



Doctoral Thesis

## **Die Oberflächenkomplexbildung von organischen Säuren mit $\gamma$ -Aluminiumoxid und ihre Bedeutung für natürliche Gewässer**

**Author(s):**

Kummert, Robert

**Publication Date:**

1979

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000170012> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss ETH 6371

DIE OBERFLAECHEINKOMPLEXBILDUNG VON ORGANISCHEN SAEUREN  
MIT GAMMA-ALUMINIUMOXID  
UND IHRE BEDEUTUNG FUER NATUERLICHE GEWAESSER

A B H A N D L U N G  
zur Erlangung  
des Titels eines Doktors der Naturwissenschaften  
der  
E I D G E N O E S S I S C H E N T E C H N I S C H E N  
H O C H S C H U L E Z U E R I C H

vorgelegt von

R O B E R T K U M M E R T  
Dipl.Ing.-Chem. ETH  
geboren am 19. Februar 1946  
von Reinach (Kt. Aargau)

Angenommen auf Antrag von  
Prof. Dr. W. Stumm, Referent  
Prof. Dr. W. Schneider, Korreferent

1979

## Kapitel 8: ZUSAMMENFASSUNG

Mit Siliciumoxid und Aluminiumoxid als Modellsubstanzen für mineralische Grenzflächen wurden die Adsorptionsgleichgewichte organischer Verbindungen in Wasser gemessen. Anhand von Batch- und Flüssigchromatographieversuchen wurde festgestellt, dass organische nicht-ionische Verbindungen mit kleiner Molekülmasse ( $M_m < 200$ ) aus Wasser an diesen Oxiden nur schwach und reversibel adsorbieren ( $\Delta G_{ads}^0 > -21 \text{ KJ/mol}$ ).

Die gemessenen Adsorptionsgleichgewichte konnten mit einem einfachen Verteilungskoeffizienten beschrieben werden, der beispielsweise mit dem Verteilungskoeffizienten von Octanol/Wasser korrelierte. Aus diesen Befunden wurde ein einfaches Modell entwickelt, bei dem die Adsorptionsenergie aus zwei additiven Beiträgen - einem Solvationsbeitrag der Substanz und einem Beitrag der Affinität der unsolvatisierten Substanz zur solvatisierten Oberfläche - zusammengesetzt ist.

Für aromatische organische Verbindungen mit Carboxyl- und Hydroxylgruppen, vor allem wenn diese in Ortho-Stellung am Benzolring angeordnet sind, konnten die Reaktionsgleichgewichte nicht mehr durch einfache Verteilungskoeffizienten beschrieben werden. Anhand der Adsorptionsgleichgewichte von Benzoessäure, Brenzkatechin, Salicyl- und Phthalsäure an  $\gamma$ -Aluminiumoxid wurde gezeigt, dass diese mit dem Ligandenaustauschmodell erklärbar sind. Dieses beschreibt den Austausch der funktionellen Gruppen der organischen Verbindung mit den Oberflächenhydroxylgruppen des Oxids. Dabei werden auf der Oberfläche Komplexe gebildet.

Die Oberflächenkomplexbildungskonstanten für die Bildung der Monodentatkomplexe wurden für die Reaktion bei  $22^\circ\text{C}$  und der Ionenstärke  $0.1 \text{ M}$  ( $\text{NaClO}_4$ ) bestimmt. Falls die organische Verbindung zwei Säuregruppen besitzt, kann der gebildete Oberflä-

chenkomplex als Säure reagieren. Diese Säurekonstanten, die von der spezifischen Oberflächenladung abhängig sind, wurden für Salicyl- und Phthalsäure ermittelt.

Mit diesen experimentell ermittelten Konstanten konnten die Adsorptionsisothermen, deren pH-Abhängigkeiten und die Oberflächenladungen des mit der organischen Säure bedeckten Oxids in einem grossen Konzentrationsbereich berechnet werden. Die Resultate waren mit den experimentellen Werten kompatibel. Anhand von Befunden anderer Autoren, die auch mit dem Ligandenaustauschmodell erklärbar sind, wurde zum Schluss auf die Bedeutung dieser Komplexbildungsreaktionen in unseren Gewässern hingewiesen.

#### ABSTRACT

The equilibrium adsorption of organic aromatic substances (molecular weight < 200) from water on silica and alumina was studied. In batch- and liquid chromatographic experiments it was shown that nonionic substances adsorb only slightly on these solids ( $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} > -21 \text{ kJ/mol}$ ). The adsorption equilibrium could be described by a simple distribution coefficient. On the basis of these results, an adsorption model is presented which states that the total adsorption energy can be calculated by summation of a solvation-energy term and an affinity-term (adsorption energy of the unsolvated substance to the solvated surface) of the substance.

Organic substances with carboxylic- or hydroxylic groups, however, adsorb more strongly on oxide surfaces. The adsorption behaviour of Catechol, Benzoic-, Salicylic- and Phthalic-acids on  $\gamma$ -Alumina could be described by a surface coordination model. This model describes the reactions of various functional groups with the OH-groups of oxide surfaces. The

stability constants of the reactions to build monodentate complexes and the (surface charge dependent) acidity constants of the surface complexes were calculated from experiments with these four acids.

Adsorption isotherms and surface charge were calculated as a function of pH with these stability constants and were compatible with the experimentally determined values. The significance of such surface complexation reactions in natural waters is discussed.