

Walter Kölle

Wasseranalysen – richtig beurteilt

Grundlagen, Parameter,
Wassertypen, Inhaltsstoffe

Vierte Auflage



Walter Kölle

**Wasseranalysen –
richtig beurteilt**

Walter Kölle

Wasseranalysen – richtig beurteilt

Grundlagen, Parameter, Wassertypen, Inhaltsstoffe,

Vierte Auflage

WILEY-VCH
Verlag GmbH & Co. KGaA

Autor

Dr. Walter Kölle
Heesternwinkel 7
30657 Hannover
Deutschland

4. Auflage 2017

Alle Bücher von Wiley-VCH werden sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autoren, Herausgeber und Verlag in keinem Fall, einschließlich des vorliegenden Werkes, für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler irgendeine Haftung.

**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.

© 2017 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA,
Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieses Buches darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikroverfilmung oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen, Handelsnamen oder sonstigen Kennzeichen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, dass diese von jedermann frei benutzt werden dürfen. Vielmehr kann es sich auch dann um eingetragene Warenzeichen oder sonstige gesetzlich geschützte Kennzeichen handeln, wenn sie nicht eigens als solche markiert sind.

Umschlaggestaltung Adam-Design, Weinheim,
Deutschland

Satz le-tex publishing services GmbH, Leipzig,
Deutschland

Print ISBN 978-3-527-34285-3

ePDF ISBN 978-3-527-80786-4

ePub ISBN 978-3-527-80788-8

Mobi ISBN 978-3-527-80789-5

oBook ISBN 978-3-527-80787-1

Gedruckt auf säurefreiem Papier.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort zur vierten Auflage XIII

1	Grundlagen	1
1.1	Maßeinheiten: Menge und Masse	1
1.2	Dezimalvorsilben	3
1.3	Reaktionstypen	4
1.3.1	Lösungs- und Fällungsreaktionen	4
1.3.2	Reduktions- und Oxidationsreaktionen („Redoxreaktionen“)	5
1.3.3	Ionenaustauschreaktionen	8
1.3.4	Neutralisationsreaktionen	9
1.3.5	Sorptionsreaktionen	9
1.3.6	Reaktionsgleichungen	10
1.4	Reaktionsgeschwindigkeiten und Hemmung von Reaktionen	11
1.4.1	Allgemeines	11
1.4.2	Reaktionskinetik	12
1.4.3	Radioaktiver Zerfall	13
1.4.4	Bakterienwachstum	13
1.4.5	Hemmung von Reaktionen	13
1.5	Titration	14
1.6	Ionenbilanz	15
1.6.1	„Klassische“ Ionenbilanz	15
1.6.2	Ionenbilanz unter Berücksichtigung der Komplexbildung	17
1.7	Aufbau eines Analysenformulars	18
1.7.1	Allgemeine Information	18
1.7.2	Gliederung der Parameterliste	18
1.8	Angabe von Analyseergebnissen	19
1.8.1	Angabe als Oxide	21
1.8.2	Angabe: „nicht nachweisbar“, „Spuren“	21
1.8.3	Angabe: „Konzentration = 0“	22
1.9	Angabe von Mischungsverhältnissen	22
1.10	Laboratorien, Analysenwerte, Grenzwerte	23
1.10.1	Gerundete Zahlenwerte	25
1.10.2	Nitratgrenzwerte	26

- 1.10.3 „Ausnahmegrenzwerte“ 27
- 1.10.4 Geogen oder anthropogen? 28
- 1.10.5 Grenzwerte für ungelöste Substanzen 28
- 1.11 Umgang mit großen Datenmengen und „Ausreißern“ 30
 - 1.11.1 Häufigkeitsverteilungen 32
 - 1.11.2 Häufigkeitsverteilungen im Wahrscheinlichkeitsnetz 34
 - 1.11.3 Arithmetischer Mittelwert 35
 - 1.11.4 Geometrischer Mittelwert 36
 - 1.11.5 Medianwert, Perzentile 36
 - 1.11.6 Umgang mit Ausreißern und Fehlern 37
- 1.12 Umgang mit Kundenreklamationen 39
- 1.13 Datenverarbeitung, Datensicherung 41
 - 1.13.1 Allgemeines 41

- 2 Wassertypen, Identifizierung von Wässern 45**
 - 2.1 Destilliertes (vollentsalztes) Wasser 45
 - 2.2 Regenwasser 46
 - 2.2.1 Emissionen in die Atmosphäre 46
 - 2.2.2 Beschaffenheit des Regenwassers 47
 - 2.3 See- und Talsperrenwasser 50
 - 2.4 Grundwasser 51
 - 2.5 Flusswasser 52
 - 2.6 Wasser in Wasserwerken 53
 - 2.7 Wasser in Hallenbädern 55
 - 2.8 Abwasser 56
 - 2.8.1 Kühlwasser 56
 - 2.8.2 Industrieabwasser 57
 - 2.8.3 Kommunales Abwasser 59
 - 2.9 Meerwasser 61
 - 2.10 Mineralwässer, Quellwässer, Tafelwässer, Heilwässer 61
 - 2.11 Lagerstättenwasser 63
 - 2.12 Identifizierung von Wässern 64
 - 2.12.1 Unterscheidung individueller Wässer 64
 - 2.12.2 Identifizierung reiner Wässer in Mischungen 65
 - 2.12.3 Identifizierung von Sickerwässern in Gebäuden 65
 - 2.13 Sonstige, spezielle Wässer 66

- 3 Physikalische, physikalisch-chemische und allgemeine Parameter 69**
 - 3.1 Temperatur 70
 - 3.1.1 Temperatur natürlicher Wässer 70
 - 3.1.2 Temperaturänderungen 71
 - 3.1.3 Ausschlusskriterien 73
 - 3.1.4 „Falsche Temperaturen“ 73
 - 3.1.5 Temperaturbestimmung durch Isotopenanalyse 73
 - 3.2 Elektrische Leitfähigkeit 74

- 3.2.1 Allgemeines 74
- 3.2.2 Anwendungsbeispiele 75
- 3.2.3 Typische Werte der elektrischen Leitfähigkeit 76
- 3.3 pH-Wert, Säure und Lauge in der Umwelt 77
 - 3.3.1 pH-Wert 77
 - 3.3.2 Rechnerischer Umgang mit dem pH-Wert 80
 - 3.3.3 Säure und Lauge in der Umwelt 82
 - 3.3.4 Beeinflussung des pH-Wertes auf der Rohwasserseite und bei der Wasseraufbereitung 86
- 3.4 Sauerstoff 86
 - 3.4.1 Allgemeines 86
 - 3.4.2 Herkunft 87
 - 3.4.3 Chemie 87
 - 3.4.4 Eckpunkte der Konzentration 88
 - 3.4.5 Ausschlusskriterien 89
 - 3.4.6 Konzentrationsänderungen im Rohwasser 89
 - 3.4.7 Konzentrationsunterschiede Roh-/Reinwasser 90
 - 3.4.8 Analytik 90
 - 3.4.9 Wirkungen 91
- 3.5 Kohlenstoffdioxid 93
 - 3.5.1 Allgemeines 93
 - 3.5.2 Geochemische Aspekte 93
 - 3.5.3 Wirkung auf den Menschen 94
 - 3.5.4 Historische Wortschöpfungen 95
- 3.6 Geruch und Geschmack 96
 - 3.6.1 Allgemeines 96
 - 3.6.2 Ursachen von Geruchsproblemen in der Praxis 98
- 3.7 Färbung 99
 - 3.7.1 Allgemeines 99
 - 3.7.2 Herkunft 100
 - 3.7.3 Eckpunkte des Parameterwertes 100
 - 3.7.4 Änderungen des Parameterwertes 101
 - 3.7.5 Analytik 101
 - 3.7.6 Wirkungen 102
- 3.8 Trübung 102
 - 3.8.1 Allgemeines 102
 - 3.8.2 Herkunft 102
 - 3.8.3 Eckpunkte des Parameterwertes 103
 - 3.8.4 Änderungen des Parameterwertes 104
 - 3.8.5 Analytik 105
- 3.9 Redoxspannung 105
 - 3.9.1 Kontrolle der Desinfektion 106
 - 3.9.2 Kontrolle der Brunnenverockerung 107
 - 3.9.3 Redoxspannung als Milieuindikator 107
- 3.10 Aufgegebene Parameter (Abdampfrückstand, Glührückstand) 109

- 3.10.1 Allgemeines 109
- 3.10.2 Abdampfrückstand, Glührückstand 109

- 4 Anorganische Wasserinhaltsstoffe, Hauptkomponenten 111**
- 4.1 Erdalkalimetalle, Härte 111
 - 4.1.1 Calcium 117
 - 4.1.2 Magnesium 122
 - 4.1.3 Strontium 125
 - 4.1.4 Barium 127
- 4.2 Alkalimetalle 129
 - 4.2.1 Natrium 130
 - 4.2.2 Kalium 133
- 4.3 Eisen und Mangan 137
 - 4.3.1 Eisen 137
 - 4.3.2 Mangan 154
- 4.4 Anionen (außer Nitrit und Nitrat) 164
 - 4.4.1 Chlorid 164
 - 4.4.2 Bromid 175
 - 4.4.3 Iodid (klassische Schreibweise: „Jodid“) 176
 - 4.4.4 Sulfat, Sulfit, Schwefelwasserstoff 177
 - 4.4.5 Carbonat, Hydrogencarbonat 185
 - 4.4.6 Phosphat 187
 - 4.4.7 Kieselsäure (Silicat) 196
- 4.5 Stickstoff und Stickstoffverbindungen 200
 - 4.5.1 Nitrat 203
 - 4.5.2 Nitrit 211
 - 4.5.3 Ammonium 213
- 4.6 Chemische Verschmutzungsindikatoren 221

- 5 Anorganische Wasserinhaltsstoffe, Spurenstoffe 223**
- 5.1 Datenbasis 224
- 5.2 Mobilisierungs- und Immobilisierungsprozesse 227
 - 5.2.1 Prozesse in der Natur 227
 - 5.2.2 Mobilisierung durch Korrosionsprozesse 229
 - 5.2.3 Sonstige Mobilisierungsprozesse 230
 - 5.2.4 Spurenstoffe in der Landwirtschaft 230
- 5.3 Parameter 231
 - 5.3.1 Aluminium 232
 - 5.3.2 Antimon 234
 - 5.3.3 Arsen 235
 - 5.3.4 Blei 238
 - 5.3.5 Bor 243
 - 5.3.6 Cadmium 244
 - 5.3.7 Chrom 246
 - 5.3.8 Cyanid 248

- 5.3.9 Fluorid 249
- 5.3.10 Gadolinium 250
- 5.3.11 Kupfer 251
- 5.3.12 Nickel und Cobalt 253
- 5.3.13 Quecksilber 256
- 5.3.14 Selen 259
- 5.3.15 Silber 260
- 5.3.16 Thorium 262
- 5.3.17 Uran 262
- 5.3.18 Zink 265
- 5.3.19 Zinn 268
- 5.3.20 Asbest 270

6 Organische Wasserinhaltsstoffe 271

- 6.1 Allgemeines 271
- 6.2 Substanzen, die aus Molekülen einheitlicher Beschaffenheit bestehen 273
 - 6.2.1 Eigenschaften einheitlicher organischer Substanzen 273
 - 6.2.2 Herkunft einheitlicher organischer Substanzen 273
 - 6.2.3 Wirkungen einheitlicher organischer Substanzen 274
- 6.3 Refraktäre Substanzen 274
 - 6.3.1 Eigenschaften refraktärer organischer Substanzen 275
 - 6.3.2 Herkunft refraktärer organischer Substanzen 276
 - 6.3.3 Wirkungen refraktärer organischer Substanzen 282
 - 6.3.4 Bilder zum Thema „organische Substanzen“ 283
- 6.4 Organische Wasserinhaltsstoffe, Parameter 284
 - 6.4.1 Biochemischer Sauerstoffbedarf 285
 - 6.4.2 Chemischer Sauerstoffbedarf (bestimmt mit Kaliumdichromat) 286
 - 6.4.3 Oxidierbarkeit (chemischer Sauerstoffbedarf bestimmt mit Kaliumpermanganat), Kaliumpermanganatverbrauch 287
 - 6.4.4 Gelöster organischer Kohlenstoff („DOC“), gesamter organischer Kohlenstoff („TOC“) 288
 - 6.4.5 Ausblasbarer organischer Kohlenstoff („POC“, Purgeable Organic Carbon) 290
 - 6.4.6 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe („PAK“) 290
 - 6.4.7 Organische Chlorverbindungen 291
 - 6.4.8 Pflanzenschutzmittel- und Biozidproduktwirkstoffe 293
 - 6.4.9 Polychlorierte und polybromierte Biphenyle und Terphenyle, PCB und PCT 298
 - 6.4.10 Trihalogenmethane („Haloforme“) 299
 - 6.4.11 Benzol 301
 - 6.4.12 Acrylamid, Epichlorhydrin und Vinylchlorid 301
 - 6.4.13 Arzneimittelrückstände 303
 - 6.4.14 Röntgenkontrastmittel 307
 - 6.4.15 Perfluorierte Verbindungen 309

6.4.16	Organophosphonsäuren	310
6.4.17	Hydrazin, Dimethylhydrazin	311
6.4.18	Melamin	311
6.4.19	Methyltertiärbutylether (MTBE)	312
6.4.20	Sonstige organische Spurenstoffe	313
6.4.21	Aufgegebene Parameter (Kjeldahl-Stickstoff; mit Chloroform extrahierbare Stoffe; gelöste oder emulgierte Kohlenwasserstoffe, Mineralöle; Phenole; oberflächenaktive Stoffe)	319
6.5	Methan (Gärung und Faulung)	324
6.5.1	Allgemeines	324
6.5.2	Methan	325
7	Calcitsättigung	329
7.1	Einführung	329
7.2	Kohlensäure	330
7.2.1	Basekapazität bis pH 8,2	332
7.2.2	Säurekapazität bis pH 4,3	332
7.2.3	Säurekapazität bis pH 8,2	333
7.3	Rolle des Calciums	334
7.3.1	Wässer im Zustand der Calcitsättigung	336
7.3.2	Wässer, die vom Zustand der Calcitsättigung abweichen	337
7.3.3	Einfluss unterschiedlicher Parameter	339
7.3.4	Der pH-Wert der Calciumcarbonatsättigung (Sättigungs-pH-Wert)	340
7.3.5	Calcitlösekapazität	340
7.4	Beurteilung eines Wassers im Hinblick auf die Calcitsättigung	341
7.5	Analysenangaben	347
7.6	Grenzwert	348
7.7	Ausschlusskriterien	349
7.8	Beeinflussung des Sättigungszustandes	351
7.8.1	Rohwasserseitige Beeinflussung, Stoffumsätze	351
7.8.2	Beeinflussung im Rahmen der Trinkwasseraufbereitung	354
7.9	Bedeutung der Calcitsättigung	355
7.9.1	Korrosion von Blei	355
7.9.2	Die „Kalk-Rost-Schutzschicht“	355
7.9.3	Korrosion von Zink	356
7.9.4	Reaktionen mit Zementmörtel	356
7.9.5	Reaktionen mit Asbestzement	356
7.9.6	Calcitübersättigung	356
7.9.7	Bilder zum Thema „Calciumcarbonat in technischen Anlagen“	357
8	Mikrobiologische Parameter und Desinfektionsmittel	359
8.1	Bakteriologische Verschmutzungsindikatoren, Hygiene	361
8.1.1	Bakteriologische Verschmutzungsindikatoren	362
8.1.2	Grenzwerte	364

8.1.3	Infektionen über den Luftpfad	367
8.1.4	Interne Probleme	369
8.1.5	Bewertung	371
8.2	Desinfektionsmittel	371
8.2.1	Chlor („freies Chlor“)	371
8.2.2	Chloramin („gebundenes Chlor“)	374
8.2.3	Chlordioxid	376
8.2.4	Ozon	377
8.2.5	Wasserstoffperoxid	378
8.2.6	Desinfektionsverfahren in Sonderfällen	378
8.2.7	Elektrochemische Desinfektionsmethoden	379
9	Radioaktivität	381
9.1	Vorbemerkung	381
9.2	Allgemeines	381
9.3	Radioaktive Spaltprodukte	384
9.4	Aktivierungsprodukte, Tritium	385
9.5	Maßeinheiten	385
9.6	Daten	387
9.7	Erfahrungen	388
9.8	Grenzwerte	388
9.9	Gefährdungssituation in der Bundesrepublik	391
10	Chronik der gesetzlichen Rahmenbedingungen	393
10.1	Rechtlicher Rahmen	393
10.2	Entwicklung	395
	Anhang A Tabellenanhang	417
	Anhang B Analysenanhang	427
	Abkürzungsverzeichnis und Glossar	459
	Literatur	473
	Sachverzeichnis	495

Vorwort zur vierten Auflage

Nichts ist beständiger als der Wandel. Mit der vierten Auflage wird das Buch „Wasseranalysen – richtig beurteilt“ erneut aktualisiert. Die vier Auflagen spiegeln über einen Zeitraum von 15 Jahren sowohl die Entwicklung des Buches, als auch des Sachgebietes wider. Diese Entwicklung kann anhand der Vorworte für die Auflagen 1 bis 3 (die inzwischen auf die Website verschoben worden sind) nachvollzogen werden. Darüber hinaus geben die Vorworte auch Auskunft darüber, wem der Autor zu Dank verpflichtet war und auch heute noch ist.

In der vierten Auflage beziehen sich die Hinweise auf die Trinkwasserverordnung nun auf die aktuellen Fassungen vom August 2013 und danach, nachdem in der dritten Auflage auf den Referentenentwurf zur Fassung der Trinkwasserverordnung vom Mai 2011 Bezug genommen werden musste. Soweit möglich wurden alle Wasserqualitätsparameter nicht nur nach Maßgabe der Grenzwerte nach der Trinkwasserverordnung beurteilt, sondern auch im Hinblick auf die Zielwerte nach dem Europäischen Fließgewässermemorandum bewertet.

Gründlich überarbeitet wurden auch die Bilderserien und die Erläuterungen dazu auf der Website. Dort sind auch Hilfsmittel verfügbar wie z. B. Wahrscheinlichkeitsnetze. Die Internet-Adresse lautet: www.wiley-vch.de/home/wasseranalysen.

Im Text waren zahlreiche Aktualisierungen erforderlich. Besonders weitreichend waren sie in den folgenden Kapiteln:

Organische Wasserinhaltsstoffe (Kap. 6): Die Fortschritte der Analysetechnik führen dazu, dass immer mehr neue Substanzklassen in den Gewässern gefunden werden. Mit elf neu aufgenommenen Parametern wird dieser Tatsache Rechnung getragen.

Berechnung der Calcitsättigung (Kap. 7): Die Rechenmethode zur Berechnung der Calcitsättigung nach DIN 38404-10 ist im Dezember 2012 überarbeitet worden. Ausführlich erörtert wird die aktualisierte Rechenmethode anhand der Softwareprodukte CAS 4.2 von Klaus Johannsen, Hamburg-Harburg, WinWASI 5.0 der Firma Bieser und Partner, Bensheim und dem Online-Rechenmodul „Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts-Berechnung“ des Technologiezentrums Wasser, Karlsruhe. Ebenfalls getestet wurde das thermodynamische Rechenprogramm PHREEQC. Anhand der Analysen aus dem Analysenanhang wurden die Rechenergebnisse verglichen.

Radioaktivität (Kap. 9): Mit der Fassung der Trinkwasserverordnung vom November 2015 wurde die Bewertung radioaktiver Stoffe aktualisiert. Die Bewertungsmethode wird ausführlich und anhand von vier Tabellen wiedergegeben.

Der Autor dankt an dieser Stelle den Herren PD Dr. Klaus Johannsen und Dipl.-Ing. Rüdiger Böckle für die Überlassung der von ihnen entwickelten Softwareprodukte zur Berechnung der Calcitsättigung. Nicht zuletzt dankt er seinem Freund und ehemaligen Kollegen Herrn Dr. Bernd Schneider, der – wie immer – wertvolle Hinweise gegeben hat.

Hannover, Januar 2017

Walter Kölle

1

Grundlagen

1.1

Maßeinheiten: Menge und Masse

Dieser Abschnitt enthält keine Systematik über Maßeinheiten. Dies ist auch nicht erforderlich. Viele Maßeinheiten sind dem Leser geläufig. Andere Einheiten wie z. B. diejenigen, in denen die Trübung von Wässern angegeben wird, sind so speziell, dass sie im Textzusammenhang erläutert werden. Zwei Einheiten, die der Menge und der Masse, sind jedoch besonders wichtig. Ihre Kenntnis ist eine unverzichtbare Voraussetzung dafür, die Sprache des Chemikers zu verstehen. Diese beiden Einheiten müssen daher vorab diskutiert werden.

Die Maßeinheit für die Menge ist das Mol (mol) bzw. Millimol (mmol) und für die Masse das Gramm (g) bzw. Milligramm (mg). Einheiten, die davon abgeleitet werden, sind beispielsweise die Konzentrationen (z. B. mmol/l und mg/l). Was bedeuten in diesem Zusammenhang Menge und Masse?

Im täglichen Leben ist die Unterscheidung von Menge und Masse jedem geläufig: Im Supermarkt kauft man Eier nach ihrer Menge (z. B. zehn Stück). Eier sind offenbar leichter zu zählen als zu wägen. Das Vorhaben, in einem Laden 100 g Eier zu kaufen, erscheint uns daher absurd.

Mehl kauft man dagegen nach seiner Masse (z. B. 500 g). Beim Mehl gibt es (unter realistischen Bedingungen) keine sinnvoll zählbaren Portionen. Also wird Mehl gewogen. Der Vorsatz, in einem Laden zehn Stück Mehl zu kaufen, ist daher ebenfalls absurd.

Wenn das Mol ein Maß für die Menge eines Stoffes ist, muss entsprechend den bisherigen Ausführungen das Mol ein Zahlwort sein, ebenso wie das Dutzend oder die Million. Der Zahlenwert des Mols liegt bei $6,02 \times 10^{23}$ (Avogadro-Konstante). Es gilt die Übereinkunft, dass man die Bezeichnung „Mol“ nur für Atome, Ionen, Moleküle und Ladungen im atomaren bzw. molekularen Bereich anwendet.

Anmerkung

Die Avogadro-Konstante ist unter der nicht ganz korrekten Bezeichnung „Loschmidt'sche Zahl“ bekannter.

Definitionsgrundlage für das Mol ist die relative Atommasse bzw. Molmasse (früher: „Atomgewicht“ und „Molekulargewicht“). Ein Mol einer Substanz hat eine Masse in Gramm, die der relativen Atommasse bzw. Molmasse dieser Substanz entspricht. Ursprünglich hat man dem Wasserstoff als dem leichtesten aller Elemente eine relative Atommasse von genau 1 zugeordnet. Die relative Atommasse von Sauerstoff lag bei 15,872 und die von Kohlenstoff bei 11,916. Später hat man aus Gründen der Zweckmäßigkeit den Sauerstoff mit einer relativen Atommasse von genau 16 als Bezugsgröße gewählt. Die heutigen relativen Atommassen basieren auf dem Kohlenstoffisotop ^{12}C mit einer relativen Atommasse von genau 12. Jedes Mol einer Substanz enthält gleich viele Teilchen, nämlich $6,02 \times 10^{23}$.

Die relative Atommasse der Elemente und die relativen Molmassen der Verbindungen können überall nachgelesen werden, wo Aussagen über Elemente und Verbindungen gemacht werden, also nicht nur in einschlägigen Nachschlagewerken, sondern auch in Chemikalienkatalogen und oft auch auf den Etiketten von Chemikalienbehältnissen.

Chemiker und Nichtchemiker haben eines gemeinsam: Sie neigen dazu, in Massen und in Massenkonzentrationen (z. B. Gramm pro Liter) zu denken. Das hat einen einfachen Grund: Das wichtigste Bindeglied zwischen der Materie und dem Menschen ist die Waage. Massen und Massenkonzentrationen sind daher sehr viel anschaulicher als Mengen und molare Konzentrationen. Dass die Neigung zum Gebrauch von Masseneinheiten nicht immer sinnvoll ist, soll das folgende Beispiel zeigen:

„Wie viele kg Reifen (= x) passen auf 80 kg Felgen?“ Wenn man von einer relativen Reifenmasse von 1,5 und von einer relativen Felgenmasse von 0,8 ausgeht, resultiert: $x = 1,5/0,8 \times 80 = 150$ kg. Auf 80 kg Felgen passen also 150 kg Reifen. Wie man leicht nachprüfen kann, lässt sich das Ergebnis auch folgendermaßen schreiben: „ $150/1,5 = 100$ Stück Reifen passen auf $80/0,8 = 100$ Stück Felgen“.

Anmerkung

Die relativen Reifen- und Felgenmassen sind dimensionslos und entsprechen in der Chemie den relativen Atom- bzw. Molekülmassen. Die Mengeneinheit entspricht in der Chemie dem Mol. Die Stückzahl innerhalb einer Menge spielt, ebenso wie die Avogadro-Konstante in der Chemie, keine besonders wichtige Rolle.

Das Beispiel zeigt, dass Substanzen, die miteinander wechselwirken, nur über die beteiligten Mengen sinnvoll beschrieben werden können. Dies gilt für Reifen und Felgen ebenso wie für chemische Substanzen. Weil aber die Masseneinheiten anschaulicher sind, ist das häufige Hin-und-her-Rechnen zwischen Massen- und Mengeneinheiten in der Chemie, speziell in der Wasserchemie, an der Tagesordnung.

Die bisherigen Ausführungen haben deutlich gemacht, dass für den Chemiker und denjenigen, der ihn verstehen möchte, die molaren Einheiten unverzichtbar sind. Sie werden beispielsweise benötigt bei der Auswertung von Analyseergebnissen, bei der Beurteilung der Analysengenauigkeit, bei der Aufstellung von Reaktionsgleichungen und bei der Berechnung von Stoffumsätzen chemischer Reaktionen. Wenn unterschiedliche Wasserinhaltsstoffe (z. B. Calcium und

Magnesium) zu einer übergeordneten Gruppe (z. B. „Wasserhärte“) zusammengefasst werden sollen, ist das nur in molaren Einheiten (z. B. „Summe Erdalkalien“ in mmol/l) möglich (wie sinnvoll eine solche Zusammenfassung ist, wird in Abschn. 4.1 diskutiert). Wichtig ist auch, dass der pH-Wert auf molarer Grundlage definiert ist. Molare Größen vom Typ „Kilomol pro Hektar“ (kmol/ha) sind daher auch Standard bei der Angabe von Umweltbelastungen durch Säuren, beispielsweise im Zusammenhang mit dem sauren Regen.

Natürlich haben auch Massen und Massenkonzentrationen als Einheiten eine Berechtigung. Bei manchen Wasserinhaltsstoffen sind molare Angaben nicht erforderlich, nicht sinnvoll und oft nicht einmal möglich. Der letztgenannte Fall gilt vor allem für Substanzen, die als Gruppe behandelt werden wie beispielsweise die „Kohlenwasserstoffe“ und die „oberflächenaktiven Stoffe“ und andere. Nicht erforderlich sind molare Angaben bei Stoffen, die im Trinkwasser schon im Spurenbereich unerwünscht sind und deren Konzentrationen üblicherweise nicht nur unterhalb der jeweiligen Grenzwerte, sondern meist auch unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenzen liegen. Die Fassungen der Trinkwasserverordnung vom Mai 2001 und danach verwenden nur Massenkonzentrationen (mg/l). In allen älteren Fassungen der Trinkwasserverordnung wurden Konzentrationen, soweit sinnvoll möglich, zweigleisig in Massen- und in molaren Konzentrationen angegeben.

Tabelle A.1 im Tabellenanhang enthält diejenigen relativen Atom- bzw. Molekülmassen, die zur Auswertung und zum Verständnis von Wasseranalysen häufiger benötigt werden. In Abschn. 1.3.6 „Reaktionsgleichungen“ wird gezeigt, wie mit molaren Einheiten umzugehen ist.

1.2

Dezimalvorsilben

Die Konzentrationen, die in der Wasserchemie benutzt werden, bewegen sich über einen Bereich von ca. neun Dezimalstellen, in Einzelfällen auch mehr. Es gibt gute Gründe dafür, auch bei großen Konzentrationsunterschieden die Konzentrationseinheit beizubehalten (in der Regel die Einheit mg/l) und unterschiedliche Konzentrationsbereiche durch das Dezimalkomma auszudrücken. Beispielsweise schreibt die Trinkwasserverordnung vom Mai 2001 für polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) einen Grenzwert von 0,0001 mg/l (entsprechend 0,1 µg/l) vor. Mit einer solchen Schreibweise vermeidet man Fehler, die beim Wechsel der Maßeinheit entstehen können. Solche Fehler waren in der Vergangenheit vor allem dadurch vorprogrammiert, dass das Zeichen µ zum Schreiben der Einheit Mikrogramm auf vielen Schreibmaschinen nicht verfügbar war und z. T. auf abenteuerliche Weise zu Papier gebracht wurde.

Dieser Gesichtspunkt spielt heute keine Rolle mehr, sodass der Autor die Schreibweise mit entsprechenden Dezimalvorsilben vorzieht. Auf diese Weise vermeidet man Fehler beim Abzählen der Kommastellen. Solche Fehler sind vorprogrammiert durch eine Redeweise, bei der aus Bequemlichkeit Wörter oder

Silben ausgelassen werden. Das gesprochene „null null eins“ kann (je nach Art der Auslassung) bedeuten: 0,01 oder 0,001. Bequemlichkeiten dieser Art dürfen unter keinen Umständen akzeptiert werden.

Es bedeuten:

10^{-12}	Pico	p	(1 pg = 1/1000 ng)
10^{-9}	Nano	n	(1 ng = 1/1000 μ g)
10^{-6}	Mikro	μ	(1 μ g = 1/1000 mg)
10^{-3}	Milli	m	(1 mg = 1/1000 g)
10^2	Hekto	h	(1 ha = 100 a = 10 000 m ²)
10^3	Kilo	k	(1 kmol = 1000 mol)
10^6	Mega	M	
10^9	Giga	G	
10^{12}	Tera	T	

Einige dieser Vorsilben sind nur in speziellen Zusammenhängen gebräuchlich, z. B. bei der Angabe der Lichtwellenlänge in Nanometer oder des jährlichen Strombedarfs einer Industriegesellschaft in Terawattstunden. Hohe Zahlenwerte bis in den 10^{12} -Bereich werden bei der Angabe von Radioaktivitätswerten in Becquerel und sehr niedrige bis in den 10^{-12} -Bereich bei der Angabe in Curie erreicht.

Die Dezimalvorsilbe Kilo ist in „Kilogramm“ gebräuchlich, im Zusammenhang mit molaren Einheiten dagegen ungewohnt. Mit der Einheit „Kilomol pro Flächen- und Zeiteinheit“ ($\text{kmol} \times \text{ha}^{-1} \times \text{a}^{-1}$) wird die Säurebelastung aus den sauren Niederschlägen pro Jahr (a) angegeben. In der Datenverarbeitung gelten Potenzen von 2: Kilo = 2^{10} (= 1024), Mega = 2^{20} (= $1,05 \times 10^6$), Giga = 2^{30} (= $1,07 \times 10^9$), Tera = 2^{40} (= $1,1 \times 10^{12}$).

1.3

Reaktionstypen

Im Wasserfach ist es zweckmäßig, die folgenden Reaktionstypen zu unterscheiden.

1.3.1

Lösungs- und Fällungsreaktionen

Hierbei handelt es sich um Reaktionen, die auf Unterschieden der Löslichkeit von Substanzen beruhen. Als Auslöser einer solchen Reaktion kommen beispielsweise in Betracht: Änderungen der Temperatur, des pH-Wertes oder der Konzentration sowie die Zumischung anderer Substanzen, die mit den bereits vorhandenen Substanzen reagieren. Bekannte Beispiele sind die Auflösung von Kalk durch Kohlenstoffdioxid und die Abscheidung von Kalk durch Erwärmen des Wassers, durch CO_2 -Ausgasung oder durch Erhöhen des pH-Wertes.

Die Sättigungskonzentration einer Substanz ist nicht so eindeutig definiert, wie man glauben könnte: Über einem feinkörnigen Bodenkörper entsteht eine höhere Sättigungskonzentration als über einem grobkörnigen Bodenkörper. Große Kristalle müssen daher auf Kosten kleinerer Kristalle wachsen. Außerdem können aus einer Lösung, die hinsichtlich größerer Kristalle übersättigt ist, keine Kristallisationskeime entstehen, solange für solche kleinen Kristallkeime die Lösung noch unersättigt ist. Daher kann, wenn kein „passender“ Bodenkörper vorhanden ist, eine Lösung lange Zeit in einem übersättigten Zustand verharren. Es darf also keineswegs überraschen, wenn man in der Natur übersättigte Wässer vorfindet.

Das Wasser zu Analysenbeispiel 12 ist im Hinblick auf Strontiumsulfat übersättigt. Dabei handelt es sich um einen Modellfall für ein übersättigtes Wasser, der in Abschn. 4.1.3 diskutiert wird.

Ein weiteres Phänomen sei am Beispiel des Calciumphosphats erläutert: Aus einer wässrigen Lösung, die Calcium- und Phosphationen enthält, können drei verschiedene Verbindungen auskristallisieren: Calciumhydrogenphosphat (CaHPO_4), Calciumphosphat ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) und Hydroxylapatit ($\text{Ca}_5[\text{OH}](\text{PO}_4)_3$). Jeder dieser Bodenkörper besitzt eine individuelle Sättigungskonzentration. In solchen Fällen ist es erforderlich, den Bodenkörper zu nennen, für den eine Aussage, z. B. zur Löslichkeit, gelten soll. Eine besonders niedrige Sättigungskonzentration hat der Hydroxylapatit. Damit Kristalle dieses Minerals entstehen können, muss ein Kristallgitter aufgebaut werden, das komplizierter ist als das von Calciumhydrogenphosphat. Dies könnte der Grund dafür sein, dass phosphathaltige Lösungen gegenüber Hydroxylapatit besonders stark zur Übersättigung neigen.

Zu beachten ist das Phänomen „unterschiedliche Bodenkörper“ auch für das Silicat und (zumindest theoretisch) für das Calciumcarbonat, das als Calcit und Aragonit auskristallisieren kann. Um allen Zweifeln vorzubeugen, wird im Zusammenhang mit der Calcitsättigung stets die genaue Mineralform, nämlich Calcit, genannt.

1.3.2

Reduktions- und Oxidationsreaktionen („Redoxreaktionen“)

Der Begriff „Redoxreaktion“ drückt die Tatsache aus, dass an solchen Reaktionen zwei Reaktionspartner beteiligt sind, von denen einer reduziert und der andere oxidiert wird. Dies gilt auch für Reaktionen, an denen Sauerstoff beteiligt ist. Dieser wird bei Redoxreaktionen (z. B. bei der Oxidation von Eisen(II) zu Eisen(III)) üblicherweise zu OH^- reduziert (bei der Weiterreaktion des Eisen(III) zu Eisen(III)-oxidhydrat werden die OH^- -Ionen allerdings aufgebraucht).

Anmerkung

Bei manchen Redoxreaktionen werden Wasserstoffionen freigesetzt (beispielsweise bei Reaktion (4.2)). Wenn die Wasserstoffionen mit festem Calciumcarbonat als Komponente des Grundwasserleiters reagieren, steigt die Konzentration von CO_2 und von Hydrogencarbonat im Wasser an. Dadurch wird eine Reaktion vorgetäuscht, bei der organischer Kohlenstoff an den Redoxreaktionen teilnimmt und dabei oxidiert wird. Diese beiden möglichen Ursachen des Konzentrationsanstiegs von CO_2 und von Hydrogencarbonat

sind völlig unterschiedlich zu bewerten (Kölle, 1999). In der Vergangenheit sind mehrfach Fehlinterpretationen vorgekommen. Als Faustregel kann formuliert werden: Bei der Denitrifikation (im gesättigten Bereich eines Aquifers) ist organischer Kohlenstoff mit einem Anteil von maximal ca. 2% beteiligt, bei der Desulfurikation mit einem Anteil von ca. 100%. Begründet wird diese Regel später, insbesondere in Kap. 6.

„Alle Energieumsätze bei Lebensprozessen beruhen auf Redoxreaktionen.“ Diese Behauptung ist vor allem deswegen interessant, weil auch der Umkehrschluss zutrifft: „Alle Redoxreaktionen beruhen auf Energieumsätzen bei Lebensprozessen.“ Allerdings gilt der Umkehrschluss nur für bestimmte Randbedingungen, nämlich für wässrige Lösungen, für kinetisch gehemmte Reaktionen und für Situationen, wie sie auch in der Natur auftreten können. Die Regel gilt also beispielsweise nicht für fotochemische Prozesse in der Atmosphäre (weil sie nicht im Wasser ablaufen), nicht für die Oxidation von Eisen(II) durch Sauerstoff bei pH 9 (weil bei diesem pH-Wert die Reaktion auch ohne Mithilfe von Mikroorganismen extrem schnell abläuft) und nicht für Reaktionen mit freiem Chlor (weil dieses in der Natur nicht vorkommt).

Trotz dieser Einschränkungen hat es sich als sehr nützlich erwiesen, grundsätzlich hinter jeder Redoxreaktion einen Mikroorganismus zu vermuten, der diese Reaktion durchführt. Für den Chemiker handelt es sich dabei um einen (lebenden) Katalysator, den man vergiften kann oder dem man gestattet, unter optimalen Bedingungen zu arbeiten. Für die Trinkwasseraufbereitung hat dies eine sehr große Bedeutung, auch in wirtschaftlicher Hinsicht. Eine Vergiftung bedeutet z. B. das Spülen eines Filters mit gechlortem Wasser mit der Folge, dass die Nitrifikation und die Entmanganung zusammenbrechen.

Die optimale Arbeitsweise der Mikroorganismen beruht auf einem Rückkopplungseffekt: Für Redoxreaktionen in einem Kiesfilter gilt, dass dort, wo sich die meisten Mikroorganismen angesiedelt haben, der Umsatz am höchsten ist und dort, wo der Umsatz am höchsten ist, sich die meisten Mikroorganismen ansiedeln können. Änderungen der Filtergeschwindigkeit verschieben die Lage der Arbeitszone in einem Filter und gefährden dadurch diesen Rückkopplungseffekt. Aus diesem Grund muss angestrebt werden, die Filtergeschwindigkeit nach Möglichkeit konstant zu halten.

In der Mikrobiologie ist eine ökologische Nische im Wesentlichen durch die Anwesenheit von Redoxpartnern und die mit ihnen möglichen Redoxreaktionen definiert. Daneben spielen natürlich auch andere Faktoren wie die Temperatur, der pH-Wert, die Spurennährstoffe und der Stofftransport (bzw. die Fließbedingungen) eine Rolle. Die Redoxreaktionen, die ein Organismus zur Aufrechterhaltung seiner Lebensfunktionen nutzt, sind so wichtig und charakteristisch, dass sie oft namensgebend benutzt werden. So bedeutet beispielsweise der Name des „*Thiobacillus denitrificans*“ in freier Übersetzung „nitratreduzierender Schwefeloxidierer“.

Biofilme

Die meisten Mikroorganismen bevorzugen eine sesshafte Lebensweise und bilden Biofilme. Diese können als dünne, schleimige Überzüge auf Feststoffoberflächen, als massive Makrokolonien, als Flocken und als Schlämme in Erscheinung treten. Eine wesentliche Komponente von Biofilmen ist die schleim- oder gelartige Matrix, in die die Mikroorganismen eingebettet sind und die aus „extrazellulären polymeren Substanzen“ („EPS“) besteht.

Biofilme sind erstaunlich robust und können sich den örtlichen Umweltbedingungen optimal anpassen. In der Wasserversorgung bilden sich Biofilme an allen Stellen, an denen Redoxreaktionen ablaufen können: Brunnen, in denen Verockerungs- oder Verschleimungsreaktionen ablaufen, Filterkorn von Enteisungs- und Entmanganungsfiltern, mikrobielle Teilprozesse bei der Korrosion von Stahl und Gusseisen sowie Makrokolonien, die sich in Behältern und Leitungen bilden können, wenn Spuren von Nährstoffen aus tieferen Bereichen des Werkstoffs in Richtung Wasser diffundieren. Sehr detaillierte Erläuterungen zum Thema „Biofilme“ findet man bei Flemming und Wingender (2001, 2002).

Für denjenigen, der sich mit Wasser beschäftigt, ist nicht nur die Tatsache wichtig, dass für den Ablauf von Redoxreaktionen in der Regel Mikroorganismen verantwortlich sind, sondern dass man es in Wirklichkeit mit Biofilmen zu tun hat. Mithilfe von Biofilmen können Mikroorganismen Effekte erzielen, die ganz unverfroren „gegen den gesunden Menschenverstand“ verstoßen.

Anmerkung

In einer Trinkwasserleitung aus Grauguss hatten sich Kristalle abgeschieden, die röntgendiffraktometrisch als Gips identifiziert wurden. Die Sulfatkonzentration des transportierten Wassers erreichte bestenfalls 20% des Wertes, der für die Abscheidung von Gips erforderlich gewesen wäre. In einem Gespräch mit Hans-Curt Flemming fiel in diesem Zusammenhang erstmals der Begriff „Biofilm“. Offenbar bildeten sich die Kristalle auf der Außenseite von Inkrustierungen, aber unterhalb eines einhüllenden Biofilms. Auf diese Weise konnte ein Konzentrationsgefälle aufrechterhalten werden, das für die Abscheidung der Kristalle ausreichte. Da Biofilme zur Hauptsache aus Wasser bestehen, waren nach dem Trocknen der Inkrustierungen zwar die Gipskristalle, aber keine Hinweise mehr auf einen Biofilm erkennbar (s. Bild F im Verzeichnis „4.4.4 Auswahl 2, Schwefel in Korrosionsprodukten“ auf der Website). In einem anderen Fall haben sulfatreduzierende Organismen zur Lochkorrosion an der Wandung eines Stahlbehälters geführt. Bemerkenswert war in diesem Falle die Tatsache, dass es sich bei dem Behälter um einen Kalksättiger handelte. Der Biofilm hat sich offenbar im Kontakt mit Kalkwasser erfolgreich gegen den hier herrschenden pH-Wert von ca. 12,5 abgeschottet.

Besonders interessant ist die Tatsache, dass sich bei der Entmanganung offenbar zwei Biofilme bilden, die beide tiefschwarz sind: ein flockiges Produkt, das beim Rückspülen der Filter als Filterschlamm abgeführt wird, und ein widerstandsfähiger Überzug auf dem Filterkorn, der zum „Kornwachstum“ beiträgt. Dieser Überzug besteht im Wesentlichen aus stark wasserhaltiger extrazellulärer polymerer Substanz und wenig Mangandioxid. Durch das Trocknen entsteht ein poröses, manganhaltiges Produkt mit einer Dichte von ca. $0,9 \text{ g/cm}^3$, in dessen Zentrum das Quarzkorn des ursprünglichen Filtermaterials sitzt. Je dicker die Überzüge werden, desto widerstandsfähiger werden sie gegenüber Oxidations- bzw. Desin-

fektionsmitteln. Sollte dennoch (z. B. nach Reparaturarbeiten) eine Desinfektion eines Entmanganungsfilters erforderlich werden, wird sie zweckmäßigerweise mit Kaliumpermanganat durchgeführt.

Ein weiterer Punkt, an dem Mikroorganismen als Biofilme in Erscheinung treten, ist die Denitrifikation durch Eisendisulfide (bzw. die Oxidation von Eisendisulfiden durch Nitrat) im Grundwasserleiter. Dieser Prozess läuft in zwei mikrobiell katalysierten Teilreaktionen ab, die in den Abschn. 1.3.6 und 4.3.1 erläutert werden. Die Reaktion, bei der Schwefel oxidiert und Eisen(II) freigesetzt werden, verläuft in einem Biofilm, der auf Feststoffoberflächen des Eisendisulfids angewiesen ist. Bei der Folgereaktion des gelösten Eisen(II) mit Nitrat handelt es sich formal um eine Reaktion in der homogenen wässrigen Phase. Auch für diese Reaktion wird sich irgendwo (im Grundwasserleiter, in der Kiesschüttung bzw. in den Filterschlitzten eines Brunnens oder in der Rohwasserleitung) ein Biofilm mit eisenoxidierenden Organismen bilden. Die räumliche Entflechtung der beiden Biofilme führt dazu, dass die beiden Reaktionen auch in thermodynamischer Hinsicht entflochten sind. Es gibt also beispielsweise keine thermodynamisch begründeten Ausschlussregeln, mit denen sie sich gegenseitig beeinflussen könnten. Im Hinblick auf die Reaktionsgeschwindigkeiten sind sie allerdings voneinander abhängig. So kann der zweite Biofilm nicht mehr Eisen(II) oxidieren, als der erste Biofilm pro Zeiteinheit zur Verfügung stellt.

Bilder zum Thema „Biofilm“ findet der Leser auf der Website in Abschn. „1.3.2.1 Biofilme“. Bilder und weitere Information zum Thema „Entmanganung im Filter“ sind auf der Website im Abschn. „4.3.2 Auswahl 1, Entmanganung im Filter“ zu finden. Eisensulfide und Verockerungsprodukte werden in Abschn. „4.3.1 Auswahl 1, Pyrit, Denitrifikation, Verockerung“ gezeigt.

1.3.3

Ionenaustauschreaktionen

Bei diesen Reaktionen wird ein Ion gegen ein anderes Ion ausgetauscht. In der Natur können Fälle auftreten, in denen das Wasser sein gesamtes Inventar an zweiwertigen Kationen (Calcium und Magnesium) an Tonminerale abgibt und im Austausch dafür Natriumionen erhält (Analysenbeispiel 17). Sehr häufig beobachtet man Ionenaustauschreaktionen im Zusammenhang mit der Kalidüngung (Analysenbeispiele 2, 3 und andere). Kaliumionen werden an den Tonmineralen des Bodens festgehalten und üblicherweise gegen Calciumionen ausgetauscht. Geringe Ionenaustauschkapazitäten besitzen sehr viele Komponenten von Grundwasserleitern (Matthess, 1990).

In der öffentlichen Trinkwasserversorgung werden Ionenaustauscher nur selten eingesetzt, hauptsächlich zur Enthärtung, zur Entcarbonisierung und zur Elimination von Huminstoffen (Bohnsack *et al.*, 1989). Auch für den Privathaushalt werden Enthärtungsanlagen auf Ionenaustauscherbasis angeboten. Im kleineren Maßstab sitzt eine solche Anlage in jeder Geschirrspülmaschine.

1.3.4

Neutralisationsreaktionen

Bei der chemischen Synthese von Wasser wird sehr viel Energie frei. Man erkennt das bei der Explosion eines Gemischs von Wasserstoff und Sauerstoff („Knallgas“), beim Betrieb einer Knallgasflamme und bei der Neutralisation von Säure und Lauge. Die Neutralisationsreaktion entspricht einer Synthese von Wasser aus Wasserstoffionen und Hydroxidionen nach der Reaktionsgleichung:



Die frei werdende Energie führt zu einer Erwärmung der Lösung. Die sonstigen Ionen, die im Wasser enthalten sind (das Kation der Lauge und das Anion der Säure), nehmen am Neutralisationsvorgang nicht teil. Die entstehende Lösung entspricht einer Salzlösung. Beispielsweise entsteht bei der Neutralisation von Natronlauge mit Salzsäure eine Kochsalzlösung (siehe auch Abschn. 3.3 „pH-Wert ...“).

1.3.5

Sorptionsreaktionen

Eine klassische Sorptionsreaktion im Grundwasserleiter ist die Sorption von Chlorkohlenwasserstoffen durch partikuläre organische Substanzen („Braunkohle“, „fossiles Holz“), die in reduzierenden Grundwasserleitern vorhanden sein können (Cornel, 1983). Zu den klassischen Sorptionsreaktionen ist auch die Elimination organischer Substanzen in der Trinkwasseraufbereitung durch Aktivkohle zu rechnen.

Große Bedeutung haben Effekte, die man üblicherweise gar nicht bewusst wahrnimmt. Beispielsweise ist das Mangan(IV)-oxid, das sich bei der Entmanganung bildet, hilfreich, wenn es außer Mangan(II) auch andere Schwermetallionen, z. B. Nickel(II) festhält. Mangan(IV)-oxid, das sich in Wasserverteilungssystemen bildet, ist dagegen gefährlich, weil es organische Substanzen adsorbiert, die Anlass für Bakterienwachstum sein können. Eisen(III)-oxidhydrat ist ein schwaches Sorbens für Ammonium. Es ist davon auszugehen, dass die Sorption des Ammoniums schneller verläuft als dessen Oxidation (Nitrifikation) und dadurch die Elimination des Ammoniums bei der Wasseraufbereitung unterstützt. Wichtig ist dieser Effekt deshalb, weil bei Gegenwart von Ammonium die Entmanganung gehemmt ist.

Sehr große Umsätze sind für Ionensorptionsreaktionen anzunehmen. Solche Reaktionen scheinen an verwitternde Silicate gebunden zu sein. Zu ihrer Erklärung kann eine Hypothese herangezogen werden, die auf den Ausführungen von Scheffer/Schachtschabel (1998) im Abschn. „Bildung und Umbildung der Tonminerale“ beruht. Danach geben Silicate (z. B. Feldspäte, Glimmer ...) bei der Verwitterung Natrium-, Kalium-, Magnesium- und Calciumionen an das Wasser ab. Unter bestimmten Bedingungen können diese Reaktionen auch rückwärts ablaufen, und zwar in dem Sinne, dass die entstandenen Zwischenprodukte die genann-

ten Ionen wieder aufnehmen und erneut in die feste Matrix einbauen. Dieser Einbau kann nicht im Sinne des klassischen Ionenaustauschs erfolgen, da die Matrix keine austauschbaren Ionen mehr enthält. Zur Wahrung der Elektroneutralität müssen daher auch Anionen aus dem Anioneninventar des Wassers an die feste Matrix gebunden werden. Auf diese Weise kann beispielsweise auch Nitrat im Untergrund gespeichert werden. Bei dieser rückwärts ablaufenden Verwitterung entstehen allerdings nicht wieder die Ausgangsstoffe, sondern Tonminerale (z. B. Smectit, Vermiculit ...).

Wenn die Verwitterungsreaktionen bis zu ihrem Ende ablaufen, entstehen Endprodukte (Aluminiumsilicate sowie Oxide und Hydroxide des Aluminiums und Eisens), die im Hinblick auf Ionensorptionsreaktionen weitgehend „tot“ sind.

Die Tatsache, dass über diese Reaktionen nur geringe Kenntnisse verfügbar sind, ist wahrscheinlich auf die folgenden Probleme zurückzuführen: Die Zwischenprodukte der Silicatverwitterung, die zu Ionensorptionsreaktionen fähig sind, haben sich bisher der analytischen Aufklärung entzogen. Es existieren daher auch keine Kalibriermöglichkeiten oder Testsubstanzen, mit deren Hilfe man Analysemethoden entwickeln könnte. Es gibt daher auch keine verlässlichen Analysemethoden. Allerdings sind schon Untersuchungen durchgeführt worden, bei denen Ionensorptionsvorgänge unmittelbar beobachtet werden konnten. Auch ein Vergleich unterschiedlicher Sedimentproben im Hinblick auf ihr Verhalten bei Ionensorptionsprozessen ist möglich (Köller, 1996, 1999).

Für Wässer, die durch Ionensorptionsprozesse geprägt sind, können keine einfachen Erkennungsmerkmale angegeben werden. Ihr wichtigstes Erkennungsmerkmal ist die Tatsache, dass sie sich jedem Versuch einer klassischen stofflichen Bilanzierung (Einbeziehung der Stoffanlieferung aus den Niederschlägen und dem Boden, Berücksichtigung klassischer Redoxreaktionen und Ionenaustauschprozesse sowie Annahme eines plausiblen Alters des Wassers) widersetzen. Bilder zu den Themen „Tonminerale“ sowie Angaben zur Ionensorption findet der Leser auf der Website im Verzeichnis „1.3.5 Tonminerale, Ionensorption“.

1.3.6

Reaktionsgleichungen

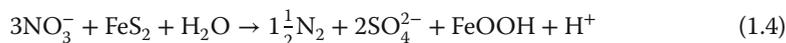
Die Anmerkungen zum Thema „Reaktionsgleichungen“ seien auf die folgenden Hinweise beschränkt: Reaktionsgleichungen folgen den gleichen logischen Gesetzmäßigkeiten wie mathematische Gleichungen. Der Reaktionspfeil bzw. der Doppelpfeil hat dabei die gleiche Funktion wie das Gleichheitszeichen in der Mathematik. Zur Verdeutlichung dieses Sachverhalts sind im Folgenden zwei Reaktionen als Beispiele aufgeführt. Sie beschreiben die erste und die zweite Stufe der Denitrifikation durch Eisendisulfide („Pyrit“) im Grundwasserleiter (siehe auch: Abschn. 4.3.1). Man vergewissere sich, dass rechts und links des Reaktionspfeils von jedem Element gleich viele Atome vorhanden sind und dass sich auch die Ionenladungen auf beiden Seiten der Gleichung entsprechen. Es ist erlaubt, Gleichungen zu addieren. Hierbei müssen Komponenten links des Pfeils und solche

rechts des Pfeils jeweils ihre Seite beibehalten.



Als Summe beider Gleichungen resultiert eine Gleichung für den Gesamtumsatz beider Reaktionen. Auf diese Gleichung können alle mathematisch erlaubten Additions-, Subtraktions- und Kürzungsregeln angewandt werden. Wenn auf einer Seite der Gleichung Ionen auftauchen, die miteinander reagieren, so wird diese Reaktion innerhalb der Formel vollzogen, beispielsweise werden H^+ - und OH^- -Ionen zu H_2O -Molekülen vereinigt.

Bei der Addition der Gln. (1.2) und (1.3) wird das folgende Ergebnis erhalten:



Wenn man wissen möchte, wie viel Sulfat entsprechend dieser Reaktionsgleichung durch eine bestimmte Menge Nitrat freigesetzt wird, benötigt man die relativen Molekülmassen, die in Tab. A.1 aufgeführt sind. Es resultiert die folgende Rechnung:

$$3 \times 62,0049 \text{ g Nitrat} \rightarrow 2 \times 96,0636 \text{ g Sulfat}$$

oder: $1 \text{ g Nitrat} \rightarrow 1,033 \text{ g Sulfat}$

Dieses Ergebnis bedeutet: 1 g Nitrat setzt 1,033 g Sulfat frei. Ebenso gilt natürlich: 1 mg/l Nitrat setzt 1,033 mg/l Sulfat frei.

1.4

Reaktionsgeschwindigkeiten und Hemmung von Reaktionen

1.4.1

Allgemeines

Die Kinetik befasst sich mit Geschwindigkeiten. Sehr viele Vorgänge in der Natur verlaufen mit Geschwindigkeiten, bei denen jede Änderung pro Zeit- oder Längeneinheit zu der aktuell vorhandenen Menge dessen, was sich ändert, proportional ist. Dieser Sachverhalt lässt sich durch eine Formel beschreiben, die so universell ist, dass sie genauso gut auf den radioaktiven Zerfall wie auf die Verzinsung eines Kapitals (sofern die Verzinsung stetig ist) anwendbar ist. In ihrer einfachsten Form lautet die Formel:

$$\left(-\right) \frac{dN}{dx} = k \times N \quad \text{oder:} \quad N = N_0 \times e^{(-)kx} \quad (1.5)$$

Hierbei bedeutet „e“ die Basis der natürlichen Logarithmen (Zahlenwert von e: 2,718...). N_0 ist die Ausgangsmenge und N die aktuelle Menge dessen, was sich

ändert, x ist die Einheit der Zeit oder Strecke, an der entlang die Änderungen eintreten, k ist eine Konstante. Der Exponent von e ist positiv, wenn N wächst (wie bei der stetigen Verzinsung), und negativ, wenn N abnimmt (wie beim radioaktiven Zerfall). Im Allgemeinen wird die Gleichung an die Erfordernisse des Einzelfalles angepasst, vor allem dadurch, dass man das System der natürlichen Logarithmen durch das der dekadischen Logarithmen ersetzt, wodurch sich der Zahlenwert von k ändert. Je nach Anwendungsfall und Abwandlung der Ausgangsformel findet man die Konstante in „Geschwindigkeitskonstanten“, „Halbwertszeiten“, „Verdoppelungszeiten“ oder „Zinsen“ wieder. Im Folgenden werden für diese Formel einige Anwendungsbeispiele aufgeführt.

1.4.2

Reaktionskinetik

Viele chemische Reaktionen verlaufen nach der in Abschn. 1.4.1 diskutierten Gesetzmäßigkeit. Man nennt sie „Reaktionen erster Ordnung“. Am anschaulichsten lässt sich die Kinetik einer solchen Reaktion durch die Angabe einer Halbwertszeit charakterisieren:

$$\log C = \log C_0 - \log 2 \times \frac{t}{t_{1/2}} \quad (1.6)$$

oder – bei Auflösung der Gleichung nach t :

$$t = t_{1/2} \times \frac{\log(C_0/C)}{\log 2} \quad (1.6a)$$

Dabei sind C_0 die Ausgangskonzentration, C die aktuell erreichte Konzentration, $t_{1/2}$ die Halbwertszeit und t die tatsächlich verstrichene Zeit. Die folgende Rechnung zur Denitrifikation von Nitrat in einem Grundwasserleiter, der Eisendisulfide enthält, möge als Beispiel dienen (GW = Grundwasser):

NO ₃ ⁻ -Konzentration bei GW-Neubildung (C_0), mg/l:	128
Halbwertszeit ($t_{1/2}$), Jahre:	2
Verstrichene Zeit nach GW-Neubildung (t), Jahre:	10
Resultierende Konzentration (C), mg/l:	4

Reizvoll ist Gl. (1.6a), weil man damit eine „chemische Stoppuhr“ in der Hand hat, vorausgesetzt, die Halbwertszeit und die Konzentrationen C_0 und C sind bekannt. Eine weitere „chemische Stoppuhr“ ist die gleichzeitige Anwesenheit von Eisen(II), Eisen(III) und Sauerstoff in einer Wasserprobe. Die Zeiten, die damit zugänglich sind, liegen im Sekunden- bis Stundenbereich. Sie geben an, wie lange die Mischung eines eisen- und eines sauerstoffhaltigen Wassers zurückliegt. Erläuterungen hierzu sind in Abschn. 4.3.1 („Eisen“) zu finden.

1.4.3

Radioaktiver Zerfall

Für den Zerfall radioaktiver Substanzen gelten die gleichen Gesetzmäßigkeiten wie für andere Reaktionen erster Ordnung. Statt der Konzentrationen C_0 und C werden in der Regel die Anzahl Atome N_0 und N in die Gleichung eingesetzt. Die auf diesen Gesetzmäßigkeiten basierenden „Stoppuhren“ sind von der radioaktiven Altersdatierung her bekannt.

1.4.4

Bakterienwachstum

Wenn Bakterien optimale Lebensbedingungen vorfinden, gelangen sie vorübergehend in eine „logarithmische Vermehrungsphase“, in der sie sich entsprechend den oben aufgeführten Gleichungen, jedoch mit positivem Vorzeichen des Exponenten, vermehren. Statt der Halbwertszeit $t_{1/2}$ kann eine Verdoppelungszeit t_2 eingeführt werden. Die Gleichung lautet dann:

$$\log N = \log N_0 + \log 2 \times \frac{t}{t_2} \quad (1.7)$$

Es sind nur wenige Beispiele für das Verhalten von Bakterien während ihrer logarithmischen Vermehrungsphase aus der Fachliteratur bekannt. Werner (1984) hat in huminstoffhaltigem Wasser nach Ozonung Vermehrungsraten beobachtet, die Verdoppelungszeiten von 4 h entsprechen. Der Autor hat in huminstoffhaltigem Wasser nach Chlorung und Aufzehrung des Chlors Verdoppelungszeiten von 5–7 h gemessen (Kölle, 1981). In Wässern, die nicht mit Oxidations- bzw. Desinfektionsmitteln behandelt wurden, liegen die Verdoppelungszeiten erheblich höher.

Anmerkung

Auch in der Fotometrie wird die diskutierte Gleichung angewandt. Hier ändert sich die Lichtintensität nicht entlang einer Zeitachse, sondern entlang einer Strecke, nämlich der Schichtdicke der durchstrahlten Probe. Die Gleichung lautet: $\log I = \log I_0 - \alpha x$. Dabei bedeuten I die Lichtintensität nach Durchqueren der Schichtdicke x , I_0 die Intensität des eingestrahlt Lichts und α den spektralen Absorptionskoeffizienten. Dieser ist abhängig von der Wellenlänge des verwendeten Lichts, von den Eigenschaften der absorbierenden Substanzen und von deren Konzentration.

1.4.5

Hemmung von Reaktionen

Die Geschwindigkeiten, mit denen Reaktionen in natürlichen wässrigen Systemen ablaufen, erstrecken sich über einen Bereich von „unmessbar schnell“ bis „unmessbar langsam“. Zu den nicht gehemmten, schnellen Reaktionen gehören beispielsweise Neutralisations- und Ionenaustauschreaktionen. Redoxreaktionen sind in natürlichen Grundwasserleitern bei Anwesenheit von Mikroorganismen,

die diese Reaktionen katalysieren, zwar nicht gehemmt, aber mit Halbwertszeiten von ca. 1–2,3 Jahren (Denitrifikation durch Eisensulfide) und von 76–100 Jahren (Desulfurikation durch fossile organische Substanz) trotzdem vergleichsweise langsam (Böttcher *et al.*, 1992). Hemmungen bei Redoxreaktionen können dadurch eintreten, dass die beteiligten Mikroorganismen nicht unter optimalen Bedingungen (Nährstoffversorgung, pH-Wert, Temperatur) arbeiten können oder sogar abgetötet werden (beispielsweise durch Chlor).

Sehr stark gehemmt kann die Ausfällung von Komponenten aus einem Wasser sein, das an dieser Komponente übersättigt ist. Dies kann beispielsweise auf die Ausfällung von Calcit aus einem calcitabscheidenden Wasser oder auf die Abscheidung von Hydroxylapatit aus einem phosphathaltigen Wasser zutreffen. In Einzelfällen werden Zeiträume bis zu einigen Tausend Jahren bis zum Erreichen eines Löslichkeitsgleichgewichts erwähnt (Matthess, 1990). Begünstigt werden solche Hemmungen durch die folgenden Faktoren:

- Fehlen von Kristallisationskeimen;
- in Grundwässern: langsame Strömungsgeschwindigkeit;
- Anwesenheit von Inhibitoren wie Phosphat oder von bestimmten organischen Substanzen, die an festen mineralischen Oberflächen gut adsorbiert werden.

Aus den genannten Gründen handelt es sich bei natürlichen Wässern sehr häufig um „Nichtgleichgewichtswässer“. Bei den Wässern, die den Analysenbeispielen in Anhang B zugrunde liegen, handelt es sich überwiegend um Nichtgleichgewichtswässer. Das zu Beispiel 1 gehörende Wasser ist calcitübersättigt, aber davon abgesehen sehr weitgehend im Gleichgewicht mit den Komponenten des Grundwasserleiters, aus dem es stammt. Das Wasser zu Beispiel 10 ist, was die Redoxreaktionen betrifft, im Gleichgewicht, weil die Denitrifikation und die Desulfurikation abgeschlossen sind, es ist aber mit einer Phosphatkonzentration von 0,77 mg/l bei pH 7,29 an Hydroxylapatit übersättigt. Andere Wässer enthalten Sulfat, obwohl sie aus einem reduzierenden Grundwasserleiter stammen. In diesen Fällen sind sie nicht im Gleichgewicht, weil die Redoxreaktionen (hier die Desulfurikation) noch nicht abgeschlossen sind.

Aus den genannten Gründen dürfen Argumente nicht kritiklos übernommen werden, wenn sie auf Gleichgewichtsbetrachtungen (z. B. Zustandsdiagramme) aufbauen oder Gleichgewichte voraussetzen.

1.5

Titration

Die Titration erfährt hier eine ausführlichere Würdigung im Vergleich zu anderen Analysenverfahren, weil sie ein Schlüssel zum Verständnis des Kohlensäuresystems ist.

Wenn die Stoffe A und B miteinander reagieren, kann der Stoff A, dessen Konzentration unbekannt ist, durch Zugabe des Stoffes B quantitativ analysiert werden. Natürlich kann B auch durch Zugabe von A analysiert werden. Ein wichtiges