Wasseruntersuchungen her. Das Verhalten synthetischer organischer Verbindungen in den aquatischen Systemen wird hier allerdings ausgeklammert, weil dieses Thema, obwohl von grosser Wichtigkeit, den Rahmen dieses Buchs sprengen würde. Zu diesem Thema wird auf andere umfangreiche Lehrbücher verwiesen.

Die Übungen am Schluss jedes Kapitels sollen zu einem vertieften Verständnis des Stoffs beitragen. Die Übungslösungen (nur numerische Resultate) am Schluss des Buchs dienen zur Selbstkontrolle.

Die weiterführende Literatur zu jedem Kapitel enthält Hinweise auf wichtige Bücher und Literaturreferenzen zu den jeweiligen Themen. Die Literaturreferenzen im Text, obwohl umfangreicher als in früheren Auflagen, weisen nur exemplarisch auf einige wichtige Arbeiten oder auf Arbeiten, aus denen die Beispiele bezogen wurden, und sind keineswegs eine umfassende Darstellung der Literatur auf diesem Gebiet.

Diese neue Auflage sowie die früheren Auflagen wurden wesentlich durch das grundlegende Werk „Aquatic chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters“, W. Stumm und J. J. Morgan, 3rd edition 1996 (Wiley-Interscience), beeinflusst. Leider ist Werner Stumm 1999 verstorben. Ein grosser Teil dieses Buchs ist aber nach wie vor seinem Beitrag zu verdanken.

Wie in früheren Auflagen erwähnt, sind viele Ideen anderer Kollegen aus diesem Gebiet eingeflossen, insbesondere sollen hier James J. Morgan, François M. M. Morel, Jürg Hoigné, Charles O'Melia und Barbara Sulzberger genannt werden. Für die vorliegende Auflage möchte ich Adrian Ammann, Renata Behra, Philippe Behra, Silvio Canonica, Renata Hari, Stephan Hug, Bernd Nowack, Niksa Odzak, Flavio Piccapietra, Irène Schwyzer und Theodora Stewart für Diskussionen und für das kritische Durchlesen der Kapitel und Übungen danken. Viele Doktorandinnen und Doktoranden an der Eawag und Studierende an der ETH haben durch ihre Fragen und kritischen Bemerkungen zur Verbesserung beigetragen. Renata Hari hat zum Kapitel 12 Auswertungen und Abbildungen zu den Fliessgewässern beigesteuert. Aus der französischen Version dieses Buchs („Chimie des milieux aquatiques“, L. Sigg, P. Behra, W. Stumm, 4. Auflage 2006, Dunod) wurden Ideen und Revisionen in die neue Auflage übernommen, wofür ich Philippe Behra danke. Lydia Zweifel hat mit grosser Sorgfalt die grafischen Darstellungen erstellt.

# Inhalt

<b>1</b>	<b>Einführung in die chemische Zusammensetzung natürlicher Gewässer</b> .....	<b>19</b>
1.1	<i>Gewässer als Ökosysteme</i> .....	19
1.2	<i>Globaler Wasserkreislauf</i> .....	20
1.3	<i>Chemische Prozesse in den Gewässern</i> .....	21
1.3.1	Verwitterungsprozesse .....	22
1.3.2	Austausch zwischen Atmosphäre und Wasser .....	23
1.3.3	Wechselwirkungen zwischen Organismen und Wasser .....	24
1.3.4	Anthropogene Einträge in Gewässer .....	27
1.4	<i>Typische Zusammensetzung verschiedener Gewässer</i> .....	28
1.5	<i>Wasser und seine einzigartigen Eigenschaften</i> .....	31
	Aquoionen .....	33
1.6	<i>Wichtige Reaktionstypen in Gewässern</i> .....	34
	<i>Literatur</i> .....	35
	Lehrbücher .....	35
	Weiterführende Literatur .....	35
	<i>Übungen</i> .....	37
	<i>Anhang Kapitel 1: Einheiten und Konstanten</i> .....	38
	Tab. A.1: Konzentrationseinheiten .....	38
	Tab. A.2: Internationale Einheiten für physikalische Quantitäten .....	39
	SI-Präfixe für Einheiten .....	40
	Tab. A.3: Nützliche Umrechnungsfaktoren .....	40
	Tab. A.4: Wichtige Konstanten .....	41
<b>2</b>	<b>Säuren und Basen</b> .....	<b>43</b>
2.1	<i>Einleitung</i> .....	43
2.2	<i>Säure-Base-Theorie</i> .....	44

2.3	<i>Die Stärke einer Säure oder Base</i> .....	46
2.3.1	Aciditätskonstante.....	46
2.3.2	Selbstionisation des Wassers.....	47
2.3.3	„Zusammengesetzte“ Aciditätskonstante .....	49
2.4	<i>Konzentrationen der einzelnen Spezies als Funktion des pH</i> .....	51
2.5	<i>Gleichgewichtsberechnungen</i> .....	52
2.5.1	Vorgehen beim Lösen von Gleichgewichtsproblemen .....	52
	Protonen-Balance anstelle der Ladungsbalance.....	55
2.5.2	Tableaux .....	55
	Beispiel 2.1: pH einer starken Säure .....	58
2.6	<i>pH als Mastervariable: grafische Lösung von Gleichgewichtsproblemen</i> .....	60
2.6.1	Einprotonige Säure .....	60
2.6.2	Zweiprotonige Säure.....	64
2.6.3	Weitere Rechnungsbeispiele .....	65
	Beispiel 2.2: Essigsäure bei verschiedenen Konzentrationen .....	65
	Beispiel 2.3: Ampholyt als Puffersystem: Hydrogenphthalat .....	67
	Beispiel 2.4: Mischung von Säure und konjugierter Base.....	69
	Beispiel 2.5: Ammoniak-Konzentration in Gewässern .....	70
2.7	<i>Säure-Base-Titrationskurven</i> .....	71
2.7.1	Titration einer einprotonigen Säure .....	71
2.7.2	Titration von multiprotonigen Säuren und Basen .....	73
2.7.3	Pufferintensität .....	73
2.8	<i>Säure- und Basen-Neutralisierungskapazität</i> .....	75
2.9	<i>pH- und Aktivitätskonventionen</i> .....	75
2.9.1	Referenz- und Standardzustände.....	76
2.9.2	pH-Skalen .....	78
2.9.3	Aktivitätskoeffizienten .....	78
2.9.4	Aciditätskonstanten, Gleichgewichtskonstanten .....	80
2.10	<i>Saure atmosphärische Niederschläge</i> .....	81
2.10.1	Zusammensetzung des Regenwassers .....	81
	Beispiel 2.6: pH im Regenwasser.....	83
2.10.2	Nebel.....	84
2.10.3	Saure atmosphärische Depositionen und Auswirkungen der Luftschadstoffe auf terrestrische und aquatische Ökosysteme.....	86
	<i>Weitergehende Literatur</i> .....	87
	<i>Übungen</i> .....	87

<b>3</b>	<b>Carbonatgleichgewichte</b> .....	<b>91</b>
3.1	<i>Carbonatgleichgewichte als Puffersystem der Gewässer</i> .....	91
3.2	<i>Offenes und geschlossenes Carbonatsystem; Modellsysteme</i> .....	93
3.2.1	Das offene System – Wasser im Gleichgewicht mit dem CO <sub>2</sub> der Gasphase .....	94
	Modell für Regenwasser .....	94
	Konstruktion der Abbildung 3.2 .....	96
	Tableau .....	97
3.2.2	Die Auflösung von CaCO <sub>3</sub> (s)(Calcit) im offenen System: .....	98
	Modell für See- und Flusswasser .....	98
3.2.3	Grundwasser: erhöhter CO <sub>2</sub> -Partialdruck.....	100
3.2.4	Vergleich mit der Zusammensetzung natürlicher Gewässer.....	101
3.2.5	Das geschlossene Carbonatsystem .....	103
	Konstruktion eines doppelt-logarithmischen Gleichgewichts- Diagramms für ein 10 <sup>-3</sup> M-Carbonatsystem.....	104
	Tableau für NaHCO <sub>3</sub> -Lösung.....	106
3.3	<i>Alkalinität und Acidität</i> .....	106
3.3.1	Definitionen der Alkalinität und Acidität .....	106
3.3.2	Alternative Definition der Alkalinität .....	108
3.3.3	Einfluss von Photosynthese und Respiration auf pH und Alkalinität .....	109
	Beispiel 3.1 .....	109
3.3.4	Alkalinität im Ozean und p <sub>CO2</sub> -Zunahme.....	110
3.4	<i>Pufferintensität des Carbonatsystems</i> .....	111
3.5	<i>Analytische Bestimmung der Alkalinität und der Acidität</i> .....	113
3.5.1	Bestimmung der Alkalinität .....	113
3.5.2	Bestimmung der Acidität.....	116
3.5.3	Potenziometrische und spektrophotometrische Methoden der Bestimmung von pH .....	118
	<i>Weiterführende Literatur</i> .....	119
	<i>Übungen</i> .....	120
<b>4</b>	<b>Wechselwirkung Wasser–Atmosphäre</b> .....	<b>123</b>
4.1	<i>Einleitung</i> .....	123
4.2	<i>Einfache Gas/Wasser-Gleichgewichte; Bedeutung in der Chemie des Wolkenwassers, des Regens und des Nebelwassers</i> .....	126
4.2.1	Offenes und geschlossenes System mit Gasphase und Wasser.....	126

Beispiel 4.1: Geschlossenes System – Auflösung von Wasserstoffperoxid und von Ozon.....	128
Beispiel 4.2: Geschlossenes System – Auflösung von HCl .....	129
4.2.2 Verteilung von SO <sub>2</sub> zwischen Gasphase und Wasser.....	130
Beispiel 4.3: Löslichkeit von SO <sub>2</sub> in Gegenwart von Formaldehyd .....	135
4.2.3 Verteilung von NH <sub>3</sub> zwischen Gasphase und Wasser.....	136
4.2.4 Auswaschung von Schadstoffen aus der Atmosphäre.....	140
4.3 <i>Die Genese eines Nebeltröpfchens</i> .....	142
SO <sub>2</sub> - und NH <sub>3</sub> -Absorption.....	143
4.4 <i>Aerosole</i> .....	147
Die Bildung von Sulfat- und Nitrataerosolen .....	147
Beispiel 4.4: Auflösung von Aerosolen im Nebelwasser .....	149
4.5 <i>Ansäuerung und Erholung von Gewässern</i> .....	149
4.5.1 Effekte der sauren Niederschläge auf Gewässer.....	149
4.5.2 Ökologische Auswirkungen .....	151
4.5.3 Erholung saurer Gewässer durch Verminderung der sauren Einträge .....	152
<i>Weiterführende Literatur</i> .....	153
<i>Übungen</i> .....	154
<b>5 Anwendung thermodynamischer Daten und kinetischer Grundlagen .</b>	<b>157</b>
5.1 <i>Thermodynamische Daten</i> .....	157
5.2 <i>Freie Reaktionsenthalpie, chemisches Potenzial und chemisches Gleichgewicht</i> .....	157
Beispiel 5.1: Berechnung der freien Reaktionsenthalpie $\Delta G^0$ und der Gleichgewichtskonstante.....	162
Beispiel 5.2: Vergleich des Reaktionsquotienten mit der Gleichgewichtskonstante (Q/K).....	163
5.3 <i>Umrechnung von Gleichgewichtskonstanten auf andere Temperaturen und Drucke</i> .....	164
5.3.1 Temperaturabhängigkeit.....	164
Beispiel 5.3: K <sub>so</sub> von Calcit in Funktion der Temperatur.....	164
5.3.2 Druckabhängigkeit .....	165
5.4 <i>Kinetische Grundlagen</i> .....	165
5.4.1 Die Reaktionsgeschwindigkeit.....	167
5.4.2 Einfache Zeitgesetze für homogene Reaktionen .....	167

5.4.3	Prozesse in der Umwelt.....	169
	Anwendungsbeispiele.....	170
5.5	<i>Elementarreaktionen</i> .....	171
5.5.1	Zeitgesetze für einfache Elementarreaktionen .....	171
5.5.2	Konsekutive reversible Reaktionen .....	172
5.5.3	Konsekutive irreversible Reaktionen .....	172
5.5.4	Steady-State-Annahme .....	173
5.5.5	Enzym-Katalyse.....	174
	Beispiel 5.4: Bestimmung von $K_m$ und $v_{max}$ für Enzyme in Algen .....	176
5.5.6	Temperaturabhängigkeit.....	176
	Beispiel 5.5: Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Reaktion von $\text{HSO}_3^-$ mit $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	177
	Beispiel 5.6: Radioaktive Elemente als kinetische Hilfsmittel bei der Altersbestimmung .....	178
5.7	<i>Theorie des Übergangszustandes; der aktivierte Komplex</i> .....	179
5.8	<i>Fallbeispiel: Die Hydratisierung des <math>\text{CO}_2</math></i> .....	181
5.9	<i>Fallbeispiel: Kinetik der Absorption von <math>\text{CO}_2</math>;</i> <i>Gas-Transfer Atmosphäre–Wasser</i> .....	184
	Beispiel 5.7: Gasaustausch mit Oberflächenwasser.....	185
	Beispiel 5.8: $\text{CO}_2$ -Transfer bei der pH-Erhöhung durch Fotosynthese Chemische Beschleunigung des $\text{CO}_2$ -Transfers.....	187
	<i>Weiterführende Literatur</i> .....	188
	Allgemeine Lehrbücher .....	188
	Anwendungen auf aquatische Systeme.....	188
	Datensammlungen .....	188
	<i>Übungen</i> .....	189
<b>6</b>	<b>Metallionen in wässriger Lösung</b> .....	<b>191</b>
6.1	<i>Einleitung</i> .....	191
	Speziierung.....	191
6.2	<i>Koordinationschemie und ihre Bedeutung für die Speziierung der Metallionen in natürlichen Gewässern</i> .....	192
6.2.1	Einteilung der Metallionen .....	192
6.2.2	Hydrolyse und die Bildung schwer löslicher Oxide und Hydroxide .....	193
	Beispiel 6.1: Hydrolyse von $\text{Al}^{3+}$ ohne Bildung eines festen Hydroxids .....	195

Beispiel 6.2: Hydrolyse und Löslichkeit von $\text{Al}^{3+}$ in Gegenwart von festem Aluminiumhydroxid $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ .....	196
6.2.3 Komplexbildung mit anorganischen und organischen Liganden in Lösung .....	197
6.3 <i>Gleichgewichtsberechnungen der Spezierung von Metallionen</i> .....	199
6.3.1 Vorgehen zur Berechnung von Komplexbildungsgleichgewichten.....	199
6.3.2 Beispiele für Berechnungen.....	200
Beispiel 6.3: Anorganische Spezierung von $\text{Cu}(\text{II})$ .....	200
Beispiel 6.4: Spezierung von $\text{Cu}(\text{II})$ in Anwesenheit eines organischen Komplexbildners.....	203
Beispiel 6.5: Bindung von $\text{Ca}^{2+}$ und $\text{Cu}^{2+}$ durch NTA .....	204
6.3.3 Berechnungen mit Computerprogrammen .....	205
6.4 <i>Einfache Modelle der Spezierung von Metallen in natürlichen Gewässern</i> .....	206
Einfaches anorganisches Modell.....	206
6.5 <i>Komplexbildung mit Humin- und Fulvinsäuren</i> .....	209
6.6 <i>Komplexbildung mit Kolloiden und Partikeln</i> .....	214
6.7 <i>Löslichkeit von Metallen</i> .....	214
6.8 <i>Kinetik der Komplexbildung</i> .....	214
Beispiel 6.6: Kinetik der Komplexbildung von $\text{Co}(\text{II})$ mit $\text{F}^-$ .....	216
Beispiel 6.7: Kinetik der Dissoziation stabiler Komplexe .....	218
6.9 <i>Spezierung und analytische Bestimmung</i> .....	218
6.10 <i>Wechselwirkungen von Metallen mit Algen</i> .....	220
6.10.1 Essenzielle und toxische Spurenmetalle .....	220
6.10.2 Modelle für die Metallaufnahme in Algen .....	221
6.10.3 Metallpuffer als Kulturmedien .....	223
6.10.4 Metallaufnahme in Periphyton .....	225
<i>Weiterführende Literatur</i> .....	226
<i>Übungen</i> .....	226
<b>7 Fällung und Auflösung fester Phasen.....</b>	<b>231</b>
7.1 <i>Fällung und Auflösung fester Phasen als Mechanismus zur Regulierung der Zusammensetzung natürlicher Gewässer</i> .....	231
Beispiel 7.1: Chemische Verwitterungsrate und Gewässerzusammensetzung.....	232
Löslichkeitsgleichgewicht.....	233

7.2	<i>Löslichkeitsgleichgewichte von Hydroxiden</i> .....	234
	Löslichkeit von $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ (Ferrihydrit) in Funktion des pH.....	235
7.3	<i>Löslichkeitsgleichgewichte von Carbonaten</i> .....	236
7.3.1	Löslichkeit von $\text{CaCO}_3(\text{s})$ im geschlossenen System ohne Gasphase .....	237
7.3.2	Löslichkeit von $\text{CaCO}_3(\text{s})$ und anderen Carbonaten im Gleichgewicht mit $p_{\text{CO}_2}$ .....	239
7.3.3	Löslichkeit von Carbonaten im geschlossenen System mit $C_T = \text{konstant}$ .....	241
7.4	<i>Löslichkeit von Sulfiden</i> .....	242
7.5	<i>Löslichkeit von <math>\text{SiO}_2</math> und Silikaten</i> .....	244
7.5.1	Löslichkeit von $\text{SiO}_2(\text{s})$ .....	244
7.5.2	Löslichkeit von Kaolinit .....	245
7.5.3	Löslichkeit und Stabilität im System K-Feldspat / Muskovit / Kaolinit ..	246
7.5.4	Löslichkeit von Albit als Funktion des $p_{\text{CO}_2}$ .....	248
7.6	<i>Abhängigkeit der Löslichkeit von Temperatur, Ionenstärke, Druck, Grösse der Partikel</i> .....	249
	Beispiel 7.2: Löslichkeit von $\text{CaCO}_3(\text{s})$ und von $\text{SiO}_2(\text{s})$ in Funktion der Temperatur .....	250
7.7	<i>Welche feste Phase kontrolliert die Löslichkeit?</i> .....	250
7.7.1	Löslichkeit und Stabilität verschiedener fester Phasen .....	250
	Beispiel 7.3: Stabilität von $\text{FeS}(\text{s})$ oder $\text{FeCO}_3(\text{s})$ in Gegenwart von Sulfid .....	252
	Beispiel 7.4: Löslichkeit von Cu in Gegenwart von Carbonat.....	255
7.7.2	Komponenten, Phasen und Freiheitsgrade .....	258
	Beispiel 7.5: Koexistenz verschiedener Phasen .....	259
7.8	<i>Sind feste Phasen im Löslichkeitsgleichgewicht?</i> .....	260
	Gleichgewichtskohlensäure, Sättigungs-pH und Sättigungs-Indizes ...	260
	Beispiel 7.6: Überprüfung der Sättigung mit Calciumcarbonat in einem Grundwasser .....	262
7.9	<i>Kinetik der Nukleierung und Auflösung fester Phase</i> .....	263
7.9.1	Theorie des Kristallwachstums .....	263
7.9.2	Nukleierung.....	265
7.9.3	Wachstumskinetik.....	265
7.9.4	Auflösungskinetik.....	267
	<i>Weiterführende Literatur</i> .....	267
	<i>Übungen</i> .....	267

<b>8</b>	<b>Redoxprozesse.....</b>	<b>269</b>
8.1	<i>Einleitung.....</i>	269
8.2	<i>Definitionen – Oxidation und Reduktion.....</i>	270
8.2.1	Oxidation und Reduktion .....	270
	Beispiel 8.1: Redox-Stöchiometrie .....	270
8.2.2	Die Oxidationszahl.....	271
8.3	<i>Der globale Elektronenkreislauf (Fotosynthese, Respiration).....</i>	272
8.4	<i>Redox-Gleichgewichte und Redoxintensität .....</i>	274
8.4.1	Redoxintensität und Redoxpotenzial .....	275
	Beispiel 8.2: $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ .....	277
8.4.2	Einfluss der Spezierung.....	278
8.5	<i>Einfache Berechnungen von Redoxgleichgewichten.....</i>	279
8.5.1	Doppeltlogarithmisches Diagramm.....	279
	Beispiel 8.3: $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ .....	279
	Beispiel 8.4: $\text{SO}_4^{2-}/\text{HS}^-$ .....	281
	Beispiel 8.5: Einfache $p\varepsilon$ -(E <sub>H</sub> )-Rechnungen .....	282
	Beispiel 8.6: Cl-Spezies.....	284
8.5.2	$p\varepsilon$ -pH-Diagramme.....	286
8.5.3	Redox-Puffer.....	287
	Beispiel 8.7: $p\varepsilon$ /pH-Diagramm für Fe, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O .....	288
8.6	<i>Durch Mikroorganismen katalysierte Redoxprozesse.....</i>	292
8.6.1	Sequenz der Redoxreaktionen unter dem Einfluss der Mikroorganismen .....	292
	i) Denitrifikation .....	294
	ii) Reduktion von Mangan- und Eisenoxiden .....	295
	iii) Sulfatreduktion .....	295
	iv) Methanbildung .....	296
	v) Fermentationsreaktionen .....	296
8.6.2	Oxidationsreaktionen durch Mikroorganismen .....	297
8.6.3	Einfluss von Redoxreaktionen auf Säure-Base-Verhältnisse.....	298
8.7	<i>Kinetik von Redoxprozessen.....</i>	298
8.7.1	Oxidation von Fe(II) zu Fe(III) durch O <sub>2</sub> .....	298
8.7.2	Oxidation von Mn(II) .....	303
8.7.3	Oxidation von Schwefelwasserstoff mit Sauerstoff.....	304
	Beispiel 8.8: $k_{(S-II)}$ und Halbwertszeit von H <sub>2</sub> S mit O <sub>2</sub> bei pH 7 .....	305
8.8	<i>Oxidation durch Sauerstoff.....</i>	306
8.8.1	Thermodynamische Parameter der Sauerstoffreaktionen.....	306

8.8.2	Wasserstoffperoxid $H_2O_2$ .....	307
8.8.3	Die Ein-Elektronenschritte bei der Reduktion von $O_2$ .....	308
8.8.4	Das Fenton-Reagens.....	309
8.8.5	Singuletsauerstoff.....	309
8.8.6	Kann die Redox-Reaktivität mit Hilfe der Thermodynamik abgeschätzt werden?.....	309
8.9	<i>Fotochemische Redoxprozesse</i> .....	311
8.9.1	Fotochemische Reaktionen in Gewässern.....	311
8.9.2	Lichtabsorption.....	313
8.9.3	Indirekte fotochemische Umwandlungen: Produktion von reaktiven Sauerstoffspezies.....	314
8.9.4	Direkte fotochemische Umwandlungen.....	317
8.9.5	Eisenredoxkreislauf unter dem Einfluss von fotochemischen Reaktionen.....	317
8.10	<i>Die Messung des Redox-Potenzials in natürlichen Gewässern</i> .....	319
	Beispiel 8.9: Abschätzung von $E_H$ oder $p_E$ aus analytischer Information.....	322
8.11	<i>Glaselektrode; ionenselektive Elektroden</i> .....	323
	<i>Weiterführende Literatur</i> .....	324
	<i>Übungen</i> .....	325
<b>9</b>	<b>Grenzflächenchemie</b> .....	<b>329</b>
9.1	<i>Einleitung</i> .....	329
9.2	<i>Partikel in natürlichen Gewässern</i> .....	330
9.3	<i>Wechselwirkungen an der Grenzfläche zwischen fester Phase und Wasser</i> .....	333
9.3.1	Die koordinative Bindung: Oberflächenkomplexe.....	333
9.3.2	Elektrostatistische und andere Wechselwirkungen.....	333
9.3.3	Wechselwirkungen nichtpolarer Verbindungen an Oberflächen.....	334
9.4	<i>Adsorption aus der Lösung</i> .....	335
9.4.1	Adsorptionsisothermen.....	335
9.4.2	Langmuir-Adsorptionsisotherme und Freundlich-Isotherme.....	335
9.4.3	Die Oberflächenspannung.....	338
9.5	<i>Oxidoberflächen: Säure-Base-Reaktionen, Wechselwirkung mit Kationen und Anionen</i> .....	339
9.5.1	Oberflächenkomplexe an Oxidoberflächen.....	339