

**Trialkylzinnverbindungen:  
Speziierung im Oktanol/Wasser-System,  
Sorption an Mineraloberflächen**

ABHANDLUNG

Zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

ANDRÉ NICOLAS JOSEPH WEIDENHAUPT

dipl. Chem. ETH

geboren am 11. Februar 1966

in Esch-sur-Alzette (Luxemburg)



Angenommen auf Antrag von:

Prof. Dr. René Schwarzenbach, Referent

Prof. Dr. Maurice Leroy, Korreferent

Prof. Dr. Bernhard Wehrli, Korreferent

Zürich 1995

*meiner Familie*

"Wer sich geistig zu verteidigen versucht, muß Furcht oder ein schlechtes Gewissen haben. Die Schweiz hat beides: ein schlechtes Gewissen, weil sie sich als Lamm ausgibt und deshalb an die Menschlichkeit der Wölfe appelliert, sich ihnen nützlich zu machen versucht und die Nachapotheke des Roten Kreuzes unterhält; Furcht, weil sie in Wirklichkeit eben doch ein Wolf ist, freilich ein so kleiner, daß sie sich ständig fürchtet, von anderen Wölfen zerrissen zu werden, und deshalb instinktiv die Zähne fletscht, um dann, weil sie ihrem eigenen Biß nicht so recht traut, wiederum geistige Landesverteidigung zu betreiben. Die geistige Landesverteidigung ist eine Schraube ohne Ende."

*Friedrich Dürrenmatt, 1969*

# Merci

Fir d'éischt géif ech gär menger Familj zu Lëtzebuerg Merci soen. Mäin Papp, meng Mamm, d'Marianne an d'Tat'Anny hun bei eis doheem fir eng Ambiance gesuergt, déi en groussen Dél zu dem beigedroen huet, wat ech haut sin: villmols Merci!

Meinem Betreuer und Leiter dieser Arbeit, Prof. René Schwarzenbach möchte ich vor allem für sein Vertrauen, seine Großzügigkeit und den Freiraum danken, den er mir gewährt hat. Seine unkomplizierte, kollegiale Art haben in der Arbeitsgruppe Umweltchemie eine Atmosphäre geschaffen, in der ich mich während meiner ganzen Doktorarbeit fachlich und persönlich wohlfühlt habe.

Prof. Bernhard Wehrli danke ich für sein Interesse und für die Übernahme des Korreferats. Je voudrais remercier le Prof. Maurice Leroy pour l'intérêt qu'il a apporté à mon travail scientifique et d'avoir accepté d'être co-rapporteur de cette thèse.

Stefan Haderlein möchte ich danken für seine verständnisvolle und kompetente Art, mich zu betreuen und mit meinem Temperament umzugehen. In unseren fachlichen (und persönlichen) Gesprächen entstanden viele Anregungen, die in diese Arbeit eingeflossen sind.

Meinen MitdoktorandInnen Jürg Eberhard, Beate Escher, Claudia Fesch, Guy Glod, Franz-Günther (FG) Kari, Jörg (Jogi) Klausen, Yael Mason, Judith Perlinger, Thomas Poiger, Adrian Ruf, David Scheidegger, Bettina (Tina) Völker-Bartschat und Kenneth (Kenny) Weissmahr haben dazu beigetragen, daß ich mich an der EAWAG wohl gefühlt habe. Dazu trugen aber auch die anderen Mitarbeiter unserer Arbeitsgruppe bei, namentlich: Werner Angst, Michael Berg, Dieter Diem, Stephan Müller, Béatrice Schwertfeger und Markus Ulrich. Es gehören noch viele dazu, ihnen allen sei ganz herzlich gedankt.

Ein besonderer Dank gebührt Margaret (Meg) David für die Durchführung der Oktanol/Wasser-Experimente. Es war angenehm eine derart kompetente und interessierte Mitarbeiterin und -denkerin zu haben. Außerdem haben Dany Angehrn und David Ribeaud im Rahmen ihrer Diplomarbeiten Teilaspekte der vorliegenden Dissertation erarbeitet. Für die Hilfe bei den Modellrechnungen danke ich Bernd Nowack (FITEQL) und Werner Simon (Mathematica).

Neben Stefan Haderlein haben sich auch Beate Escher, Claudia Fesch, Franz-Günther (FG) Kari, und Katja Knauer die Mühe gemacht, diese Arbeit in eine lesbare und verständliche Form zu bringen.

Meinem Freund Eugen danke ich für seine Liebe und Unterstützung. Er hat es immer wieder verstanden, mich aufzumuntern und mich über meine kleinen Alltagsorgen hinweg zu trösten.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung</b>	<b>1</b>
<b>Abstract</b>	<b>3</b>
<b>1 Einleitung und Fragestellung</b>	<b>5</b>
<b>2 Verteilung von Trialkylzinnverbindungen in Oktanol/Wasser-Systemen</b>	<b>11</b>
2.1 Motivation	11
2.1.1 Die Oktanol/Wasser-Verteilung .....	11
2.1.2 Die aquatische Chemie der Trialkylzinnverbindungen.....	13
2.2 Das Modell der Oktanol/Wasserverteilung	17
2.3 Experimenteller Teil	20
2.3.1 Analytik.....	20
2.3.2 Verwendete Chemikalien.....	21
2.3.3 Versuchsdurchführung.....	22
2.4 Resultate und Diskussion	23
2.4.1 pH-Einfluß auf $D_{ow}$ .....	23
2.4.2 Einfluß von Gegenionen und Ionenstärke auf $D_{ow}$ von $Bu_3Sn$ ....	27
2.5 Umweltrelevanz der Ergebnisse	32
2.5.1 Reaktionen von $R_3Sn$ im Wasser.....	32
2.5.2 Einfluß des pH und der totalen Chloridkonzentration auf die Spezierung von $Bu_3Sn$ .....	33
2.5.3 Fallbeispiele.....	35
2.5.4 Schlußfolgerungen.....	37
<b>3 Sorption von Trialkylzinnverbindungen an natürlichen Mineraloberflächen</b>	<b>39</b>
3.1 Motivation	39
3.2 Sorbentien	41
3.2.1 Siliziumoxid ( $SiO_2$ ).....	43
3.2.2 Aluminium(hydr)oxide .....	44
3.2.3 Tonminerale.....	44
3.3 Experimenteller Teil	48
3.3.1 Verwendete Chemikalien.....	48
3.3.2 Vorbehandlung der Sorbentien, Herstellung der homoioni- schen Tonminerale.....	48
3.3.3 Sorptionsversuche bei konstantem pH.....	49
3.3.4 Experimente bei variablem pH.....	51

3.4	Resultate: Sorption von $R_3Sn^+$ an Mineraloberflächen bei $pH < pK_a$	53
3.4.1	Sorptionskinetik.....	53
3.4.2	Sorptionsisothermen.....	54
3.4.3	Einfluß des sorbierten Alkali- oder Erdalkalikalions, Selektivitätskoeffizienten.....	57
3.4.4	Vergleich der verschiedenen Tonmineralien.....	61
3.4.5	Einfluß der Ionenstärke auf die Sorption.....	64
3.4.6	Einfluß der Alkylkettenlänge auf die Sorption.....	67
3.4.7	Zusammenfassung und Schlußfolgerungen.....	69
3.5	Einfluß des pH-Werts auf die Sorption	70
3.5.1	pH-Abhängigkeit der Sorption an $SiO_2$ .....	70
3.5.2	Sorptionsexperimente mit Aluminium(hydr)oxiden.....	75
3.5.3	pH-Abhängigkeit der Sorption an Na-Kaolinit.....	76
3.5.4	pH-Abhängigkeit der Sorption an Na-Montmorillonit.....	80
3.6	Umweltrelevanz der Ergebnisse	84
3.6.1	Berechnung von $K_d$ - und $K_{min}$ -Werten.....	84
3.6.2	Ein Fallbeispiel.....	85
3.6.3	Schlußfolgerungen.....	89
<b>4</b>	<b>Fazit</b>	<b>91</b>
	<b>Literaturliste</b>	<b>93</b>
A.1	Berechnung von $K_{R_3Sn \setminus Me}$	103
A.2	Resultate der Sorptionsversuche bei $pH = 4.0$	105
A.3	Schema der Analysenmethode	106
	<b>Lebenslauf</b>	<b>109</b>

## Kurzfassung

Durch ihren vielfältigen Einsatz und ihre hohe Toxizität gegenüber Wasserorganismen gehören Trialkylzinnverbindungen ( $R_3SnX$ ) weltweit zu den problematischsten Stoffen in natürlichen Gewässern. Sie werden als Biozide eingesetzt und waren bis vor kurzem die Hauptwirkstoffe in Unterwasserfarben (Antifouling-Anstrichen). Zum Verständnis des Transports, der Verteilung, der Bioakkumulation und der Bioverfügbarkeit von  $R_3SnX$  in natürlichen Gewässern sind Kenntnisse über die Verteilung von in  $R_3SnX$  lipophiles Material und die Sorption von  $R_3SnX$  an Mineralphasen in Abhängigkeit ihrer Spezierung in wässriger Lösung unerlässlich. Dementsprechend wurde in der vorliegenden Arbeit das Verteilungsverhalten von  $R_3SnX$  in zwei Modellsystemen (Oktanol/Wasser und Mineraloxid/Wasser) untersucht.

Zur Bestimmung des Oktanol/Wasser-Verteilungsverhältnisses ( $D_{ow}$ ) wurden Tributylzinn ( $Bu_3Sn$ ) und Tripropylzinn ( $Pr_3Sn$ ) in beiden Phasen mittels HPLC mit Nachsäulenderivatisierung und Fluoreszenzdetektion bestimmt.

Der Einfluß des pH-Werts, der Ionenstärke und vorhandener Gegenionen auf  $D_{ow}$  wurde untersucht. Aus den  $D_{ow}$ -Experimenten konnten Aziditätskonstanten ( $pK_a$ ) und Komplexbildungskonstanten der Trialkylzinnverbindungen bestimmt werden. Zwischen pH 4 und 7 erhöhte sich  $D_{ow}$  um zwei Größenordnungen und blieb konstant über pH 7. Diese Resultate ließen sich mit einem Gleichgewichtsmodell erklären, welches die Spezierung von  $Bu_3Sn$  und  $Pr_3Sn$  in wässriger Lösung berücksichtigte. In Abwesenheit von komplexierenden Liganden liegen  $Bu_3Sn$  und  $Pr_3Sn$  bei tiefem pH als Kationen vor, die mit steigendem pH zu den neutralen Trialkylzinnhydroxiden ( $R_3SnOH$ ) dissoziieren. Wegen der Bildung von neutralen  $R_3SnX$ -Komplexen mit den Gegenionen  $X^-$  hatte die Ionenstärke bei tiefem pH einen starken Einfluß auf  $D_{ow}$ .

Die Sorption von  $R_3Sn$  an natürlichen Mineraloberflächen wurde in Batch-Sorptionsexperimenten mit verschiedenen homoionischen Tonmineralien (Kaolinit, Montmorillonit und Illit), Aluminium(hydr)oxiden und Siliziumoxid untersucht.

Experimente mit Tonmineralien bei tiefen pH-Werten, bei denen die  $R_3Sn^+$ -Kationen die dominanten  $R_3Sn$ -Spezies sind, konnten als

Kationenaustausch zwischen den  $R_3Sn^+$ -Kationen und adsorbierten Alkali- oder Erdalkalitionen erklärt werden. Die Sorptionsisothermen waren bei geringer Oberflächenbedeckung (<15 % bzgl. der Kationenaustauschkapazität) linear und zeigten bei höheren Konzentrationen eine leichte Sättigung.  $Bu_3Sn^+$  sorbierte stärker an Kaoliniten, die mit Alkalitionen belegt waren als an solchen mit Erdalkalitionen, und es zeigte sich folgende Sequenz:  $Na^+ > K^+ \approx Rb^+ > Cs^+$  (Hofmeistersche Reihe). Die Affinität von  $Bu_3Sn^+$  zu den Oberflächen von Montmorillonit und Illit war klein im Vergleich zu Kaolinit, was auf die geringere Oberflächenladungsdichte von Illit und Montmorillonit zurückgeführt werden konnte.  $Bu_3Sn^+$  gelangte vermutlich nicht in die Zwischenschichten dieser Tonmineralien. Mit steigender Ionenstärke nahm die Sorption von  $R_3Sn^+$  an den untersuchten Mineralien ab, was mit der Konkurrenz der Alkali- und Erdalkalitionen um die Sorptionsplätze erklärt wurde. Mit zunehmender Alkylkettenlänge des  $R_3Sn^+$ -Kations nimmt einerseits seine Hydrophobie zu und andererseits seine Oberflächenladungsdichte ab, was zu folgender Affinitätssequenz bei den untersuchten Tonmineralien führte:  $Me_3Sn^+ > Et_3Sn^+ > Pr_3Sn^+ < Bu_3Sn^+$ .

Unterschiedliche pH-Werte der Suspensionen hatten einen starken Einfluß auf die Sorption von  $Bu_3Sn$  an den Tonmineralien und an Siliziumoxid. Die Sorption durchlief ein Maximum bei  $pH \approx pK_a$  ( $Bu_3Sn^+$ ). Dieser Effekt konnte modelliert werden unter der Annahme einer Oberflächenkomplexierung zwischen den  $Bu_3Sn^+$ -Kationen und den deprotonierten oberflächenständigen Hydroxylgruppen ( $\equiv SO^-$ ) der untersuchten Mineralien. Dabei wurde die Sorption der neutralen  $Bu_3SnOH$  vernachlässigt.

Die Resultate dieser Arbeit zeigen, daß die Verteilung, die Bioakkumulation und die Bioverfügbarkeit von Trialkylzinnverbindungen in natürlichen Gewässern stark von der Spezierung von  $R_3Sn$  beeinflusst werden. Zur quantitativen Beschreibung dieser Prozesse sind Kenntnisse über die Zusammensetzung der festen Phasen (Gehalt an Mineralien und natürlichem organischen Kohlenstoff), die Ionenstärke und die Art vorhandener Ionen unerlässlich.

## Abstract

Trialkyltin compounds ( $R_3SnX$ ) are among the most problematic substances for natural waters due to their extensive use and their high toxicity towards aquatic organisms. They have many applications including their use as insecticides, bactericides, fungicides and anti-fouling agents in paints. As antifouling agents, trialkyltin compounds are introduced directly into the water column where they have toxic effects on aquatic organisms. To understand the transport, distribution, bioaccumulation and bioavailability of  $R_3SnX$  in aqueous environments, it is important to know their partitioning between water and lipophilic material and/or water and mineral surfaces as a function of the aqueous speciation of  $R_3SnX$ . Thus octanol/water- and mineral/water-systems were used in this work as model systems to investigate the partitioning of  $R_3SnX$ .

The octanol/water distribution ratios ( $D_{ow}$ s) of tributyltin ( $Bu_3Sn$ ) and tripropyltin ( $Pr_3Sn$ ) were determined by analysing both phases for trialkyltin compounds using a HPLC-system with postcolumn derivatisation and fluorescence detection.

The influence of pH, ionic strength, and counteranions on  $D_{ow}$  was examined. From the  $D_{ow}$  data acidity constants ( $pK_a$ ) and complex forming constants of the trialkyltin compounds were determined. The  $D_{ow}$  of  $Bu_3Sn$  and  $Pr_3Sn$  varied by almost two orders of magnitude between pH 4 and 7 and was constant above pH 7. These results were interpreted with an equilibrium model that accounts for the aqueous speciation of  $Bu_3Sn$  and  $Pr_3Sn$ . In the absence of complexing ligands,  $Bu_3Sn$  and  $Pr_3Sn$  are present as cations at low pH. The  $R_3Sn^+$ -cations are weak acids which dissociate with increasing pH to yield neutral trialkyltin hydroxides ( $R_3SnOH$ ). At low pH,  $D_{ow}$  increased dramatically with increasing ionic strength due to the formation of neutral  $R_3SnX$ -complexes with the counteranions  $X^-$ .

The sorption of  $R_3Sn$  on mineral surfaces was investigated with homoionic clay minerals (kaolinites, montmorillonites and illites), aluminum(hydr)oxides and silica in batch sorption experiments.

Experiments with clay minerals at pH 4, at which the dominant species of  $R_3Sn$  are the  $R_3Sn^+$ -cations could be explained by assuming a cation exchange between the  $R_3Sn^+$ -cations and adsorbed mono- or

bivalent cations. Linear sorption isotherms were obtained from experiments at low surface coverage (<15 % calculated on the basis of the cation exchange capacity of the clay minerals); at higher surface concentration a slight saturation of the sites was observed.  $\text{Bu}_3\text{Sn}^+$  showed low affinity to homoionic kaolinite with adsorbed bivalent cations ( $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) whereas the sorption to kaolinites with alkaline cations was much stronger and decreased in the following sequence:  $\text{Na}^+ > \text{K}^+ \approx \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$ , corresponding to the decreasing radii of the hydrated cations (Hofmeister series of cation exchange). The affinity of  $\text{Bu}_3\text{Sn}^+$  to the surfaces of montmorillonite and illite was low as compared to kaolinite due to lower surface charge densities and little interlayer sorption. Sorption of  $\text{R}_3\text{Sn}$  on homoionic clay minerals was also affected by ionic strength: the higher the concentration of alkaline or alkaline-earth cations in solution, the stronger was the competition with  $\text{R}_3\text{Sn}^+$ -cations for adsorption on the clay surfaces. The variation of the alkyl substituent of Sn resulted in the following affinity sequence for the different clay minerals:  $\text{Me}_3\text{Sn}^+ > \text{Et}_3\text{Sn}^+ > \text{Pr}_3\text{Sn}^+ < \text{Bu}_3\text{Sn}^+$ . Results are due to two opposing effects: the increase of hydrophobicity and the decrease of surface charge of the  $\text{R}_3\text{Sn}^+$ -cation with increasing alkylchain length.

Suspension pH had a dramatic effect on the sorption of  $\text{Bu}_3\text{Sn}$  on silica and homoionic clay minerals exhibiting maximum sorption at  $\text{pH} \approx \text{pK}_a$  ( $\text{Bu}_3\text{Sn}^+$ ). This effect could be modelled by assuming a surface complexation of the  $\text{Bu}_3\text{Sn}^+$ -cation with deprotonated surface hydroxyl groups ( $\equiv\text{SO}^-$ ) and neglecting the sorption of the neutral  $\text{R}_3\text{SnOH}$ .

The results of this study suggest that the distribution, bioaccumulation and bioavailability of trialkyltins in aqueous environments are strongly affected by the speciation of the trialkyltins. Thus system parameters such as the content of organic carbon and minerals of the solid phase, the nature of the surface sites, ionic strength and type of anions have to be considered.

# 1

## Einleitung und Fragestellung

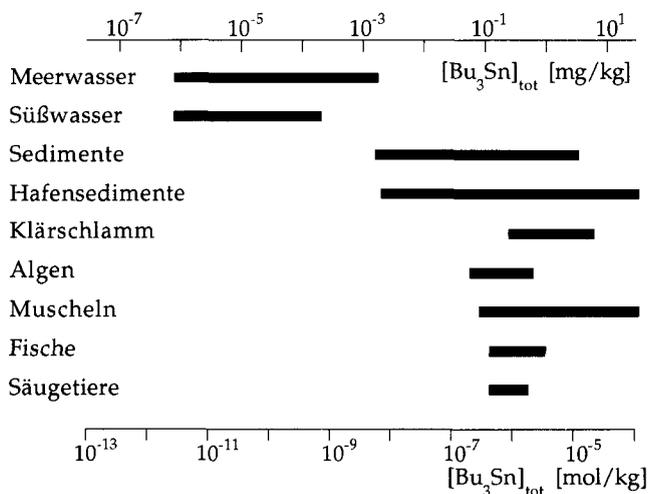
Die ersten Anwendungen von Zinn gehen auf die Bronzezeit (3'000 v. Chr.) zurück, in der Zinn neben Kupfer, Gold und Silber eines der wichtigsten Werkmetalle war (Gmelin, 1971; Harrison, 1989). Bis ins zwanzigste Jahrhundert waren allerdings hauptsächlich die anorganischen Zinnverbindungen von Bedeutung, obschon die erste Organozinnverbindung, Diethylzinn-dijodid ( $\text{Et}_2\text{SnI}_2$ ), bereits 1849 beschrieben wurde (Frankland, 1849). Mit dem Einsatz von Dialkylzinnverbindungen als thermische und photolytische PVC-Stabilisatoren hat die industrielle Produktion der Organozinnverbindungen in den vierziger Jahren begonnen. Die Jahresproduktion ist seither von 50 Tonnen (1950) auf 35'000 Tonnen (1985) angestiegen und sind seither stagnierend (Blunden & Chapman, 1986; Moore, 1991). Das sind 16% des totalen jährlichen Zinnverbrauchs (Evans, 1989). Neben den Diorganozinnverbindungen, die vor allem technisch-industrielle Anwendungen wie PVC-Stabilisation, Glasbeschichtung und Katalyse technisch-chemischer Reaktionen haben, werden Triorganozinnverbindungen vor allem als Biozide eingesetzt (30 % der totalen Organozinnproduktion (Blunden & Evans, 1990)).

Durch ihren vielfältigen Einsatz und wegen ihrer hohen Toxizität gegenüber Wasserorganismen gehören Triorganozinnverbindungen ( $\text{R}_3\text{SnX}$ ) weltweit zu den problematischsten anthropogenen Stoffen (Malle, 1984). Neben Tributylzinnverbindungen ( $\text{Bu}_3\text{SnX}$ ) werden hauptsächlich Triphenyl- ( $\text{Ph}_3\text{SnX}$ ) und Tricyclohexylzinnverbindungen ( $\text{cHx}_3\text{SnX}$ ) als Fungizide, Bakterizide, Insektizide und Algizide

eingesetzt. Diese Verbindungen waren bis vor kurzem die Hauptwirkstoffe in Unterwasserfarben (sogenannten Antifouling-Farben), um den Aufwuchs von diversen Organismen auf Schiffsrümpfen zu verhindern (Evans, 1989).

Durch den intensiven Einsatz von Antifouling-Farben sind die negativen Eigenschaften der Trialkylzinnverbindungen offensichtlich geworden: In der Bucht von Arcachon (südwestlich von Bordeaux) wurde 1975 die Austernproduktion so stark dezimiert, daß erstmals ein direkter Zusammenhang zwischen  $\text{Bu}_3\text{SnX}$  und Wachstumsschäden der Austernschalen aufgezeigt werden konnte (Alzieu et al., 1982; Alzieu et al., 1986).

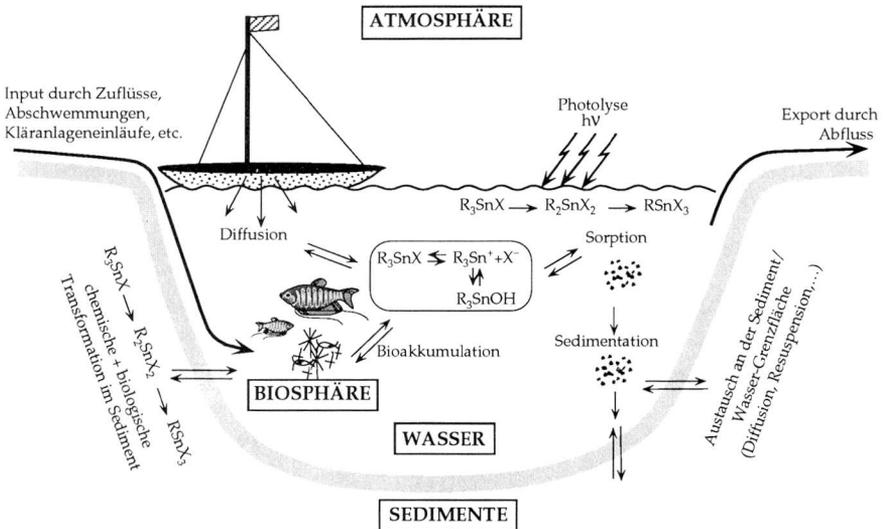
Seither wurden viele Untersuchungen im Hinblick auf die Toxikologie der Triorganozinnverbindungen (Nicklin & Robson, 1988) und deren Verteilung und Vorkommen in diversen Umweltkompartimenten (Blunden & Chapman, 1986; Blunden & Evans, 1990; Bock, 1981; Fent & Hunn, 1991; Maguire, 1987; Zuckerman et al., 1978) durchgeführt. Abbildung 1.1 zeigt am Beispiel von Tributylzinn die Konzentrationsbereiche, in denen Trialkylzinnverbindungen in der Umwelt auftreten.



**Abbildung 1.1** Bereich von gemessenen totalen Tributylzinn-Konzentrationen in verschiedenen Umweltproben (Datenzusammenstellung aus: Becker van Slooten, 1994 und Dauchy, 1993)

Abbildung 1.1 zeigt deutlich, daß sich die Trialkylzinnverbindungen in den Sedimenten und in Organismen anreichern. Es kommt aber im Gegensatz zu den polychlorierten Biphenylen (PCB) nicht zu einer Biomagnifikation entlang der Nahrungskette (Becker van Slooten, 1994).

Aufgrund der hohen Toxizität und des im Laufe der Zeit gestiegenen Einsatzes von  $R_3Sn$ -Verbindungen haben mehrere Länder Verkaufs- und/oder Anwendungsverbote bei Schiffen unter 25 m Länge erlassen (siehe Zusammenstellung in (Becker van Slooten, 1994)). Vier Jahre nach dem Verkaufsverbot in der Schweiz (Stoffverordnung, 1990) sind die  $Bu_3SnX$ -Konzentrationen im Wasser von vier untersuchten Schweizer Seen (Bieler-, Boden-, Genfer- und Zürichsee) jährlich um 1/3 gesunken, die Konzentrationen im Sediment oder in Muscheln (eingesetzt als Biomonitor) blieben jedoch konstant (Becker van Slooten & Taradellas, 1994). In Abbildung 1.2 sind am Beispiel eines Sees schematisch die Prozesse aufgeführt, die für das Umweltverhalten von Trialkylzinnverbindungen in natürlichen Gewässern von Bedeutung sind.



**Abbildung 1.2** Schematische Darstellung der wesentlichen Prozesse, die das Verhalten von Trialkylzinnverbindungen in einem natürlichen Gewässer bestimmen, am Beispiel eines Sees.

Neben dem Eintrag von  $R_3SnX$  durch Diffusion aus Schiffsrümpfen, die mit organozinnhaltigen Antifoulingfarben behandelt wurden (Chromy & Uhacz, 1978; Evans & Hill, 1983), durch trialkylzinnhaltige Zuflüsse und Kläranlagenausläufe (Fent & Müller, 1991; Schebek et al., 1991) und durch Abschwemmung von Feldern (Stäb et al., 1994), muß ein diffuser Eintrag durch Resuspension aus trialkylzinnhaltigen Sedimenten in Betracht gezogen werden (Becker van Slooten, 1994; Kram et al., 1989; Unger et al., 1988). Die Bioakkumulation (Selwyn, 1989) und die Adsorption an sedimentierende Partikel (Kram et al., 1989; Randall & Weber, 1986; Seligman et al., 1989; Walton et al., 1986) sind die wichtigsten Eliminationsprozesse für Trialkylzinnverbindungen aus der Wasserphase.

Für das Verständnis des Verhaltens von Xenobiotika in natürlichen Gewässern werden zusätzlich Kenntnisse über deren chemische und/oder biologische Transformation benötigt (Schwarzenbach et al., 1993). In der obersten Wasserschicht können die Trialkylzinnverbindungen photolytisch desalkyliert werden (Blunden, 1983; Maguire et al., 1983). Weiterhin unterliegen die sie sowohl in den Sedimenten wie auch in verschiedenen Organismen einer (vermutlich biotischen) Desalkylierungsreaktion, die letztlich zu anorganischem Zinn (IV) führt (Blunden & Evans, 1990; Selwyn, 1989; Yonezawa et al., 1994). Dieser Prozeß kann über eine oxidative Desalkylierung mit Cytochrom P-450 verlaufen (Fish et al., 1976), bei hohen  $R_3SnX$ -Konzentrationen werden die involvierten Monooxygenasen allerdings inhibiert (Fent & Bucheli, 1994). Andererseits findet in anaerobem Milieu eine biologische Methylierung von  $R_3SnX$  statt (Craig, 1980; Maguire, 1984; Yonezawa et al., 1994), die zu einem flüchtigeren Tetraalkylzinn führt, welches ausgast und in der Atmosphäre weitere Transformationsprozesse durchläuft.

Zum besseren Verständnis sämtlicher Eliminations- und Transformationsprozesse der Trialkylzinnverbindungen sind genaue Kenntnisse ihrer Speziierung unerläßlich (Stumm & Morgan, 1981). Die Hydrolysereaktionen und die Komplexbildung mit Liganden sind aber bis heute nur lückenhaft untersucht worden (Tobias, 1978) und über das Sorptionsverhalten bestehen nur qualitative Abschätzungen und Vermutungen (Blunden & Evans, 1990; Clark et al., 1988).

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, einen Beitrag zum besseren Verständnis der Hydrolysereaktionen, der Verteilung in lipophile Pha-

sen und der Adsorption der  $R_3SnX$  an natürliche Mineraloberflächen zu leisten. Als Modellsystem für lipophile Phasen diente Oktanol. Das Oktanol/Wasserverteilungs-Verhalten wurde in Abhängigkeit von Systemparametern (pH, Ionenstärke und -zusammensetzung der Gleichgewichtslösung) untersucht, um gleichzeitig Informationen über die Spezierung in der wässrigen Phase zu gewinnen (Connors, 1987). In Batch-Laborexperimenten wurde das Adsorptionsverhalten von Trialkylzinnverbindungen an ausgewählten Mineraloberflächen untersucht und mit anderen Substanzklassen verglichen.

Die Hauptziele der Arbeit waren:

- Kenntnisse über die aquatische Spezierung der Trialkylzinnverbindungen zu gewinnen und deren Aziditätskonstanten ( $pK_a$ ) und Komplexbildungskonstanten mit ausgewählten Liganden zu bestimmen,
- den Einfluß wichtiger chemischer Parameter (pH, Art und Konzentration vorhandener Gegenionen) auf das Oktanol/Wasser-Verteilungsverhalten der Trialkylzinnverbindungen zu untersuchen,
- mineralische Oberflächen zu identifizieren, zu denen Trialkylzinnverbindungen eine hohe Affinität aufweisen, und die neben partikulärem organischen Kohlenstoff (POC) eine Rolle für das Verteilungsverhalten spielen könnten,
- den Einfluß wichtiger Systemparameter (pH, Ionenstärke und -zusammensetzung der Gleichgewichtslösung) auf die Adsorption von Trialkylzinnverbindungen zu messen,
- verlässliche Daten zu gewinnen, die fundierte Aussagen über das Adsorptionsverhalten und die Bioverfügbarkeit dieser Substanzklasse in aquatischen Ökosystemen zulassen.

Leer - Vide - Empty

## 2

# Verteilung von Trialkylzinnverbindungen in Oktanol/Wasser-Systemen

## 2.1 Motivation

### 2.1.1 Die Oktanol/Wasser-Verteilung

Die Verteilung unpolarer organischer Verbindungen zwischen Wasser und natürlichen festen Phasen (z.B. Böden, Sedimente und suspendierte Partikel) oder Organismen ist auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff ( $f_{oc}$ ) der festen Phasen zurückzuführen (Schwarzenbach et al., 1993). Es ist daher sinnvoll, die Verteilung dieser Substanzen zwischen der wässrigen Phase und einem organischen Lösungsmittel, das die Eigenschaften natürlicher organischer Phasen gut simuliert, zu studieren. Seit der Jahrhundertwende (Meyer, 1899; Overton, 1899) wird die Oktanol/Wasserverteilung als Modellsystem zur Beschreibung der unspezifischen hydrophoben Verteilung von pharmazeutisch relevanten Verbindungen zwischen wässrigen und nichtwässrigen Phasen in Organismen verwendet. Obschon die Verteilung dieser Substanzen in Oktanol nicht identisch ist mit der Verteilung in biologische Membranen, besteht eine direkte Proportionalität, die Voraussagen bezüglich der Bioakkumulation dieser Substanzen ermöglicht (Chiou et al., 1977). Deshalb ist bei der Registrierung einer

neuen Chemikalie von Gesetzes wegen vorgeschrieben, deren Oktanol/Wasser-Verteilungskonstante anzugeben ((OECD, 1981)).

Das Oktanol/Wasser-Verteilungsverhalten von Trialkylzinnverbindungen ist mehrfach untersucht worden, um deren Bioakkumulation und Verteilung in natürliche organische Phasen besser zu verstehen. In der nachfolgenden Tabelle (2.1) sind die in den einzelnen Arbeiten erhaltenen  $D_{ow}$ -Werte zusammengestellt.

**Tabelle 2.1** Übersicht über Oktanol/Wasser-Verteilungen von Trialkylzinnverbindungen. Angegeben sind die Ausgangsverbindungen und das verwendete wässrige Medium. <sup>a</sup>Maguire et al., 1983; <sup>b</sup>Laughlin et al., 1986; <sup>c</sup>Wong et al., 1982; <sup>d</sup>Tsuda et al., 1990; <sup>e</sup>Tas, 1993; <sup>f</sup>Wulf & Byington, 1975)

Ausgangs- verbindung	Zusammensetzung der wässrigen Phase	$\log_{10}D_{ow}$
(Bu <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> O	[PO <sub>4</sub> ] <sub>tot</sub> = 0.05 M, pH = 6.0	3.19 <sup>a</sup>
(Bu <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> O	[Cl <sup>-</sup> ] = 0.5 M, pH = 8.0	3.74 <sup>b</sup>
(Bu <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> O	deionisiertes Wasser	3.85 <sup>b</sup>
(Bu <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> O	deionisiertes Wasser	2.30 <sup>c</sup>
Bu <sub>3</sub> SnCl	[PO <sub>4</sub> ] <sub>tot</sub> = 0.1M, pH = 5.8	3.21 <sup>d</sup>
Bu <sub>3</sub> SnCl	[PO <sub>4</sub> ] <sub>tot</sub> = 0.1M, pH = 6.0	3.27 <sup>d</sup>
Bu <sub>3</sub> SnCl	[PO <sub>4</sub> ] <sub>tot</sub> = 0.1M, pH = 6.2	3.37 <sup>d</sup>
Bu <sub>3</sub> SnCl	[PO <sub>4</sub> ] <sub>tot</sub> = 0.1M, pH = 6.4	3.51 <sup>d</sup>
Bu <sub>3</sub> SnCl	[PO <sub>4</sub> ] <sub>tot</sub> = 0.1M, pH = 6.6	3.57 <sup>d</sup>
Bu <sub>3</sub> SnCl	[PO <sub>4</sub> ] <sub>tot</sub> = 0.1M, pH = 6.8	3.64 <sup>d</sup>
Bu <sub>3</sub> SnCl	[PO <sub>4</sub> ] <sub>tot</sub> = 0.1M, pH = 7.0	3.70 <sup>d</sup>
Bu <sub>3</sub> SnCl	[PO <sub>4</sub> ] <sub>tot</sub> = 0.1M, pH = 7.2	3.79 <sup>d</sup>
Bu <sub>3</sub> SnCl	[PO <sub>4</sub> ] <sub>tot</sub> = 0.1M, pH = 7.4	3.83 <sup>d</sup>
Bu <sub>3</sub> SnCl	[PO <sub>4</sub> ] <sub>tot</sub> = 0.1M, pH = 7.6	3.84 <sup>d</sup>
Bu <sub>3</sub> SnCl	[PO <sub>4</sub> ] <sub>tot</sub> = 0.1M, pH = 7.8	3.85 <sup>d</sup>
Bu <sub>3</sub> SnCl	[PO <sub>4</sub> ] <sub>tot</sub> = 0.1M, pH = 8.0	4.09 <sup>d</sup>
Bu <sub>3</sub> SnCl	[Cl <sup>-</sup> ] = 0.1 M, pH = 4.0	2.69 <sup>e</sup>
Bu <sub>3</sub> SnCl	[Cl <sup>-</sup> ] = 0.1 M, pH = 10.0	4.43 <sup>e</sup>
Bu <sub>3</sub> SnCl	[Tris] = 20 mM, pH = 7.45	3.11 <sup>f</sup>
Pr <sub>3</sub> SnCl	[Tris] = 20 mM, pH = 7.45	1.72 <sup>f</sup>
Et <sub>3</sub> SnBr	[Tris] = 20 mM, pH = 7.45	0.57 <sup>f</sup>
Me <sub>3</sub> SnCl	[Tris] = 20 mM, pH = 7.45	-0.29 <sup>f</sup>

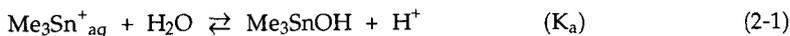
Es fällt auf, daß die Werte relativ stark streuen und es zeigt sich eine Abhängigkeit zwischen  $D_{ow}$  und der Zusammensetzung der Wasserphase. Generell scheint bei höherem pH eine ausgeprägtere Tendenz zur Verteilung in das apolarere Oktanol vorzuliegen, als dies bei tieferen pH-Werten der Fall ist (Tas, 1993; Tsuda et al., 1990).  $D_{ow}$  wird weiterhin durch die Art und Konzentration vorhandener Anionen beeinflußt, wie das am Beispiel von Chlorid gezeigt werden konnte (Laughlin et al., 1986). Zum besseren Verständnis der Oktanol/Wasser-Verteilung von  $R_3SnX$ -Verbindungen sind dementsprechend Kenntnisse über deren Spezierung im Wasser unerlässlich.

### 2.1.2 Die aquatische Chemie der Trialkylzinnverbindungen

Die Mehrzahl der Untersuchungen von Organozinnverbindungen behandeln deren Reaktivität in organischen Lösungsmitteln oder deren Struktur und Koordination in der festen Phase. Bei einer Vielzahl von untersuchten Organozinnverbindungen ist Zinn (IV) in Analogie zu Kohlenstoff  $sp^3$  hybridisiert und die Koordinationsgeometrie ist folglich tetraedrisch (Zubieta & Zuckerman, 1978). Zinn (IV) kann auf Grund seines im Vergleich zu Kohlenstoff größeren Kovalenzradius und seiner stärkeren Polarisierbarkeit die Koordinationszahl relativ leicht erweitern. Dementsprechend gibt es auch trigonal-bipyramidale ( $sp^3d$ ), oktaedrische ( $sp^3d^2$ ) und in seltenen Fällen sogar pentagonal-bipyramidale ( $sp^3d^3$ ) Organozinnverbindungen auf (Davies & Smith, 1982). Die Möglichkeit der koordinativen Erweiterung am Zinn, sowie der stärker ausgeprägte metallische Charakter sind wohl die wichtigsten Unterschiede zum Kohlenstoff, trotz vieler struktureller Ähnlichkeiten der beiden Elemente.

Im Gegensatz zu den erwähnten Untersuchungen in organischen Lösungsmitteln und in fester Phase gibt es nur wenig Literatur über das Verhalten von Organozinnverbindungen in wässriger Lösung. Die aquatische Chemie der Trialkylzinnverbindungen wird im Folgenden am Beispiel von Trimethylzinn diskutiert; aufgrund der relativ guten Wasserlöslichkeit ist  $Me_3Sn$  am häufigsten untersucht worden (Blunden & Evans, 1990). Die Spezierung von Trimethylzinn in wässriger Lösung ist pH abhängig und wird durch vorhandene Ionen ( $X_i^-$ ) beeinflußt (Tobias et al., 1966). Die bei  $pH < pK_a$  (Tabelle 2.1) vorliegenden Trimethylzinnkationen weisen eine trigonal-bipyrami-

dale Koordinationsgeometrie auf, die beiden Wassermoleküle sind dabei axial angeordnet (Blunden & Hill, 1984; Davies et al., 1983; Kriegsmann & Pischtschan, 1961). Diese verhalten sich als schwache Säuren; mit steigendem pH dissoziieren sie gemäß (2-1) zum neutralen Trimethylzinnhydroxid (Tobias, 1978).



Für diese Hydrolysereaktion kann analog der Dissoziation einer Säure eine Säurekonstante  $\text{K}_a$  definiert werden:

$$\text{K}_a = \frac{[\text{Me}_3\text{SnOH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Me}_3\text{Sn}^+]} \quad (2.1)$$

und  $\text{pK}_a = -\log_{10}\text{K}_a \quad (2.2)$

Zur Ermittlung der  $\text{pK}_a$ -Werte sind bis auf eine  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Untersuchung (Hynes et al., 1991) hauptsächlich elektrochemische Titrationsverfahren verwendet worden.

Je nach Versuchsbedingungen wurden für die Reaktion (2-1) verschiedene  $\text{pK}_a$ -Werte gefunden, die in Tabelle 2.2 aufgelistet sind:

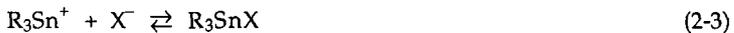
**Tabelle 2.2:** Übersicht über Untersuchungen des Hydrolysegleichgewichts ( $\text{pK}_a$ -Werte) von  $\text{Me}_3\text{Sn}^+$ . Als Zusatzinformation ist ebenfalls die verwendete Ionenstärke angegeben. a: (Asso & Carpéni, 1968); b: (Tobias et al., 1966); c: (Hynes & O'Dowd, 1985); d: (Shoukry, 1992)

$\text{pK}_a$	Ionenstärke
6.16 <sup>a</sup>	verdünnte Lösung
6.40 <sup>a</sup>	2 M KCl
6.60 <sup>b</sup>	3 M NaClO <sub>4</sub>
6.16 <sup>c</sup>	0.3 M NaClO <sub>4</sub>
6.26 <sup>c</sup>	0.3 M NaClO <sub>4</sub>
6.34 <sup>c</sup>	0.5 M NaClO <sub>4</sub>
6.35 <sup>c</sup>	0.5 M KNO <sub>3</sub>
6.37 <sup>c</sup>	0.5 M KCl
5.79 <sup>d</sup>	0.13 M NaNO <sub>3</sub>

Die Trialkylzinnkationen verhalten sich wie harte Säuren, darum kann ihr Verhalten nicht einfach mit dem der Methylquecksilberkationen verglichen werden. Methylquecksilberkationen sind ein Prototyp weicher Säuren (Pearson, 1968). Dieses Verhalten widerspiegelt sich gemäß der Theorie weicher und harter Säuren und Basen (HSAB-Theorie (Pearson, 1968)) vor allem im Komplexbildungsverhalten mit Halogeniden. Beim Methylquecksilberkation nimmt die Komplexbildungstendenz von Fluorid ( $\log_{10}K_F = 1.50$ ) über Chlorid ( $\log_{10}K_{Cl} = 5.25$ ) und Bromid ( $\log_{10}K_{Br} = 6.62$ ) bis Iodid ( $\log_{10}K_I = 8.60$ ) zu (Schwarzenbach & Schellenberg, 1965). Dabei ist  $K_X$  die Komplexbildungskonstante der folgenden Reaktion:



Reaktion (2-4) kann analog für die Trialkylzinnkationen formuliert werden:

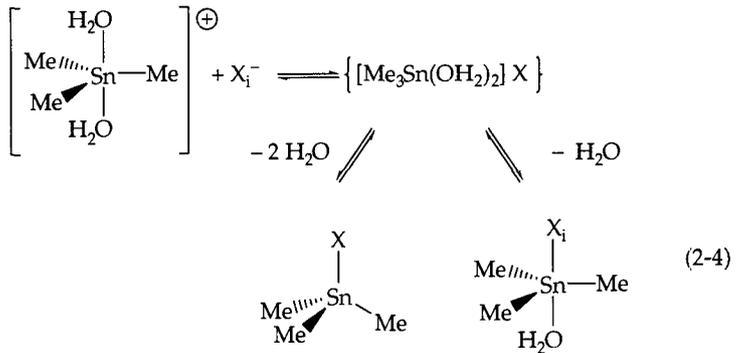


Für diese Reaktion kann wiederum eine Komplexbildungskonstante definiert werden:

$$K_X = \frac{[\text{R}_3\text{SnX}]}{[\text{R}_3\text{Sn}^+]\cdot[\text{X}^-]} \quad (2-6)$$

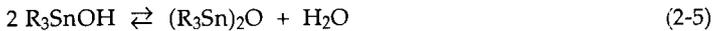
Für das Trimethylzinnkation ist der Trend der Komplexstabilitätskonstanten gegenläufig zu dem des Methylquecksilberkations:  $\log_{10}K_F = 2.30$  und  $\log_{10}K_{Cl} = -0.17$  (Cassol et al., 1967). Aufgrund der geringen Komplexbildungstendenz zu Bromid und Iodid sind keine Konstanten bestimmt worden. Dieses Verhalten steht im Einklang mit der HSAB-Theorie (Pearson, 1968).

Es kann darüber spekuliert werden, ob die Komplexbildung des Trimethylzinnkations zu einem Innersphere-Komplex führt (Gleichung 2-4). Gegen diese Änderung der Koordinationsgeometrie, die eine Dehydratation beinhaltet, spricht die Tatsache, daß unabhängig vom eingesetzten Trialkylzinnhalogenid jeweils die gleichen IR- und Ramanspektren in wässriger Lösung erhalten werden (Kriegsmann & Pischtschan, 1961).



Außerdem untermauern  $^{119\text{m}}\text{Sn}$ -Mößbauer- und  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen die Bildung eines Outersphere-Komplexes (Blunden & Hill, 1984).

Bei  $\text{pH} > \text{pK}_a$  können die Trialkylzinnverbindungen gemäß Gleichung (2-5) dimerisieren (Okawara & Yasuda, 1964):



Die Stabilität in wässriger Lösung der so gebildeten Bis-(trialkylzinn)-oxide ist nicht genau untersucht worden, so daß die Speziierung bei höherem pH nicht exakt bekannt ist. Auf Grund von Untersuchungen der reinen Trialkylzinnhydroxide und Bis-(trialkylzinn)-oxide mittels Infrarot- und Mößbauerspektroskopie (Brown et al., 1972) kann folgende Stabilitätsreihenfolge für die Trialkylzinnhydroxide postuliert werden:  $\text{Ph}_3\text{SnOH} \approx \text{Me}_3\text{SnOH} > \text{Et}_3\text{SnOH} > \text{Pr}_3\text{SnOH} > \text{Bu}_3\text{SnOH}$ . Daraus folgt, daß für die Reinstoffen mit zunehmender Alkylkettenlänge die dimeren Oxide bevorzugt gebildet werden.

Die hohe Toxizität der Triorganozinnverbindungen beruht vor allem darauf, daß sie in der Lage sind, die oxidative Phosphorylierung in Mitochondrien wie auch die photosynthetische Phosphorylierung in Chloroplasten zu blockieren (Selwyn, 1992). Die Inhibition kann auf eine spezifische Bindung von gewissen Aminosäuren (Cystein und Hystidin) der ATPase zurückzuführen werden (Elliott et al., 1979). Außerdem beeinflussen Triorganozinnverbindungen aufgrund ihrer

Eigenschaften als Ionophore den  $\text{Cl}^-/\text{OH}^-$ -Austausch an biologischen Lipidmembranen (Motais et al., 1977; Powers & Beavis, 1991).

Aufgrund der erwähnten ionophoren Eigenschaften der Triorganozinnverbindungen wurden zahlreiche Untersuchungen hinsichtlich ihres eventuellen Einsatzes in anionenselektiven PVC-Flüssigmembranelektroden durchgeführt (Fluri, 1991; Pham, 1987; Wuthier, 1987; Zünd, 1982). Es kam allerdings nie zu einer technischen Anwendung vor allem wegen der geringen Langzeitstabilität der trialkylzinnhaltigen PVC-Membranen (Pretsch, 1994).

Im Hinblick auf die spezifischen toxischen Eigenschaften gibt es einige Untersuchungen über die Komplexbildung von Trimethylzinnverbindungen mit Aminosäuren, Carboxylaten, verschiedenen Proteinen und anderen O- und N-Liganden (Hynes & O'Dowd, 1985; Hynes & O'Dowd, 1987; Shoukry, 1992). Eine ähnliche Untersuchung wurde mit Tributylzinnverbindungen durchgeführt, aufgrund der relativ geringen Wasserlöslichkeit allerdings in einem 50:50 (v/v) Ethanol/Wasser-Gemisch, wodurch sich die Resultate nicht ohne weiters auf reines Wasser übertragen lassen (Shoukry, 1993).

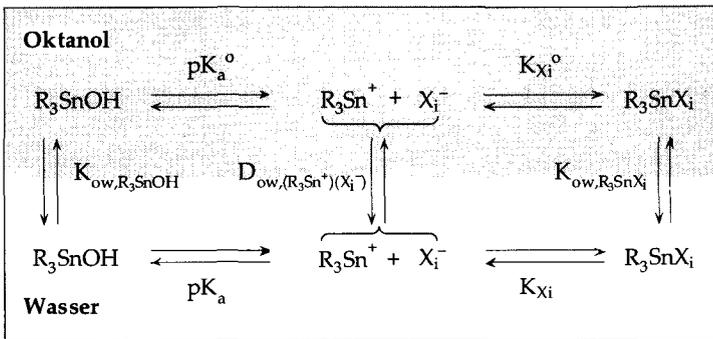
Zum besseren Verständnis der Oktanol/Wasser-Verteilung von  $\text{R}_3\text{Sn}$ -Verbindungen müssen Kenntnisse von deren Speziierung in der Wasserphase vorliegen. Diese wird durch den pH-Wert sowie die Art und Konzentration (komplexierender) Anionen bestimmt. In der vorliegenden Arbeit wurde deshalb die Oktanol/Wasser-Verteilung von Tributyl- und Tripropylzinn in Abhängigkeit des pH-Werts und der Konzentration von ausgewählten Anionen ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ) untersucht. Über den Umweg der Oktanol/Wasserverteilung können, wie im folgenden Modell beschrieben, Protolyse- und Komplexbildungskonstanten von  $\text{R}_3\text{Sn}$ -Verbindungen in der Wasserphase bestimmt werden, die wegen ihrer geringen Wasserlöslichkeit nicht über elektrochemische Methoden zugänglich sind (Connors, 1987).

## 2.2 Das Modell der Oktanol/Wasserverteilung

Die Oktanol/Wasser-Verteilung von geladenen organischen Verbindungen (Carboxylate, Phenolate, Alkylammoniumionen, metallorganische Verbindungen, ...) ist sehr stark von der Gleichgewichtsspeziierung dieser Verbindungen in der Wasserphase abhängig. Neben

neutralen Spezies werden in der Oktanolphase sowohl die geladenen Spezies als auch Ionenpaare der geladenen Spezies mit Ionen der Wasserphase gefunden. Diese komplexeren Verteilungsgleichgewichte wurden am Beispiel von chlorierten Phenolen (Jafvert et al., 1990), Methylanilinen (Johnson & Westall, 1990) und Methylquecksilberverbindungen (Faust, 1992; Major et al., 1991) untersucht.

Wie bereits angedeutet, ist die Spezierung der Trialkylzinnverbindungen abhängig von der Zusammensetzung der Wasserphase. Abbildung 2.1 zeigt sämtliche Trialkylzinnspezies und Gleichgewichtsreaktionen, die im Oktanol/Wasser-System berücksichtigt werden müssen.



**Abbildung 2.1** Übersicht über die Gleichgewichtsreaktionen der zu betrachtenden Trialkylzinnspezies im Oktanol/Wasser-System ( $X_i = Cl^-, Br^-, H_2PO_4^-, ClO_4^-, \dots$ ).

Für dieses System kann ein Oktanol/Wasser-Verteilungsverhältnis  $D_{ow}$  definiert werden:

$$D_{ow} = \frac{\left[ \begin{array}{c} \text{Konzentration aller Trialkylzinnspezies} \\ \text{in der Oktanolphase (o)} \end{array} \right]}{\left[ \begin{array}{c} \text{Konzentration aller Trialkylzinnspezies} \\ \text{in der Wasserphase (w)} \end{array} \right]} \quad (2.4)$$

oder:

$$D_{ow} = \frac{[R_3Sn]_{tot,o}}{[R_3Sn]_{tot,w}} \quad (2.5)$$

mit:

$$[R_3Sn]_{tot} = [(R_3Sn^+)(X_i^-)] + [R_3SnOH] + \sum_i [R_3SnX_i] \quad (2.6)$$

Das so definierte Oktanol/Wasser-Verteilungsverhältnis ist dementsprechend keine Konstante, sondern hängt von Systemparametern wie pH, Art und Konzentration vorhandener Anionen ab. Für jede einzelne neutrale Trialkylzinnspezies kann jedoch eine Oktanol/Wasserverteilungskonstante definiert werden:

$$K_{ow,R_3SnX_i} = \frac{[R_3SnX_i]_o}{[R_3SnX_i]_w} \quad (2.7)$$

Trialkylzinnkationen bilden mit Gegenionen Ionenpaare, die sich besser in die Oktanolphase verteilen als die freien Kationen. Für die Trialkylzinnkationen kann deshalb nur ein Oktanol/Wasser-Verteilungsverhältnis  $D_{ow,(R_3Sn^+)(X_i^-)}$  angegeben werden, welches von der Art und Konzentration vorhandener Anionen abhängt. In Gegenwart einer sehr geringen Konzentration schwach komplexierender Gegenionen strebt das Oktanol/Wasserverteilungsverhältnis der Trialkylzinnkationen jedoch einer Konstanten zu:

$$\lim_{[X_i^-] \rightarrow 0} D_{ow,(R_3Sn^+)(X_i^-)} = \text{const.} \equiv K_{ow,R_3Sn^+} \quad (2.8)$$

Unter diesen Voraussetzungen kann das Oktanol/Wasser Verhältnis, das sämtliche Trialkylzinnspezies berücksichtigt, leicht umformuliert werden:

$$D_{ow} = \frac{[R_3SnOH]_w}{[R_3Sn]_{tot,w}} \cdot \frac{[R_3SnOH]_o}{[R_3SnOH]_w} + \frac{[R_3Sn^+]_w}{[R_3Sn]_{tot,w}} \cdot \frac{[(R_3Sn^+)(X_i^-)]_o}{[R_3Sn^+]_w} \\ + \sum_i \frac{[R_3SnX_i]_w}{[R_3Sn]_{tot,w}} \cdot \frac{[R_3SnX_i]_o}{[R_3SnX_i]_w} \quad (2.9)$$

$$\text{Mit } f_{R_3SnX_i} = \frac{[R_3SnX_i]_w}{[R_3Sn]_{tot,w}} \text{ usw.} \quad (2.10)$$

ergibt sich:

$$D_{ow} = f_{R_3SnOH} \cdot K_{ow,R_3SnOH} + f_{R_3Sn^+} \cdot K_{ow,R_3Sn^+} + \sum_i f_{R_3SnX_i} \cdot K_{ow,R_3SnX_i} \quad (2.11)$$

$$\text{und: } D_{ow} = \sum_j f_j \cdot K_{ow,j} \quad (2.12)$$

Es ist dementsprechend möglich, bei bekannter Wasserzusammensetzung und bekannten Komplexbildungskonstanten, das Oktanol/Wasser-Verteilungsverhältnis vorauszusagen. Dieses Modell wurde zur Erklärung des Oktanol/Wasser-Verteilungsverhaltens von Methylquecksilberverbindungen erfolgreich angewendet (Faust, 1992).

Das Ziel der folgenden Untersuchungen war es, anhand dieses Modells, die Oktanol/Wasserverteilung und die Wasserchemie von Tributylzinn zu untersuchen. Dazu wurde die Oktanol/Wasser-Verteilung über den gesamten pH-Bereich untersucht, um so den pKa-Wert des Trialkylzinnkations zu bestimmen und Kenntnisse über die Hydrophobie des neutralen Hydroxids und des Kations (als Ionenpaar) zu gewinnen. Zur Einstellung des pH-Werts wurden in der vorliegenden Arbeit zwitterionische Puffer verwendet, die eine geringe Tendenz haben, Metalle zu komplexieren (Brimble, 1981; Good et al., 1966). Die Tendenz von ausgewählten Anionen, mit dem  $Bu_3Sn^+$ -Kation Komplexe zu bilden wurde bei pH = 4.0 untersucht.

## 2.3 Experimenteller Teil

### 2.3.1 Analytik

Grundsätzlich stehen für die quantitative Bestimmung von Trialkylzinnverbindungen mehrere Verfahren zur Verfügung. Zur Analyse von Spurenkonzentrationen in Wasser- und Sedimentproben kommt neben der Gaschromatographie (GC) mit flammenphotometrischer Detektion (FPD) nach Grignard-Alkylierung (Aue & Flinn, 1977; Hill & Aue, 1972; Müller, 1984; Müller, 1987) hauptsächlich die Bestimmung mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) nach Alkylierung und Kühlfallenanreicherung (Cai et al., 1994; Donard et al., 1986) zum

Einsatz. Diese Verfahren enthalten alle einen oder mehrere Aufarbeitungsschritte, die Ungenauigkeiten verursachen, was ihren Einsatz zur Bestimmung physikalisch-chemischer Stoffeigenschaften erschwert. In einer kürzlich fertiggestellten Doktorarbeit (Dauchy, 1993) ist eine sehr gute Übersicht sämtlicher gängigen Analyseverfahren für Organozinnverbindungen zusammengestellt.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Konzentration der Trialkylzinnverbindungen in der Wasser- und Oktanolphase mittels isokratischer Kationentausch-HPLC und Fluoreszenzdetektion nach Komplexierung mit dem Farbstoff Morin (Ebdon & Alonso, 1987; Kleiböhmer & Cammann, 1989) in einer mizellaren Lösung bestimmt. Im Anhang (A.3) befindet sich ein Schema der eingesetzten Anlage. Die wässrigen Proben wurden mit einem Autosampler (Gynkotek, Germering, D) injiziert (100 µL), die Oktanolphasen wurden vorgängig im Verhältnis 1:1'000 in Methanol verdünnt. Die mobile Phase bestand aus einem Gemisch von 85:15 (v/v) Methanol/Wasser und enthielt 0.15 mol/L Ammoniumacetat (Flußrate: 1 mL/min; stationäre Phase: Nucleosil 100 5SA, 200x4 mm, Macherey&Nagel, Düren, Deutschland, Pumpe: Jasco 880 PU, Jasco, Japan). Nach der Trennsäule wurde die mobile Phase zu einer Mischkammer, Valco T-Stück (VICI, Houston, TX), gelenkt, wo mit einer Morin-haltigen Mizellenlösung versetzt wurde (Flußrate: 2mL/min, 7‰ (w/v) Triton X-100,  $2 \cdot 10^{-5}$  mol/L Morin,  $7.5 \cdot 10^{-3}$  mol/L Essigsäure, Pumpe: Jasco 880 PU, Jasco, Tokyo, Japan). Nach Fluoreszenzdetektion ( $\lambda_{\text{ex}} = 405$  nm bzw.  $\lambda_{\text{em}} = 530$  nm, Jasco 821 FP, Jasco, Japan) wurden die Peakflächen (Software Chrom-Card (Fisons Ltd, Manchester, UK)) integriert und die Trialkylzinnverbindungen wurden mit einer externen Kalibrierung quantifiziert. Die wässrigen Trialkylzinnstandardlösungen hatten die gleiche Zusammensetzung wie die zu analysierenden Proben, die Standardlösungen für die nichtwässrigen Proben wurden in Methanol hergestellt.

### 2.3.2 Verwendete Chemikalien

Tributylzinnchlorid (97%, pract.), 1-Oktanol (99.5%, puriss.), Morin, Triton X-100, Natriumbromid (99 %,purum p.a.) sowie die zwitterionischen Puffer 2-(Morpholino)-ethansulfonsäure MES (>99%), 3-(Morpholino)-propansulfonsäure MOPS (>99%), 4-(2-Hydroxye-

thyl)-piperazin-1-propansulfonsäure HEPPS (>99%) und 3-(Cyclohexylamino)-propansulfonsäure CAPS (>99%) wurden bei Fluka Chemie AG (Buchs, Schweiz) bezogen. Tripropylzinnchlorid (>98%, zur Synthese), Natriumchlorid (>99.5%, z.A.), Natriumperchlorat-Monohydrat (>99%, z.A.), Natriumdihydrogenphosphat-Monohydrat (>99.5%, z.A.), Salzsäure (32%, z.A.), Salpetersäure (65%, z.A.), Perchlorsäure (60%, z.A.), Essigsäure (100%, z.A.) und Natronlauge (Titrisol 1M, z.A.) kamen von E. Merck (Darmstadt, Deutschland). Das Methanol (HPLC prep grade) wurde bei Scharlau (Sentmenat, Spanien) bezogen. Es wurde in Quarzgefäßen bidestilliertes Wasser verwendet. Sämtliche zusätzlich eingesetzten Chemikalien waren von Standard-Analysenqualität. Alle verwendeten Chemikalien wurden ohne weitere Aufbereitung eingesetzt.

Die Stammlösungen der Trialkylzinnverbindungen (1M resp. 0.1 M in Methanol) wurden in Schraubdeckelgläsern bei 4°C im Dunkeln gelagert.

### 2.3.3 Versuchsdurchführung

Alle verwendeten Glasgefäße wurden mit 1M Salpetersäure gewaschen, mit deionisiertem Wasser und Ethanol gespült, danach mit bidestilliertem Wasser gewaschen und 12 h im Ofen bei 120°C getrocknet.

Die Oktanol- und Wasserphasen wurden vor den Verteilungsexperimenten miteinander equilibriert, um signifikante Veränderungen im (kleineren) Oktanolvolumen zu vermeiden (Johnson & Westall, 1990). Dazu wurden 100 mL Oktanol zu 1L einer Wasserlösung bestimmter Zusammensetzung gegeben, fünf Minuten von Hand in einem 1L-Scheidetrichter geschüttelt und nach 24 Stunden wurden beide Phasen getrennt.

Für jedes Experiment wurden zwischen 0.15 mL (Tributylzinnchlorid bei hohem pH resp. hoher Ionenstärke) und 2.00 mL wassergesättigtes Oktanol(Tripropylzinnchlorid bei tiefem pH) zu 100 mL oktanolgesättigtem Wasser in einen 100 mL Scheidetrichter gegeben. 12 µL einer 1 M Tributylzinn- und Tripropylzinnchlorid-Stammlösung in Methanol wurden zu der Wasserphase gegeben, was eine Ausgangskonzentration von 120 µM in der wässrigen Phase ergab. Die gemessenen  $D_{ow}$  -Werte waren nicht signifikant verschieden für Versuche, in denen

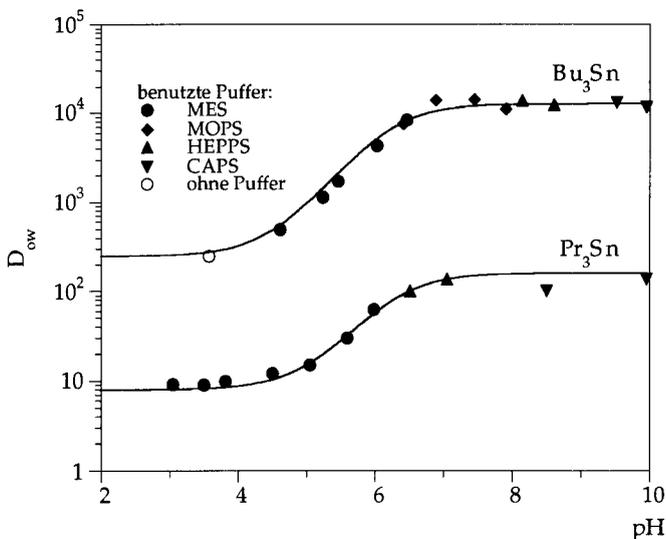
Tributylzinnchlorid zu Beginn des Experiments der Oktanol- oder der Wasserphase zugegeben wurde. Für jede Zusammensetzung der Wasserphase wurde das Experiment dreimal wiederholt. Bei den Versuchen mit variablem pH wurde der gewünschte pH Wert zwischen pH 4 und 10 unter Verwendung der zwitterionischen Puffer MES, MOPS, HEPPS und CAPS eingestellt. Die Pufferkonzentration betrug 10 mM und die Lösungen enthielten zusätzlich 10 mM Natriumperchlorat. Der pH-Wert wurde vor und nach den Verteilungsexperimenten mit einer Orion Ross-Sure-Flow Elektrode 81-72 (Orion, Boston, MA) mit einem Orion pH-Meter (Modell 720A) gemessen. Der Effekt vorhandener Gegenionen auf  $D_{ow}$  wurde bei variabler Ionenstärke ( $10^{-4}$  M bis 0.5 M, resp. 1 M bei Perchlorat) des zu untersuchenden Anions (Natriumchlorid, Natriumbromid, Natriumperchlorat und Natriumdihydrogenphosphat) ohne Zugabe von Puffern untersucht. Für Natriumchlorid wurden die Experimente sowohl bei pH 4 und pH 10 durchgeführt, bei den anderen Anionen nur bei pH 4. Der pH-Wert wurde durch Zugabe der jeweiligen Säure (Salzsäure, Perchlorsäure und Phosphorsäure, bei Bromid: Perchlorsäure) oder mit Natronlauge eingestellt.

Nach 24 Stunden Schütteln in einem Lab Shaker (A. Kühner, Basel, Schweiz) bei 25 °C im dunklen Klimaraum wurden 24 Stunden zur Phasentrennung gewartet. Danach wurde der totale Gehalt an Trialkylzinn in beiden Phasen bestimmt (siehe 2.3.2).

## 2.4 Resultate und Diskussion

### 2.4.1 pH-Einfluß auf $D_{ow}$

Der Einfluß des pH-Werts auf das Oktanol/Wasser-Verhältnis der Trialkylzinnverbindungen wurde am Beispiel von Tributylzinn ( $Bu_3Sn$ ) und Tripropylzinn ( $Pr_3Sn$ ) bei tiefer Ionenstärke untersucht (Abbildung 2.2).  $D_{ow}$  variierte um knapp zwei Größenordnungen zwischen pH 4 und 7, bei Tripropylzinn war es nur eine Größenordnung. Zwischen pH 7 und 10 war  $D_{ow}$  konstant.



**Abbildung 2.2** Oktanol/Wasserverteilungsverhältnis  $D_{ow}$  von Tripropylzinn und Tributylzinn als Funktion des pH.  $[\text{NaClO}_4] = 10\text{mM}$ ,  $[\text{Puffer}] = 10\text{mM}$ . Die ausgezogenen Linien repräsentieren das Resultat der Modellrechnung (Gleichung 2.13).

Es kann davon ausgegangen werden, daß die Trialkylzinnverbindungen bei  $\text{pH} > 7$  hauptsächlich als neutrale, hydrophobe Hydroxide vorliegen. Zwischen  $\text{pH} 4$  und  $7$  ist  $D_{ow}$  sehr stark pH-abhängig, da eine kleine pH-Änderung die Spezierung des betrachteten Trialkylzinn ändert. Bei  $\text{pH} = 4.5$  liefert das weniger hydrophobe Kation resp. Ionenpaar den gleichen Beitrag zu  $D_{ow}$  wie das neutrale Hydroxid. Bei diesem pH gilt dementsprechend  $f_{\text{Bu}_3\text{Sn}^+} \cdot D_{ow,(\text{Bu}_3\text{Sn}^+)(\text{ClO}_4^-)} = f_{(\text{Bu}_3\text{SnOH})} \cdot D_{ow,\text{Bu}_3\text{SnOH}}$ . Ab  $\text{pH} > 4.5$  wird die Rolle des Hydroxids bezüglich  $D_{ow}$  dominant.

Die pH-Abhängigkeit der Oktanol/Wasser-Verteilung von Tributylzinn und Tripropylzinn konnte mit dem bereits erwähnten Gleichgewichtsmodell (Abb. 2.1) erfolgreich modelliert werden. Unter der Annahme, daß das Kation als  $(\text{R}_3\text{Sn}^+)(\text{ClO}_4^-)$ -Ionenpaar und das Hydroxid die dominanten Trialkylzinnspezies sind, ergibt sich :

$$D_{ow} = f_{R_3Sn^+} \cdot D_{ow,(R_3Sn^+)(ClO_4^-)} + f_{R_3SnOH} \cdot K_{ow,R_3SnOH} \quad (2.13)$$

$$\text{wobei } f_{R_3Sn^+} = \frac{[R_3Sn^+]_w}{[R_3Sn^+]_w + [R_3SnOH]_w} = \frac{1}{1 + 10^{(pH - pK_a)}} \quad (2.14)$$

$$\text{und } f_{R_3Sn^+} + f_{R_3SnOH} = 1 \quad (2.15)$$

$$\text{d.h. } D_{ow} = f(pH, pK_a, D_{ow,(R_3Sn^+)(ClO_4^-)}, K_{ow,R_3SnOH}) \quad (2.16)$$

Das Modell erlaubt folglich  $pK_a$ -Werte für die Trialkylzinnkationen aus den gemessenen  $D_{ow}$ -Daten zu ermitteln.

Wie schon erwähnt wurde, kann für die Trialkylzinnkationen keine systemunabhängige Oktanol/Wasser-Verteilungskonstante  $K_{ow}$  verwendet werden, der eingesetzte Wert entspricht dem des Oktanol/Wasser-Verteilungsverhältnisses der Trialkylzinnkationen bei 10 mM  $NaClO_4$ . In Tabelle 2.3 sind die Ergebnisse für Tripropyl- und Tributylzinn zusammengestellt.

**Tabelle 2.3** Resultate der pH-abhängigen Oktanol/Wasserverteilung:  $pK_a$ -Werte, und Oktanol/Wasserverteilungskonstanten resp. -verhältnisse der einzelnen Tributyl- und Tripropylzinnspezies,  $[NaClO_4] = 10$  mM.

Trialkylzinnverbindung	$Pr_3Sn$	$Bu_3Sn$
$pK_a$	$6.3 \pm 0.2$	$6.2 \pm 0.2$
$\log_{10}K_{ow,R_3SnOH}$	$2.07 \pm 0.07$	$4.10 \pm 0.04$
$\log_{10}D_{ow,(R_3Sn^+)(NaClO_4^-)}$	$0.97 \pm 0.02$	$2.39 \pm 0.03$

Die ermittelten  $pK_a$ -Werte sind ähnlich wie diejenigen von anderen untersuchten Trialkylzinnverbindungen (Tobias, 1978). Der  $pK_a$ -Wert des Tributylzinnkations (6.2) ist vergleichbar mit dem Wert von 6.5, der mit potentiometrischen Messungen in einem 1:1 (v/v) Ethanol/Wasser-Gemisch erhalten wurde (Shoukry, 1993). Wegen der Streuung der einzelnen  $pK_a$ -Werte wäre es jedoch äußerst spekulativ, Aussagen über den Einfluß der Alkylkettenlänge zu machen. Aufgrund der Zunahme des  $\sigma$ -Donor Effektes mit zunehmender Alkylkettenlänge wäre folgender Trend zu erwarten:  $pK_a(Bu_3Sn) > pK_a(Pr_3Sn) > pK_a(Et_3Sn) > pK_a(Me_3Sn)$  (Streitwieser & Heathcock, 1985). Weiter-

hin spielen allerdings zusätzlich noch sterische und Solvatationseffekte eine Rolle.

Die Unterschiede in den  $D_{ow}$ -Werten von Tributyl- und Tripropylzinnhydroxid sind größer ( $\Delta \log_{10} D_{ow} = 2.03$ ) als mit der Fragmentkonstantenmethode theoretisch erwartet würde ( $\Delta \log_{10} D_{ow, theor} = 1.62$ ) (Hansch & Leo, 1979). Diese Diskrepanz kann eventuell auf die Tatsache zurückgeführt werden, daß die Fragmentkonstanten für Kohlenstoffverbindungen ermittelt wurden und es sich hier um Organozinnverbindungen handelt. Aufgrund einer eventuellen Änderung der Koordinationsgeometrie beim Zinn und/oder einer verschiedenen Solvatation können die Fragmentkonstanten nicht ohne weiteres für  $R_3SnX$ -Verbindungen angewendet werden.

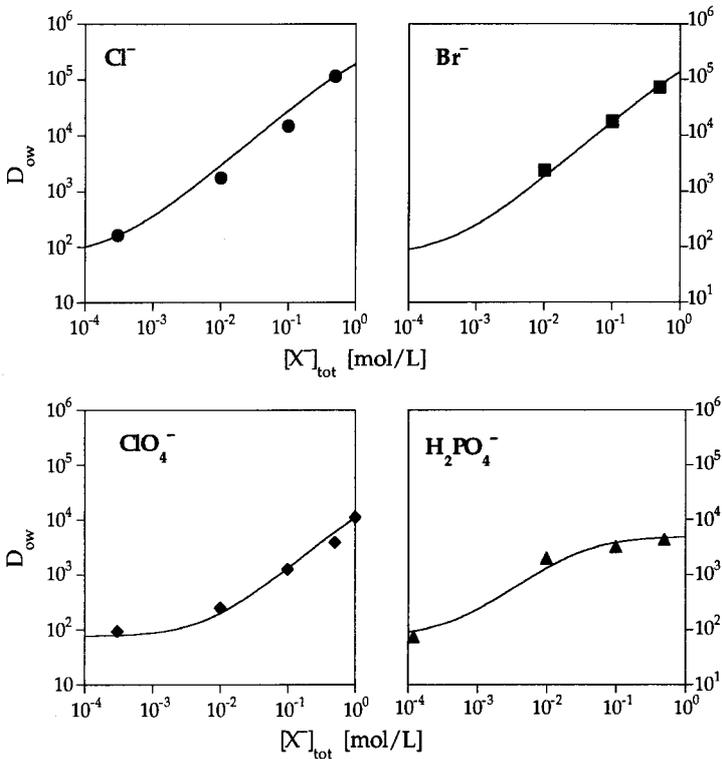
Die gemessenen  $D_{ow}$ -Werte von Tributylzinn und Tripropylzinn sind nur teilweise vergleichbar mit publizierten Daten (Tabelle 2.2). Bei der einzigen Studie, in welcher Tripropyl- und Tributylzinn gleichzeitig untersucht wurden ( $\Delta \log_{10} D_{ow} = 1.39$ ) wurde ein Tris-HCl-Puffer verwendet. Die Trialkylzinnkonzentrationen wurden allerdings nur im Oktanol bestimmt, die Konzentrationen im Wasser wurden mittels Differenzbildung berechnet (Wulf & Byington, 1975). Dabei können die Konzentrationen in der Wasserphase überschätzt werden, welches zu einer Unterschätzung der Oktanol/Wasserverteilung führt.

Der Einfluß des pH-Werts auf die Oktanol/Wasserverteilung von Tributylzinn ist von zwei Autoren untersucht worden; bei einer Studie wurde ohne pH-Puffer gearbeitet (Tas, 1993) und die gefundenen  $D_{ow}$ -Werte bei  $pH = 4.0$  ( $\log_{10} D_{ow} = 2.69$ ) resp.  $pH = 10.0$  ( $\log_{10} D_{ow} = 4.443$ ) sind vergleichbar mit denjenigen der vorliegenden Arbeit. In der anderen Arbeit kamen Phosphatpuffer zum Einsatz (Tsuda et al., 1990). Da das  $Bu_3Sn^+$ -Kation von Dihydrogenphosphat stark komplexiert wird (siehe unten), kann ohne zusätzliche Kenntnisse kein Vergleich zwischen der Arbeit von diesen Autoren und der vorliegenden gezogen werden (s.2.4.2).

Weiterhin geben die in der vorliegenden Arbeit gemessenen  $D_{ow}$ -Daten keinen direkten Hinweis auf die Spezierung bei  $pH > pK_a$ . Eine mögliche Bildung von Bis-(trialkylzinn)-oxid wurde im beschriebenen Modell nicht berücksichtigt. Bis-(trialkylzinn)-oxid kann mit den gängigen Analyseverfahren für Trialkylzinnverbindungen nicht vom Trialkylzinnhydroxid unterschieden werden.

### 2.4.2 Einfluß von Gegenionen und Ionenstärke auf $D_{ow}$ von $Bu_3Sn$

Die Variation der Hintergrundelektrolyten ( $NaCl$ ,  $NaBr$ ,  $NaClO_4$ ,  $NaH_2PO_4$ ) sowie der Ionenstärke (von  $10^{-4}$  bis 1 M) bei pH 4 zeigte, daß sowohl  $X_i^-$  als auch  $I$  einen sehr starken Einfluß auf das Oktanol/Wasser-Verteilungsverhältnis von Tributylzinn hatten. Abbildung 2.3 zeigt die Oktanol/Wasserverteilung von Tributylzinn bei variabler Ionenstärke und verschiedenen Gegenionen:



**Abbildung 2.3** Oktanol/Wasserverteilungsverhältnis  $D_{ow}$  von  $Bu_3Sn$  als Funktion der Totkonzentration der Gegenionen  $Cl^-$  (●),  $Br^-$  (■),  $ClO_4^-$  (◆) und  $H_2PO_4^-$  (▲). Die Messungen wurden bei pH 4 durchgeführt. Die Kurven sind mit Hilfe des Modells (Gleichung 2.17) berechnet worden.

Das Oktanol/Wasser-Verteilungsverhältnis von Tributylzinn in Anwesenheit variabler Chlorid-, Bromid-, Dihydrogenphosphat- und Perchloratkonzentrationen kann mit dem in Abbildung 2.1 beschriebenen Gleichgewichtsmodell erfolgreich simuliert werden. Es kann davon ausgegangen werden, daß bei pH 4 Tributylzinnhydroxid keine Rolle spielt und nur die Tributylzinnkationen und die Tributylzinnkomplexe der anwesenden Gegenionen berücksichtigt werden müssen. Daraus ergibt sich folgendes Modell:

$$D_{ow} = f_{R_3Sn^+} \cdot D_{ow,(R_3Sn^+)(X_i^-)} + f_{R_3SnX_i} \cdot K_{ow,R_3SnX_i} \quad (2.17)$$

wobei:

$$f_{R_3Sn^+} = \frac{[R_3Sn^+]_w}{[R_3Sn^+]_w + [R_3SnX_i]_w} = \frac{1}{1 + K_{X_i} \cdot [X_i^-]} \quad (2.18)$$

und

$$f_{R_3Sn^+} + f_{R_3SnX_i} = 1 \quad (2.19)$$

d.h.

$$D_{ow} = f([X_i^-], K_{X_i}, D_{ow,(R_3Sn^+)(X_i^-)}, K_{ow,R_3SnX_i}) \quad (2.20)$$

Es fällt auf, daß die  $D_{ow}$ -Werte selbst bei hohen Gegenionkonzentrationen ( $[X_i^-]_{tot} > 0.5 \text{ mol/L}$ ) mit Ausnahme von Dihydrogenphosphat (s.u.) keinen Sättigungswert erreichen. Dadurch wird die Modellierung erschwert, da sowohl die Komplexbildungskonstanten  $K_{X_i}$  als auch die Oktanol/Wasser-Verteilungskonstanten der einzelnen  $Bu_3SnX_i$ -Komplexe ( $K_{ow,Bu_3SnX_i}$ ) durch Kurvenanpassung ermittelt werden müssen. Dazu wurden die Meßdaten mit Hilfe des Marquardt-Algorithmus angepaßt, der es erlaubt, nichtlineare Regressionen durchzuführen (Marquardt, 1963). Im Fall von Chlorid und Bromid wurde der Startwert der Iteration für  $K_{ow,Bu_3SnX}$  mit der Fragmentkonstantenmethode abgeschätzt (Hansch & Leo, 1979), bevor  $K_{X_i}$  und  $K_{ow,Bu_3SnX}$  durch nichtlineare Kurvenanpassung mit dem Programm Mathematica (Wolfram & Gray, 1991) ermittelt wurden. Bei Perchlorat stand diese nützliche Zusatzinformation nicht zur Verfügung. Hier mußten die Komplexbildungskonstanten  $K_{ClO_4}$  wie auch die Oktanol/Wasserverteilungskonstante des  $Bu_3SnClO_4$ -Komplexes durch einen Kurvenfit ohne diese Vorkenntnisse ermittelt.

Auffallend ist, daß  $D_{ow}$  schon bei tiefen Dihydrogenphosphat-Konzentrationen einem Sättigungswert von  $\log_{10}D_{ow} \cong 3.5$  zustrebt. Der Wert liegt tiefer als derjenige von Chlorid, Bromid oder Perchlorat,

welches auf die vergleichsweise größere Polarität und somit geringere Hydrophobie von Dihydrogenphosphat zurückzuführen ist. Die Komplexbildung zwischen  $\text{Me}_3\text{Sn}$  und Dihydrogenphosphat wurde in einer Studie bestimmt:  $\log_{10}K_{\text{H}_2\text{PO}_4} = 1.35$  (Hynes & O'Dowd, 1987). Dieser Wert, sowie der geschätzte Sättigungswert für hohe Phosphatkonzentrationen dienten als Startwert für die Iteration.

In Tabelle 2.4 sind die Ergebnisse der erwähnten Kurvenanpassungen zusammengefaßt.

**Tabelle 2.4** Resultate der Oktanol/Wasser-Verteilung von Tributylzinn in Gegenwart variabler Anionenkonzentration. Angegeben sind die Komplexbildungskonstanten  $K_X$  und Oktanol/Wasser-Verteilungskonstanten  $K_{\text{ow,Bu}_3\text{SnX}}$  für  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  und  $\text{ClO}_4^-$

Anion $X^-$	$\log_{10}K_X$	$\log_{10}K_{\text{ow,Bu}_3\text{SnX}}$
Chlorid, $\text{Cl}^-$	-0.37	5.80
Bromid, $\text{Br}^-$	-0.72	5.94
Perchlorat, $\text{ClO}_4^-$	-1.41	5.47
Dihydrogenphosphat, $\text{H}_2\text{PO}_4^-$	1.32	3.70

Es ist offensichtlich, daß in den Oktanol/Wasser-Verteilungsexperimenten nicht zwischen der Verteilung von Ionenpaaren (outer-sphere-Komplexen) und neutralen Tributylzinnkomplexen (inner-sphere) unterschieden werden kann.

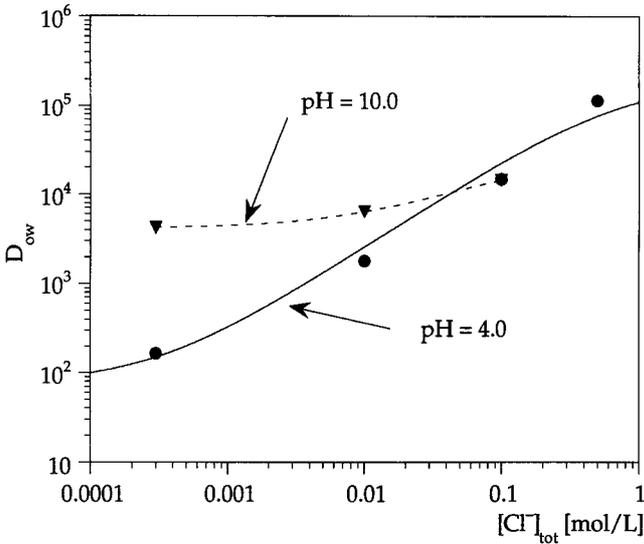
Auffallend ist allerdings, daß Tributylzinn nur relativ schwache Komplexe mit den weichen Liganden Chlorid und Bromid bildet, welches in starkem Gegensatz zu Methylquecksilber steht, das als weiches Kation (s. 2.2.2) eine starke Affinität zu diesen Liganden hat (Schwarzenbach & Schellenberg, 1965). Aufgrund der höheren Lipophilie der Tributylzinnchlorid-Komplexe im Vergleich zum Tributylzinnhydroxid ( $\Delta\log_{10}K_{\text{ow}} = 1.70$ ) kann die Komplexbildung mit Chlorid bei hohen Chloridkonzentrationen (z. B. in Meerwasser  $[\text{Cl}^-] = 500$  mmol/L) nicht vernachlässigt werden. Bei Methylquecksilber werden ähnliche Unterschiede in der Hydrophobie zwischen dem Hydroxid ( $\log_{10}K_{\text{ow,MeHgOH}} = 0.07$ ) und dem lipophileren Chlorid ( $\log_{10}K_{\text{ow,MeHgCl}} = 1.7$ ) gefunden (Major et al., 1991).

Tributylzinn hat zudem eine stärkere Affinität, mit Dihydrogenphosphat Komplexe zu bilden als mit Chlorid, Bromid oder gar Perchlorat.

Die Komplexierungstendenz des  $\text{Bu}_3\text{Sn}^+$ -Kations mit Perchlorat bestätigt sich durch die Existenz eines 1:2 Trimethylzinn-Perchlorates im Festkörper (Cotton & Wilkinson, 1980). Das Komplexierungsverhalten mit von Tributylzinn mit Dihydrogenphosphat ist vergleichbar mit dem von Trimethylzinn, welches Komplexe mit Dihydrogenphosphat bildet, die 30 mal stabiler sind als diejenige mit Chlorid ( $\log_{10}K_{\text{H}_2\text{PO}_4} = 1.35$  (Hynes & O'Dowd, 1987) und  $\log_{10}K_{\text{Cl}} = -0.17$  (Cassol et al., 1967)). Die erhöhte Komplexbildungstendenz mit Dihydrogenphosphat steht außerdem in Einklang zu Untersuchungen des Einsatzes von Tributylzinn als Anionencarrier in anionenselektiven PVC-Flüssigmembranelektroden (Fluri, 1991; Pham et al., 1990). Die Bildung von Tributylzinndihydrogenphosphat wurde in diesen Untersuchungen zusätzlich durch  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Messungen bestätigt. Weiterhin gibt es Hinweise auf eine Komplexbildung zwischen den Phosphatgruppen von Adenosintriphosphat (ATP) und Trimethylzinn (Hynes & O'Dowd, 1987). Die Komplexbildung von  $\text{Bu}_3\text{Sn}^+$  mit Dihydrogenphosphat ( $\log_{10}K_{\text{H}_2\text{PO}_4} = 1.32$ ) und die Hydrophobie des  $(\text{Bu}_3\text{Sn}^+)(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$ -Komplexes ( $\log_{10}K_{\text{ow},\text{Bu}_3\text{SnX}} = 3.7$ ) kann für einen Vergleich mit  $D_{\text{ow}}$ -Daten, die für die Verteilung von  $\text{Bu}_3\text{Sn}$  in Systemen mit Phosphatpuffern gemessen wurden, herangezogen werden (Tsuda et al., 1990). Bei  $\text{pH} = 5.8$  ergibt sich beispielsweise bei  $[\text{PO}_4^-]_{\text{tot}} = 0.1 \text{ M}$ :  $f_{\text{Bu}_3\text{Sn}^+} = 0.29$ ,  $f_{(\text{Bu}_3\text{Sn}^+)(\text{H}_2\text{PO}_4^-)} = 0.60$  und  $f_{\text{Bu}_3\text{SnOH}} = 0.11$ , woraus sich  $\log_{10}D_{\text{ow}} = 3.6$  ergibt. Dieser Wert ist vergleichbar zu dem experimentell bestimmten Wert von  $\log_{10}D_{\text{ow}} = 3.21$ .

Hinsichtlich der Spezierung von Tributylzinn in Meerwasser ist die Abhängigkeit der Oktanol/Wasser-Verteilung von der Chloridkonzentration bei höherem  $\text{pH}$  von Interesse. Abbildung 2.4 zeigt das Verteilungsverhalten von Tributylzinn als Funktion der Chloridkonzentration bei hohem ( $\text{pH} = 10.0$ ) und tiefem  $\text{pH}$  ( $\text{pH} = 4.0$ ).

Es ist ersichtlich, daß die Chloridkonzentration auch bei hohem  $\text{pH}$  einen (schwachen) Einfluß auf  $D_{\text{ow}}$  hat. Die Zunahme von  $D_{\text{ow}}$  mit steigender Chloridkonzentration kann nicht nur auf einen "salting-out"-Effekt zurückzuführen sein, dafür ist der Unterschied zu groß. Die Erhöhung der Chloridkonzentration von 0.01 auf 0.1 mol/L bewirkt eine Verdopplung von  $D_{\text{ow}}$ , eine reine Aussalzung würde höchstens eine 10%-ige Änderung hervorrufen (Schwarzenbach et al., 1993).



**Abbildung 2.4** Einfluß der  $\text{Cl}^-$ -Konzentration auf das Oktanol/Wasser-Verteilungsverhalten von  $\text{Bu}_3\text{Sn}$  bei pH 4 (●) und pH 10 (▼). Die ausgezogene Linie repräsentiert das Modell (Gleichung 2.17), die punktierte Linie ist lediglich eine Interpolation. Der pH-Wert wurde ohne Zugabe von Puffer mit HCl (pH 4), respektive NaOH (pH 10) eingestellt.

Eine mögliche Erklärung wäre eine nukleophile Substitution ( $\text{S}_{\text{N}}2$ ) von  $\text{OH}^-$  durch  $\text{Cl}^-$  gemäß der Reaktionsgleichung 2-26:



Die Analogie dieser nukleophilen Substitutionen am Zinn zu nukleophilen Substitutionen am Kohlenstoff liegt auf der Hand und ist bereits mehrfach untersucht worden (Britton & Dunitz, 1981). Es ist aber auch vorstellbar, daß die Bildung des dimeren Bis-(tributylzinn)-oxid bei höherem pH in Anwesenheit einer erhöhten Chloridkonzentration favorisiert wird, wodurch die Zunahme der Hydrophobie auch erklärt wäre.

Eine ähnliche Studie (Laughlin et al., 1986) hat den Einfluß der Salzkonzentration auf  $D_{\text{ow}}$  von Bis-(tributylzinn)-oxid mit Meerwasser (pH = 8.0) untersucht. Zusätzlich wurden  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Messungen von Chloroform-Extrakten der wässrigen Phasen durchgeführt. Anhand

der NMR-Messungen wurde von den Autoren neben Tributylzinnchlorid und -Hydroxid eine strukturell nicht definierte Carbonato-Spezies definiert, für die es allerdings keine zusätzlichen Hinweise gibt. Die Carbonato-Spezies könnte auch Bis-(tributylzinn)-oxid sein, es gibt nur wenig Hinweise über die Bildung von Metall-Hydrogencarbonat-Komplexen, und die angegebenen Stabilitätskonstanten sind klein (Smith & Martell, 1976).

## 2.5 Umweltrelevanz der Ergebnisse

### 2.5.1 Reaktionen von $R_3Sn$ im Wasser

In Tabelle 2.5 sind die für natürliche Gewässer relevanten Hydrolyse-reaktionen der Trialkylzinnverbindungen zusammengestellt:

**Tabelle 2.5** Zusammenstellung der Reaktionen und deren Gleichgewichtskonstanten von Trialkylzinnverbindungen im Wasser <sup>a</sup> (Tobias et al., 1966), <sup>b</sup> (Cassol et al., 1967) und <sup>c</sup> (Hynes & O'Dowd, 1987) <sup>d</sup> diese Arbeit.

Reaktion	$\log_{10}K$	
$Me_3Sn^+_{aq} + H_2O \rightleftharpoons Me_3SnOH + H^+$	$\log_{10}K_a = -6.60^a$	(2-7)
$Me_3Sn^+_{aq} + Cl^- \rightleftharpoons Me_3SnCl$	$\log_{10}K_{Cl} = -0.17^b$	(2-8)
$Me_3Sn^+_{aq} + H_2PO_4^- \rightleftharpoons Me_3SnH_2PO_4$	$\log_{10}K_{H_2PO_4} = 1.35^c$	(2-9)
$Et_3Sn^+_{aq} + H_2O \rightleftharpoons Et_3SnOH + H^+$	$\log_{10}K_a = -6.81^a$	(2-10)
$Pr_3Sn^+_{aq} + H_2O \rightleftharpoons Pr_3SnOH + H^+$	$\log_{10}K_a = -6.3^d$	(2-11)
$Bu_3Sn^+_{aq} + H_2O \rightleftharpoons Bu_3SnOH + H^+$	$\log_{10}K_a = -6.2^d$	(2-12)
$Bu_3Sn^+_{aq} + Cl^- \rightleftharpoons Bu_3SnCl$	$\log_{10}K_{Cl} = -0.37^d$	(2-13)
$Bu_3Sn^+_{aq} + Br^- \rightleftharpoons Bu_3SnBr$	$\log_{10}K_{Br} = -0.72^d$	(2-14)
$Bu_3Sn^+_{aq} + ClO_4^- \rightleftharpoons Bu_3SnClO_4$	$\log_{10}K_{ClO_4} = -1.41^d$	(2-15)
$Bu_3Sn^+_{aq} + H_2PO_4^- \rightleftharpoons Bu_3SnH_2PO_4$	$\log_{10}K_{H_2PO_4} = 1.32^d$	(2-16)

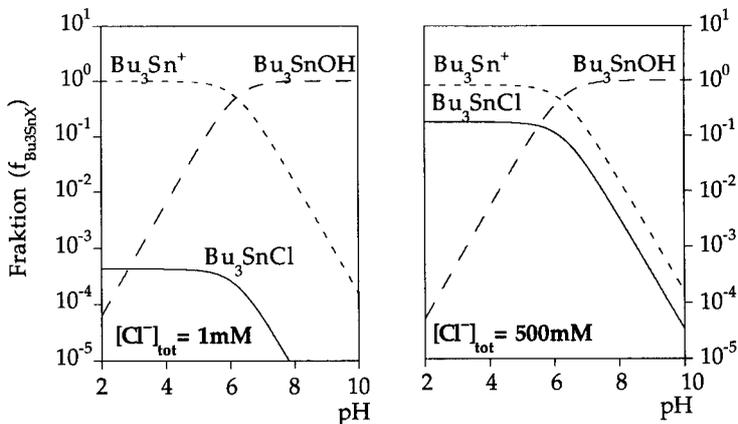
Die angegebenen Komplexbildungskonstanten, die aus der vorliegenden Arbeit hervorgehen, müssen als operationelle Komplexbil-

dungskonstanten angesehen werden. Sie wurden mittels Kurvenanpassung der  $D_{ow}$ -Daten unter Annahme des Gleichgewichtsmodells (Abb. 2.1) berechnet. Auffallend ist, daß die Komplexbildungskonstanten wenig von der Alkylkettenlänge beeinflußt werden,  $\log_{10}K_{Cl}$  von  $Me_3SnCl$  ( $\log_{10}K_{Cl} = -0.17$ ) ist fast identisch mit der Komplexbildungskonstante von Tributylzinnchlorid ( $\log_{10}K_{Cl} = -0.37$ ).

In Kenntnis dieser Reaktionen kann die genaue Spezierung der Trialkylzinnverbindungen berechnet werden, falls die Zusammensetzung der Wasserphase (pH, Art und Konzentration vorhandener Gegenionen) bekannt ist.

### 2.5.2 Einfluß des pH und der totalen Chloridkonzentration auf die Spezierung von $Bu_3Sn$

In Abbildung 2.6 ist die Spezierung von Tributylzinn in Funktion des pH-Werts für zwei verschiedene Chloridkonzentrationen dargestellt ( $[Cl^-]_{tot} = 1\text{mmol/L}$  und  $= 500\text{mmol/L}$  (Meerwasser)). Die Kurven wurden mit dem Spezierungsprogramm MacuQL (Müller, 1993) berechnet unter Verwendung der unter 2.4.1 angegebenen Komplexbildungskonstanten.

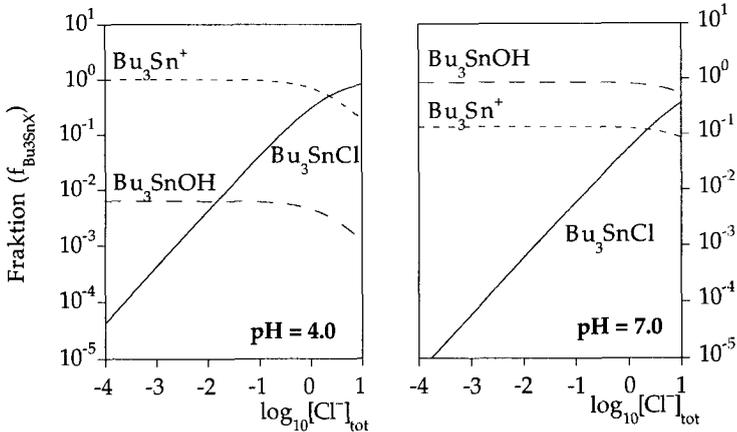


**Abbildung 2.6** Spezierung von Tributylzinn ( $Bu_3Sn$ ) in Abhängigkeit des pH für zwei verschiedene Chloridkonzentrationen ( $[Cl^-]_{tot} = 1\text{mM}$  und  $500\text{mmol/L}$ ). Die totale Tributylzinnkonzentration  $[Bu_3Sn]_{tot}$  betrug  $10^{-5}\text{mol/L}$ .

Es ist klar ersichtlich, daß in aquatischen Systemen mit tiefer Chloridkonzentration bei  $\text{pH} < \text{pK}_a$  die Trialkylzinnkationen die dominante Spezies sind, während bei  $\text{pH} > \text{pK}_a$  die neutralen Trialkylzinnhydroxide überwiegen.

Im Meerwasser, in dem die Chloridkonzentration bedeutend höher ist (Stumm & Morgan, 1981), sind neutrale Tributylzinnpezies (Tributylzinnchlorid bei  $\text{pH} < \text{pK}_a$  und Tributylzinnhydroxid bei  $\text{pH} > \text{pK}_a$ ) über den ganzen  $\text{pH}$ -Bereich von Bedeutung. Bei  $\text{pH} < \text{pK}_a$  macht zwar die Fraktion des Tributylzinnchlorids nur etwa 10% der gesamten Tributylzinnpezies aus (der Rest liegt als Kation vor), auf Grund der bedeutend größeren Hydrophobie ( $\Delta \log_{10} K_{\text{ow}} = 3.9$ ) kann das Tributylzinnchlorid allerdings nicht mehr vernachlässigt werden bezüglich der Bioakkumulation und der Verteilung in nicht-wässrige Phasen.

Der Einfluß der Chloridkonzentration auf die Spezierung von Tributylzinn ist in Abbildung 2.7 für  $\text{pH} 4$  und  $\text{pH} 7$  dargestellt. Diese Rechnung wurde ebenfalls mit dem Programm MacuQL durchgeführt (Müller, 1993).



**Abbildung 2.7** Spezierung von Tributylzinn ( $\text{Bu}_3\text{Sn}$ ) in Abhängigkeit der totalen Chloridkonzentration bei  $\text{pH} 4$  und  $7$ . Die totale Tributylzinnkonzentration  $[\text{Bu}_3\text{Sn}]_{\text{tot}}$  betrug  $10^{-5}$  mol/L.

Bei einer Chloridkonzentration von  $10$  mM liegt bei  $\text{pH} 4$  bereits  $0.5\%$  von Tributylzinn als neutrales Chlorid vor, während bei  $\text{pH} 7$  nur bei sehr hohen Chloridkonzentrationen die Fraktion von  $\text{Bu}_3\text{SnCl}$  neben derjenigen von  $\text{Bu}_3\text{SnOH}$  eine Rolle spielt.

### 2.5.3 Fallbeispiele

Aufgrund der bisher vorliegenden Untersuchungen kann die Spezierung und Oktanol/Wasser-Verteilung von  $R_3SnX$ -Verbindungen am Beispiel von drei sehr unterschiedlichen Gewässern erläutert werden: einem See im Schweizer Mittelland ( $pH = 8.0$ ,  $[Cl^-] = 5 \cdot 10^{-5} M$ ), einem Skandinavischen See ( $pH = 5.0$ ,  $[Cl^-] < 5 \cdot 10^{-8} M$ ) und dem Meer ( $pH = 8.0$ ,  $[Cl^-] = 0.5 M$ ). Unter der Annahme, alle anderen vorhandenen Wasserinhaltsstoffe seien für die Spezierung irrelevant, kann für eine gegebene  $Bu_3Sn$ -Totalkonzentration ( $[Bu_3Sn]_{tot} = 1 \cdot 10^{-9} M$ ) eine Spezierungsrechnung durchgeführt werden (Tabelle 2.6)

**Tabelle 2.6** Spezierungsrechnung für  $Bu_3Sn$  in einem See in Skandinavien, in der Schweiz und im Meer.  $[Bu_3Sn]_{tot} = 1 \cdot 10^{-9} M$ . Zusätzlich sind die berechneten  $D_{ow}$ -Werte angegeben.

	Skandinavischer See	Schweizer See	Meer
pH	5.0	8.0	8.0
$[Cl^-]$	$< 10^{-8} M$	$7 \cdot 10^{-5} M$	0.5 M
$f_{Bu_3Sn^+}$	94%	1.6%	1.6%
$f_{Bu_3SnOH}$	6%	98.4%	98.1%
$f_{Bu_3SnCl}$	$< 1 ppt$	600 ppb	3 ‰
$\log_{10}D_{ow}$	2.92	4.09	4.15

Tabelle 2.6 zeigt, daß in Seen des Schweizer Mittellandes oder im Meer  $Bu_3SnOH$  die dominante Spezies ist, nur ein kleiner Teil von knapp 2 % liegt als  $Bu_3Sn^+$ -Kation vor. Im Meerwasser, bei hohen Chloridkonzentrationen, ist die Situation ähnlich mit dem Unterschied, daß zusätzlich 3‰ des totalen gelösten Tributylzinn als  $Bu_3SnCl$  vorliegen.

Im skandinavischen See sind die Verhältnisse völlig umgekehrt: das Kation ist die dominierende Spezies und das neutrale  $Bu_3SnOH$  macht nur noch 5% von  $Bu_3Sn_{tot}$  aus.

Die für die drei Gewässertypen angegebenen  $D_{ow}$ -Werte sind von zentraler Bedeutung, falls die Verteilung in apolare organische Phasen oder die Bioakkumulation beurteilt werden soll. Generell wird

angenommen, daß die Bioakkumulation unpolarer organischer Chemikalien proportional zu deren Lipophilie ( $K_{ow}$ ) ist (Chiou et al., 1977). Für  $R_3Sn$  würde das bedeuten, daß die Bioakkumulation durch  $D_{ow}$  kontrolliert würde. Die Untersuchung der pH-Abhängigkeit der Bioakkumulation von Tributylzinn und Triphenylzinn in Karpfen bestätigt diese Annahme (Tsuda et al., 1990). Die Autoren haben mit zunehmendem pH-Wert größere Biokonzentrationsfaktoren gemessen. Neuere Untersuchungen zeigen allerdings, daß die Oktanol/Wasserverteilung nur begrenzt Voraussagen bezüglich der Bioverfügbarkeit von hydrophoben Ionen(paaren) zulassen. Liposom/Wasser-Verteilungen wären ein besseres Modellsystem für biologische Membranen bezüglich der Bioakkumulation von geladenen organischen Verbindungen, wie dies am Beispiel von Chlorphenolen gezeigt werden konnte (Escher, 1995).

Bei den Berechnungen in Tabelle 2.6 wurde davon ausgegangen, daß keine weiteren Bestandteile in der Wasserphase vorhanden sind. Aufgrund des biogeochemischen Kohlenstoffkreislaufes enthalten natürliche Gewässer allerdings einen gewissen Anteil an gelöstem (in kolloidaler Form) und partikulärem organischen Kohlenstoff (DOC: 0.5 - 10 mg/L und POC: 0.05- 3 mg/L). Diese organischen Kolloide (und Partikel) können aufgrund ihrer funktionellen Gruppen die  $R_3Sn^+$ -Kationen komplexieren. Andererseits finden unspezifische hydrophobe Wechselwirkungen zwischen den neutralen  $R_3SnX$ -Komplexen und dem gelösten und partikulären organischen Material statt (Schwarzenbach et al., 1993). Wie am Beispiel von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen gezeigt werden konnte, beeinflussen diese Prozesse die Bioverfügbarkeit von Umweltchemikalien, die eine zentrale Rolle für deren Toxizität und Bioakkumulation spielt (Leversee et al., 1983).

Unter diesen Aspekten sind Studien über die Verteilung in gelöstes und partikuläres organisches Material unumgänglich.

### 2.5.4 Schlußfolgerungen

Die Resultate der Verteilungsexperimente von Trialkylzinnverbindungen in Oktanol/Wasser-Systemen lassen sich mit dem beschriebenen Modell (Abbildung 2.1) erklären. Nachfolgend sind die wichtigsten Resultate nochmals zusammengefaßt:

- Bei  $\text{pH} < \text{pK}_a$  liegen die Trialkylzinnverbindungen als hydrophobe Kationen vor, bei  $\text{pH} > \text{pK}_a$  sind es neutrale Trialkylzinnhydroxide. Die  $D_{ow}$ -Werte dieser neutralen Hydroxide liegen zwei Größenordnungen über denjenigen der zugehörigen Kationen.
- Die Trialkylzinnkationen haben Tendenz, mit den Anionen der Wasserphase Ionenpaare resp. Komplexe zu bilden, was einen starken Einfluß auf  $D_{ow}$  ausübt.
- Aus den Verteilungsexperimenten lassen sich die Protolysekonstanten ( $\text{pK}_a$ ) der  $\text{R}_3\text{Sn}^+$ -Kationen, sowie die Komplexbildungskonstanten ( $K_{Xi}$ ) und Oktanol/Wasser-Verteilungskonstanten der einzelnen  $\text{Bu}_3\text{SnX}_i$ -Komplexe bestimmen.
- Die harten  $\text{R}_3\text{Sn}^+$ -Kationen bilden gemäß HSAB-Theorie starke Komplexe mit O-Liganden und schwache Komplexe mit Halogeniden. Dies steht im Gegensatz zu dem weichen Methylquecksilber, das eine ausgeprägte Tendenz, hat mit weichen Liganden stabile Komplexe zu bilden.
- Bei bekannter Wasserzusammensetzung läßt sich demzufolge die Spezierung von  $\text{R}_3\text{Sn}$  und dessen Oktanol/Wasser-Verteilungsverhältnis ( $D_{ow}$ ) abschätzen.

Leer - Vide - Empty

# 3

## Sorption von Trialkylzinnverbindungen an natürlichen Mineraloberflächen

### 3.1 Motivation

Trialkylzinnverbindungen haben sich in den letzten 20 Jahren stark in den Sedimenten natürlicher Gewässer, die ihre Hauptsenke darstellen, angereichert (Abb. 1.1, (Clark et al., 1988; Fent & Hunn, 1991; Huggett et al., 1992)). Aufgrund von sinkenden Konzentrationen in den Gewässern drängen sich Fragen bezüglich einer möglichen Remobilisierung auf.

Folglich ist die Sorption (und/oder Desorption) von  $R_3SnX$  an eine feste Phase (z. B. sedimentierende Partikel in Gewässern, Meeres-, See-, Fluß- und Hafensedimente, Bodenmaterial, Grundwasserleitermaterial, Belebtschlamm in einer Kläranlage) ein bedeutender Prozeß für den Transport, die Bioverfügbarkeit, die Verteilung und die Auswirkungen dieser problematischen Substanzklasse in der Umwelt (Schwarzenbach et al., 1993). Die Sorption wird einerseits durch die Hydrophobie von  $R_3SnX$  und deren Spezierung in der Wasserphase (s. Kapitel 2) und andererseits durch Art und Menge der festen Phasen in einem gegebenen System bestimmt.

In Untersuchungen über das Sorptionsverhalten von  $R_3SnX$  in natürlichen Gewässern (s. Zusammenstellung in (Becker van Slooten, 1994; Dauchy, 1993)) wurden gemäß Gleichung 3.1 operationelle Ver-

teilungskonstanten ( $K_d$  [L/kg]) bestimmt, die die Verteilung von  $R_3SnX$  zwischen fester Phase ( $[R_3SnX_{sorb}]$  [mol/kg]) und Wasserphase ( $[R_3SnX_{aq}]$  [mol/L]) angeben:

$$K_d = \frac{[R_3SnX_{sorb}]}{[R_3SnX_{aq}]} \quad \left[ \frac{\text{mol/kg}}{\text{mol/L}} = \frac{\text{L}}{\text{kg}} \right] \quad (3.1)$$

Auf diese Weise bestimmte  $K_d$ -Werte für  $Bu_3Sn$  liegen zwischen  $10^2$  und  $5 \cdot 10^4$  L/kg (Dowson et al., 1992; Kram et al., 1989; Valkirs et al., 1986). Die Autoren gehen in diesen Arbeiten davon aus, daß sich die  $R_3SnX$  in das organische Material der festen Phase (POC,  $f_{oc}$ ) verteilen, wie es für viele unpolare organische Substanzen beobachtet wurde. Für unpolare Sorbanten können lineare freie Energiebeziehungen (LFERs) zwischen der Hydrophobie der Sorbanten (ausgedrückt durch ihren  $\log_{10}K_{ow}$ ) und dem Ausmaß der Sorption aufgestellt werden (Chiou et al., 1979; Karickhoff et al., 1979; Schwarzenbach & Westall, 1981). Bei polaren Sorbanten werden häufig zusätzliche Wechselwirkungen zwischen den funktionellen Gruppen des organischen Materials und den Sorbanten beobachtet. Aufgrund dieser zusätzlichen Wechselwirkungen unterschätzen die erwähnten LFERs die Verteilung derartiger Verbindungen ins natürliche organische Material. In den erwähnten Untersuchungen über die Festphasenverteilung der Trialkylzinnverbindungen wurde die Zusammensetzung der Wasserphase nicht berücksichtigt, und dadurch sind die Interpretationen dieser Resultate nicht verallgemeinbar. Die Autoren stellen jeweils die Behauptung auf,  $Bu_3Sn$  würde sich aufgrund seiner Hydrophobie in das organische Material der untersuchten Sedimente verteilen, ohne die Chemie der Trialkylzinnverbindungen in wässriger Lösung zu berücksichtigen.

Untersuchungen der Sorption von  $Bu_3Sn$  an Ästuar- und Flußsedimenten mit einem geringen Gehalt an organischem Kohlenstoff ( $f_{oc} < 0.01$ ) und einem hohen Anteil an Ton und Sand legen die Vermutung nahe, daß auch Mineralien ein mögliches Sorbens für  $R_3Sn^+$ -Kationen sein könnten (Kram et al., 1989; Unger et al., 1987; Unger et al., 1988). Das Studium der Sorption von Monobutylzinnkationen  $BuSnX_3$  an verschiedenen Tonmineralien hat gezeigt, daß die Sorption dieser Verbindungen an den untersuchten Mineralien als Kationenaustauschprozeß beschrieben werden kann (Hermosin et al., 1993). Im

weiteren gibt es einige Arbeiten, die spezifische Interaktionen zwischen verschiedenen Silikat- und Aluminosilikatoberflächen und  $R_3SnX$  in organischen Lösemitteln beschreiben (Ballivet-Tkatchenko et al., 1993; Nédez et al., 1993).

Es kann nicht unbedingt davon ausgegangen werden, daß die Wechselwirkungen von  $R_3SnX^+$ -Kationen mit natürlichen Mineraloberflächen ähnlicher Natur sind wie diejenigen von anderen organischen Kationen und Basen wie Alkylammoniumionen, Chinolinen, Pyridinen,... (Bijsterbosch, 1974; Brownawell et al., 1990; Cowan & White, 1958; Zachara et al., 1990a; Zachara et al., 1986; Zachara et al., 1990b). Häufig wurde für die Sorption derartiger Verbindungen neben elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Kationen und negativ geladenen Oberflächenplätzen des Sorbens ein zusätzlicher Beitrag durch van der Waals-Wechselwirkungen zwischen der Alkylkette des Sorbanten und der Sorbensoberfläche postuliert (Cowan & White, 1958; Somasundaran et al., 1964).

Um die bestehenden Arbeiten über die Sorption von  $R_3Sn$ -Verbindungen an natürlichen Sedimenten besser zu verstehen und zu interpretieren, wurde in der vorliegenden Arbeit die Wechselwirkung zwischen  $R_3Sn^+$ -Kationen und natürlichen Mineraloberflächen untersucht. Die Rolle der  $R_3SnX^+$ -Kationen wurde bei  $pH = 4$  eingehend studiert und die  $pH$ -Abhängigkeit der Sorption konnte mit den so gewonnenen Erkenntnissen erklärt werden.

## 3.2 Sorbentien

Die Sorption von  $R_3SnX$  an natürlichen Mineralien wurde anhand von ausgewählten Oberflächen untersucht. Zwei Auswahlkriterien standen dabei im Vordergrund. Einerseits sollten die Sorbentien möglichst gut definierte, d.h. untersuchte, Oberflächen aufweisen, um eine mechanistische Interpretation der Sorption zu gewährleisten. Andererseits sollten die ausgewählten Mineralien repräsentativ sein für mineralische Oberflächen in natürlichen Gewässern und Böden.

Die Erdrinde besteht zu über 75% (w/w) aus Silikaten von Al, Fe, Ca, Mg, K und Na sowie aus reinen Siliziumdioxiden ( $SiO_2$ ) (Scheffer & Schachtschabel, 1989). Aus diesem Grund und wegen ihren negativ geladenen Oberflächenplätzen wurde in dieser Arbeit vor allem mit Silikaten ( $SiO_2$ ) und Aluminosilikaten (die Tonminerale Kaolinit, Illit

und Montmorillonit) gearbeitet. Daneben wurden noch Aluminium(hydr)oxide verwendet, da sie (wie  $\text{SiO}_2$ ) zum Teil ähnliche Eigenschaften wie die strukturellen Untereinheiten der Aluminosilikate aufweisen. Sämtliche verwendeten Sorbentien sind aus zwei strukturell einfachen Grundeinheiten aufgebaut:  $\text{Si}^{4+}$ -Tetraedern und/oder  $\text{Al}^{3+}$ -Oktaedern.

**Tabelle 3.1** Spezifische Oberflächen, intrinsische Aziditätskonstanten der Oberflächengruppen ( $\text{pK}_{a,i}^{\text{int}}$ ), Ladungsnullpunkte ( $\text{pH}_{\text{ZPC}}$ ) und organischer Kohlenstoffgehalt  $f_{\text{oc}}$  der verwendeten Sorbentien.

a: (Wieland, 1988); b: (Vogt, 1994); c: Daten für SWy-1 (Lothenbach, 1994); d: (Motta & Miranda, 1989); e: (Schindler & Stumm, 1987); f: (Hiemstra et al., 1989); g: (Gisler, 1981); h: (Haderlein, 1992); i: (Grünenfelder, 1992)  
k: Angaben des Herstellers

Sorbens	Spezifische					$f_{\text{oc}}$ [%]
	Oberfläche A [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	$\text{pK}_{a,1}^{\text{int}}$	$\text{pK}_{a,2}^{\text{int}}$	$\text{pH}_{\text{ZPC}}$		
Kaolinit (China Clay)	12					0.061 <sup>h</sup>
Gibbsitfläche	4 <sup>a</sup>	4.0 <sup>a</sup>	7.0 <sup>a</sup>	5.5 <sup>a</sup>		
Siloxanfläche	4 <sup>a</sup>	<2 <sup>a</sup>				
Kanten-Aluminolgruppen	2 <sup>a</sup>	6.3 <sup>a</sup>	8.7 <sup>a</sup>	7.5 <sup>a</sup>		
Kanten-Silanolgruppen	2 <sup>a</sup>	<2 <sup>a</sup>				
Montmorillonit SAz-1	820					0.109 <sup>i</sup>
basale Siloxanfläche	95 <sup>b</sup>	<2 <sup>c</sup>				
Kanten-Aluminolgruppen	2 <sup>b</sup>	3.5 <sup>c</sup>	9.4 <sup>c</sup>	6.4 <sup>c</sup>		
Illit (Kiralyhegy, Tokay, H)	70					0.125 <sup>i</sup>
äußere Oberfläche	35					
Kanten-Aluminolgruppen		7.5 <sup>d</sup>	11.7 <sup>d</sup>	9.6 <sup>d</sup>		
Gibbsit ( $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ )	2.8 <sup>e</sup>	5.0	8.0 <sup>e</sup>	6.5 <sup>e</sup>		<0.01 <sup>h</sup>
$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	96 <sup>a</sup>	7.4 <sup>a</sup>	10.0 <sup>a</sup>	8.6 <sup>a</sup>		<0.01 <sup>h</sup>
Aerosil 90 ( $\text{SiO}_2$ )	90 <sup>k</sup>	-2 <sup>f</sup>	6.56 <sup>g</sup>	2.0 <sup>f</sup>		0.032 <sup>h</sup>

### 3.2.1 Siliziumoxid (SiO<sub>2</sub>)

Quarz ist die häufigste der 7 natürlichen polymorphen Modifikationen von SiO<sub>2</sub> (Drees et al., 1989). In jeder dieser Modifikationen sind die Si<sup>4+</sup>-Tetraeder verschiedenartig verküpft. An der Oberfläche von SiO<sub>2</sub> befinden sich Hydroxylgruppen, die folgenden Hydrolysegleichgewichten unterliegen:



und:



Die Aziditätskonstanten der Reaktionen (3-1) und (3-2) setzen sich aus der intrinsischen Protolysekonstante ( $\text{pK}_a^{\text{int}}$  und der elektrostatischen freien Energie, ein Proton von oder zu einer geladenen Oberfläche zu bewegen zusammen (Gleichung 3.2):

$$K_{a,i} = \frac{[\equiv\text{SiOH}][\text{H}^+]}{[\equiv\text{SiOH}_2^+]} = K_{a,i}^{\text{int}} \cdot e^{F\psi/R\cdot T} \quad (3.2)$$

dabei ist  $F$  die Faraday-Konstante,  $\psi$  das Oberflächenpotential in V,  $R$  die Gaskonstante und  $T$  die Temperatur.

Aus der Differenz der Anzahl protonierter und deprotonierter Oberflächenhydroxylgruppen resultiert die spezifische Oberflächenladungsdichte  $\sigma_p$ , die folgendermaßen definiert ist:

$$\sigma_p = [\equiv\text{SiOH}_2^+] - [\equiv\text{SiO}^-] \quad [\text{mol Ladung}/\text{m}^2] \quad (3.3)$$

Der pH-Wert, an dem  $\sigma_p = 0$  ( $\text{pH}_{\text{ZPC}}$ ) wird durch Gleichung 3.4 beschrieben:

$$\text{pH}_{\text{ZPC}} = \frac{\text{pK}_{a,1}^{\text{int}} + \text{pK}_{a,2}^{\text{int}}}{2} \cong 2 \pm 0.5 \quad (\text{Hiemstra et al., 1989}) \quad (3.4)$$

Daraus resultiert bei pH-Werten  $> 2$  eine pH-abhängige negative Oberflächenladungsdichte ( $\sigma_p$ ), die dazu führt, daß sich Kationen an die SiO<sub>2</sub>-Oberfläche anlagern können. Der  $\text{pK}_{a,i}$  (und somit die Ober-

flächenladungsdichte) ist abhängig von der Ionenstärke, da mit steigender Ionenstärke das Oberflächenpotential  $\Psi$  abnimmt (Bolt, 1957).

In der vorliegenden Arbeit wurde das röntgenamorphe, nicht poröse Aerosil 90 (Degussa AG, Frankfurt a./Main, D) verwendet. Die totale Konzentration reaktionsfähiger Oberflächenhydroxylgruppen ( $[=SiOH]_{tot}$ ) beträgt bei glattem, nicht porösem  $SiO_2$  4.6 OH-Gruppen pro  $nm^2$  (Unger, 1979). Das entspricht bei dem verwendeten Aerosil 90 einer Konzentration von  $[=SiOH]_{tot} = 6.88 \cdot 10^{-4}$  mol/g.

### 3.2.2 Aluminium(hydr)oxide

**Gibbsit** ( $\gamma-Al(OH)_3$ ) ist die häufigste Aluminiumphase in natürlichen Sedimenten und Aquiferen (Schulze, 1989). Dabei ist  $Al^{3+}$  Zentrum eines Oktaeders, das von  $OH^-$  -Ionen in zwei Schichten mit dichtester Kugelpackung umgeben ist. Nur 2/3 der Oktaederzentren enthalten  $Al^{3+}$  (dioktaedrische Anordnung), was zu einer Anordnung von hexagonalen Ringen in den Schichtflächen führt. Die OH-Gruppen aus angrenzenden Schichten stehen im Gibbsit senkrecht zueinander.

Das verwendete **Aluminiumoxid** wurde röntgenographisch als  $\delta-Al_2O_3$  identifiziert (Furrer, 1985). Es ist relativ porös und besteht aus Partikeln von ungefähr 20 nm Durchmesser.

Die beiden verwendeten Aluminium(hydr)oxide haben deutlich höhere  $pH_{ZPC}$  (s. Tabelle 3.1) als  $SiO_2$  und weisen folglich erst bei höheren pH-Werten eine negative Ladung auf. Dadurch eignen sie sich, die Beteiligung von nicht elektrostatischen Wechselwirkungen bei der Sorption von  $R_3SnX$  zu untersuchen.

### 3.2.3 Tonmineralien

Tonmineralien entstehen aus der Verwitterung von Silikatgesteinen und sind wesentliche Bestandteile vieler Böden und Sedimente (Heim, 1990). Die verschiedenen Strukturen und Eigenschaften von Tonmineralien sind auf die Kombinationsmöglichkeiten ihrer zwei Hauptbausteine,  $Si^{4+}$ -Tetraedern (T-Schichten) und  $Al^{3+}$ -Oktaedern (O-Schichten), zurückzuführen.

Die T-Schicht oder Siloxanschicht besteht aus  $SiO_4$ -Tetraedern (Sauerstoffe in dichtester Kugelpackung), die an drei Ecken miteinan-

der verknüpft in einer Ebene liegen und dementsprechend ein offenes hexagonales Muster bilden. Die O-Schicht oder Gibbsschicht besteht analog zum Gibbsit (s. 3.2.2) aus Oktaedern, in denen  $O^{2-}$  und  $OH^-$ -Ionen ein  $Al^{3+}$ -Kation in hexagonal dichtester Kugelpackung umgeben. Dabei sind wie bei Gibbsit nur 2/3 der Oktaederlücken mit  $Al^{3+}$  besetzt. Die Gibbsschicht ist mit den Siloxanschichten durch gemeinsame Sauerstoffatome verknüpft, was entweder zu einer zweischichtigen (TO) oder dreischichtigen Anordnung (TOT) führt, die durch Zwischenschichten getrennt ist.

Durch Defekte im Strukturaufbau (chemische Verwitterung, Genese) weisen die Siloxanschichten zum Teil einen isomorphen Ersatz von  $Si^{4+}$  durch  $Al^{3+}$  auf, was zu einer permanenten negativen Oberflächenladungsdichte ( $\sigma_x$ ) führt. Diese negative Überschußladung wird durch adsorbierte, austauschbare Kationen ( $H^+$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  und  $Mg^{2+}$ ) kompensiert. Bei Dreischichttonmineralien werden die jeweiligen TOT-Schichten durch diese austauschbaren Kationen zusammengehalten, im Fall von Zweischichttonmineralien werden die angrenzenden TO-Schichten durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten.

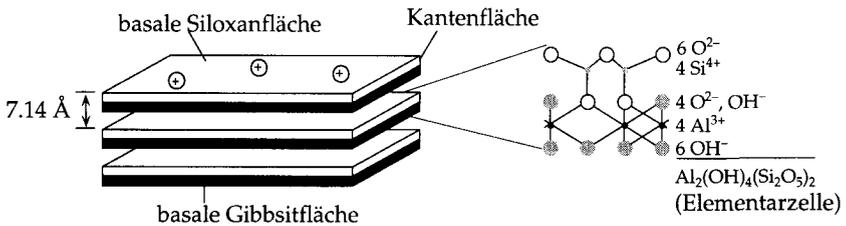
Die intrinsische Oberflächenladungsdichte eines Tonminerals ( $\sigma_{ie}$ ) ist dementsprechend zusammengesetzt aus der Summe der permanenten strukturellen, durch isomorphen Ersatz bedingten, Ladungsdichte ( $\sigma_x$ ) und der Ladungsdichte, die durch Protolysereaktionen der oberflächenständigen  $\equiv SO-H$  hervorgerufen wird ( $\sigma_p$ ) (Schindler & Stumm, 1987; Stumm, 1992; Stumm & Morgan, 1981):

$$\sigma_{ie} = \sigma_x + \sigma_p \quad [\text{mol Ladung}/\text{m}^2] \quad (3.5)$$

Die intrinsische Oberflächenladungsdichte kann experimentell durch Kationenauschexperimente bestimmt werden und wird als Kationenaustauschkapazität (KAK, resp. CEC) eines gegebenen Minerals bezeichnet. Die Kationenaustauschkapazität, die sowohl vom pH der Lösung als auch von der Art und Konzentration des eingesetzten Elektrolyten abhängt, ist gemäß Gleichung 3.6 folgendermaßen definiert (A: Mineraloberfläche):

$$\text{KAK} \equiv \text{CEC} = \sigma_{ie} \cdot A \cdot 10^3 \quad [\text{mol Ladung}/\text{kg}] \quad (3.6)$$

**Kaolinit** ( $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$ ) ist ein Vertreter der Zweisechichttonmineralien. Der verwendete China Clay Supreme (English Clays Lovering Pochrin & Co. Ltd, St. Austell, UK) ist eingehend charakterisiert worden (Wieland, 1988). Er ist aus der Verwitterung granitischer Ausgangsmaterialien entstanden. Abbildung 3.1 zeigt schematisch den TO-Schichtaufbau von Kaolinit.



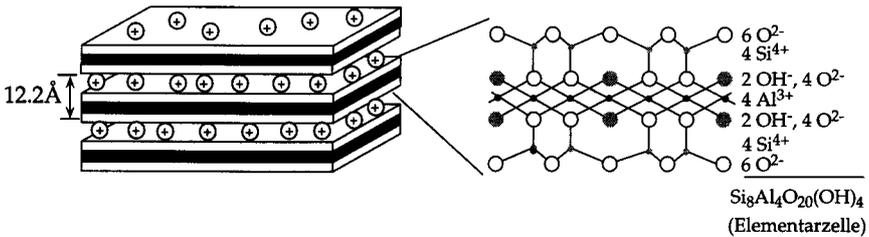
**Abbildung 3.1:** schematische Darstellung des TO-Schichtaufbaus von Kaolinit (Cairns-Smith, 1985), hell: Tetraederschichten (T), dunkel: Oktaederschichten (O) ● :  $\text{OH}^-$ , ○ :  $\text{O}^{2-}$ , • :  $\text{Al}^{3+}$ , ◦ :  $\text{Si}^{4+}$ , ⊕ : adsorbiertes Kation

Kaolinit hat eine relativ niedrige spezifische Oberfläche, gegenüber den anderen eingesetzten Tonmineralien aber eine hohe Oberflächenladungsdichte. Außerdem weist Kaolinit aufgrund seiner basalen Gibbsitfläche eine höhere Konzentration an oberflächenständigen  $\equiv\text{AlO-H}$ -Gruppen auf.

**Montmorillonit** ( $\text{Me}_3\text{Al}_7\text{Si}_{11}\text{O}_{30}(\text{OH})_6$ ) ist ein Vertreter der Dreischichttonmineralien (Me: Na oder K). Aufgrund des geringen isomorphen Ersatzes weist Montmorillonit, der zur Gruppe der Smectiten gehört, keine große Nettoladung der Elementarschichten auf. Montmorillonit hat eine sehr hohe spezifische Oberfläche und eine hohe massenbezogene Kationenaustauschkapazität, seine Oberflächenladungsdichte ist allerdings eher gering. Das führt dazu, daß Wasser in die Zwischenschichten dringt, was eine Auseinanderdrängung der TOT-Schichten zur Folge hat. Dieses Phänomen wird als innerkristalline Quellung bezeichnet (Scheffer & Schachtschabel, 1989). Die Quellfähigkeit wird stark durch die Art der Zwischenschichtkationen beeinflusst. Der verwendete Arizona Montmorillonit SAz-1 stammt von Clay Minerals Repository

(University of Missouri-Columbia, MO) und wurde von Dr. G. Kahr, Tonmineralogisches Labor des Instituts für Geotechnik der ETH Zürich, freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

Abbildung 3.2 zeigt am Beispiel von K-Montmorillonit schematisch den Aufbau eines Dreischichttonminerals.



**Abbildung 3.2** Schematische Darstellung des TOT-Schichtaufbaus der Dreischichttonminerale am Beispiel von K-Montmorillonit (Cairns-Smith, 1985). Hell: Tetraederschichten (T), dunkel: Oktaederschichten (O), ● :  $\text{OH}^{-}$ , ○ :  $\text{O}^{2-}$ , • :  $\text{Al}^{3+}$ , ◦ :  $\text{Si}^{4+}$ , ⊕ : adsorbiertes K-Ion

**K-Illit** ( $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ), ein Verwitterungsprodukt von Glimmern, ist auch ein Dreischichttonmineral, hat aber im Gegensatz zu Montmorillonit eine bedeutend kleinere spezifische Oberfläche. Aufgrund seiner hohen Schichtladung und der Tatsache, daß das  $\text{K}^{+}$ -Ion sehr gut in die ditrigonalen Kavitäten der Siloxanflächen paßt, halten die einzelnen TOT-Schichten in Illit sehr stark zusammen, so daß hier keine innerkristalline Quellung beobachtet wird (Scheffer & Schachtschabel, 1989). Der verwendete Sarospatak-Illit stammt aus den ungarischen Tokay Bergen und wurde ebenfalls von Dr. Kahr zur Verfügung gestellt.

## 3.3 Experimenteller Teil

### 3.3.1 Verwendete Chemikalien

Neben den unter 2.3.2 erwähnten Chemikalien kamen folgende Substanzen zum Einsatz:

Ammoniumchlorid (>99.8%, z.A.), Bariumchlorid-Dihydrat (>99%, z.A.), Calciumchlorid-Dihydrat (>99.5%, z.A.), Kaliumchlorid (>99.5%, z.A.), Magnesiumchlorid-Hexahydrat (99-102%, z.A.), Natronlauge (Titrisol® 1M) und Rubidiumchlorid (>99.5%, z.A.) wurden bei E. Merck (Darmstadt, D) bezogen. Cäsiumchlorid (>99%, puriss. p.a.) und Amberlite IR-200 C (Na<sup>+</sup>-Form, stark sauer, 32-35 mesh) waren von der Fluka Chemie AG (Buchs, CH).

### 3.3.2 Vorbehandlung der Sorbentien, Herstellung der homoionischen Tonmineralien

Vor Gebrauch wurden Aerosil 90, Gibbsit und Aluminiumoxid analog zu (Haderlein, 1992) in 10<sup>-2</sup> M HCl gewaschen, bis zur Einstellung eines konstanten pH-Wertes mit bidestilliertem Wasser gespült und bei Raumtemperatur getrocknet.

Bei den Sorptionsversuchen kamen verschiedene homoionische Kaolinite, K-Montmorillonit und K-Illit zum Einsatz, die folgendermaßen hergestellt wurden (Grünenfelder, 1992; Haderlein, 1992; Haderlein & Schwarzenbach, 1993). Das Rohmaterial wurde in einer 0.2 M Chloridlösung des gewünschten Kations (MeCl<sub>x</sub>) dreimal bei pH 2 suspendiert. Anschließend wurde mit einer neutralen 0.2 M MeCl<sub>x</sub>-Lösung bis zum Erreichen eines konstanten pH-Werts von 5.5 gewaschen. Der überschüssige Elektrolyt wurde mit bidestilliertem Wasser ausgewaschen, bis die Suspension des Tonminerals eine ähnliche Leitfähigkeit besaß, wie das eingesetzte bidestillierte Wasser. Die so gewonnenen homoionischen Tonmineralien wurden bei Raumtemperatur getrocknet und deren Kationenaustauschkapazität in einem Austauschexperiment mit einer 0.2 M BaCl<sub>2</sub>-Lösung bei pH = 4.0 bestimmt (Tabelle 3.2).

Zur Herstellung von Na-Montmorillonit wurde SAz-1 Montmorillonit in einer 10mM NaCl-Lösung mit einem zweifachen Überschuß

eines Kationentauscherharzes (Amberlite IR 200 C, Na<sup>+</sup>-Form, 32-35 mesh, Fluka AG, Buchs, CH) während eines Tages in einem Überkopfschüttler (Reax 2, Heidolph, Kelheim, D) geschüttelt (Bolt & Frissel, 1960). Die Suspension wurde anschließend abdekantiert und der so erhaltene Na-Montmorillonit nach mehrmaligem Waschen mit bidestilliertem Wasser bei 60 °C an der Luft getrocknet. Durch ein Austauschexperiment mit einer 0.2 M BaCl<sub>2</sub>-Lösung bei pH = 4.0 wurde seine Kationenaustauschkapazität bestimmt (Tabelle 3.2).

Die in den Kationenaustauschexperimenten freigesetzten Alkali- und Erdalkalikationen (ausgenommen Cs<sup>+</sup> und Rb<sup>+</sup>) wurden mittels ICP-AES bestimmt. Cäsium und Rubidium wurden mittels Kationenchromatographie (Metrohm 690, Metrohm, Herisau, CH) mit einer Metrohm Super-Sep Kationensäule (125 x 4.6 mm) getrennt und mittels Leitfähigkeitsdetektion quantifiziert.

**Tabelle 3.2** Kationenaustauschkapazitäten (KAK) und spezifische Oberflächenladungsdichten ( $\sigma_{ie}$ ) der eingesetzten Tonminerale. Die angegebenen  $\sigma_{ie}$ -Werte sind auf die BET Oberfläche bezogen.

Tonmineral	KAK [meq/kg]	$\sigma_{ie}$ [ $\mu\text{mol} / \text{m}^2$ ]
Kaolinit	25	2.08
bzgl. Siloxanfläche		6.25
Montmorillonit	1200	1.46
Illit	158	2.25

### 3.3.3 Sorptionsversuche bei konstantem pH

Das Sorptionsverhalten von R<sub>3</sub>SnX wurde in Batchversuchen mit wässrigen Suspensionen der mineralischen Sorbentien untersucht. Die Versuche wurden in 1.8 mL Borosilikat-Schraubgläsern (Omnilab AG, Mettmenstetten, CH) durchgeführt, die mit Lochschraubdeckeln und handelsüblicher Aluminiumfolie verschlossen waren. Vor Gebrauch wurden die Gläser mit 1 M HNO<sub>3</sub> gewaschen, mit bidestilliertem Wasser gespült und anschließend im Ofen bei 120 °C getrocknet. Die Aluminiumfolie wurde vorgängig mit Aceton und bidestilliertem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet.

Wässrige Lösungen der  $R_3SnX$ -Verbindungen (Spike-Lösungen: definierter pH-Wert und Hintergrundelektrolyt, Konzentration der  $R_3SnX$ -Verbindungen zwischen 1 und 150  $\mu M$ ) wurden zu der eingewogenen Menge an Sorbens (Analysenwaage AE 240, Mettler AG, Nänikon-Greifensee, CH) pipettiert. Die daraus resultierenden Feststoffkonzentrationen betragen zwischen 5 und 100 g/L und wurden so gewählt, daß die Anfangskonzentration von  $R_3SnX$  nach Einstellung des Gleichgewichts um 20-80 % abnahm. Parallel dazu wurden Vergleichslösungen ohne Sorbentien angesetzt, die gleich wie die zu untersuchenden Mineralsuspensionen behandelt wurden. Der pH-Wert in den Suspensionen wurde ohne Zugabe von Pufferlösungen durch die in den Spikelösungen enthaltene Menge an HCl (Experimente mit Kaolinit) resp.  $HClO_4$  (Experimente mit den anderen Sorbentien) oder NaOH, sowie die amphoteren Eigenschaften der Mineralien kontrolliert. Die benötigte Menge an Säure oder Base wurde durch vorgängige Titrationsexperimente mit den Sorbentien ermittelt.

Die Proben- und Vergleichslösungen wurden im Dunkeln mit einem Überkopfschüttler (Reax 2, Heidolph, Kelheim, D) bei 20 °C bis zur Einstellung des Sorptionsgleichgewichts geschüttelt (s. 3.4.1). Die Phasentrennung erfolgte durch Zentrifugieren (Hettlich-Mikroliter-Zentrifuge, 1 min bei 12'000 g).

Die Konzentration von  $Bu_3SnX$  in den überstehenden Lösungen wurde anschließend, wie unter 2.2.1 beschrieben, bestimmt. Die Bestimmung der Konzentration der anderen  $R_3SnX$ -Verbindungen erfolgte mittels einer Flow-Injection-Analysis Methode, die sich von der unter 2.2.1 beschriebenen Methode nur durch das Fehlen der Kationentauschersäule unterschied. Bei der FIA-Methode bestand der Eluent aus  $10^{-4}$  M HCl (Flußrate: 0.65 mL/min) und die wässrige Morin-haltige Mizellenlösung enthielt  $10^{-4}$  mol/L Morin, 7 ‰ (w/v) Triton X-100 und  $7.5 \cdot 10^{-3}$  mol/L Essigsäure, die Flußrate betrug 1.3 mL/min (Ribeaud, 1994).

Der pH-Wert wurde in den überstehenden Lösungen mit einer Einstabglaselektrode (NMR-Mikroelektrode, Glasbläserei Möller, Zürich, CH) und einem pH-Meter (Orion 720 A, Orion, Boston, MA) potentiometrisch bestimmt.

### 3.3.4 Experimente bei variablem pH

Der Einfluß des pH-Werts auf die Sorption von  $R_3SnX$  an den untersuchten Mineralien wurde im linearen Bereich der Sorptionsisothermen im Bereich zwischen  $pH = 4.0 - 9.5$  untersucht. Die Versuche wurden in 100 mL, vor Licht geschützten, thermostatisierten ( $T = 20^\circ C$ ) Titrationsgefäßen (Metrohm AG, Herisau, CH) durchgeführt. Vor Beginn der Sorptionsexperimente wurde die eingewogene feste Phase vorgelegt und während 2 Stunden in 100 mL einer 10 mM  $NaClO_4$ -Lösung bei  $pH = 4.0$  voräquilibriert. Der pH-Wert wurde mit einer Glaselektrode mit Schliffdiaphragma (Ross Sure-Flow, Orion, Boston, MA) gemessen. Unter ständigem Rühren wurde der gewünschte pH-Wert titrimetrisch mit 0.1 M NaOH eingestellt, die mittels eines Impulsomat-gesteuerten Dosimaten (Modelle 614 und 665, Metrohm, Herisau, CH) zugegeben wurde.  $R_3SnX$  wurde aus einer Stammlösung zugegeben. Nach der Einstellung des Sorptionsgleichgewichts (0.5 - 2 h) wurden drei 1 mL Aliquote der Suspension entnommen in 1.8 mL Borosilikatgläser überführt und wie unter 3.3.3 beschrieben abzentrifugiert. Anschließend wurde die Konzentration von  $R_3SnX$  in den überstehenden Lösungen wie unter 3.3.3 beschrieben bestimmt. Der pH-Wert der verbleibenden Suspension wurde anschließend um 0.25 resp. 0.5 pH-Einheiten erhöht und die gleiche Prozedur wiederholt, bis der Endpunkt von  $pH = 9.5$  erreicht war. Die Betsimmung der Konzentrationen erfolgte unter Berücksichtigung der durch die zugegebene Base verursachte Verdünnung.

### 3.3.5 Reproduzierbarkeit und Massenbilanzen

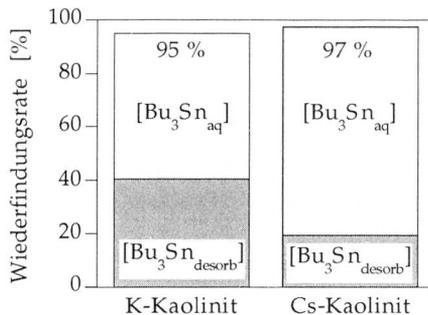
Die in den Kapiteln 3.4 und 3.5 vorgestellten Daten sind Mittelwerte aus Triplikaten, bei denen die  $R_3SnX$ -Konzentrationen je dreimal bestimmt wurden. Die Streuung der Meßresultate war in der Regel kleiner als 5%, weshalb auf eine Darstellung von Fehlerbalken verzichtet wurde.

Die Konzentrationen von  $R_3SnX$  in der festen Phase  $[R_3SnX_{sorb}]$  wurden aus der Differenz zwischen Anfangs-  $[R_3SnX_{aq}]_{t=0}$  und Gleichgewichtskonzentration  $[R_3SnX_{aq}]$  der Trialkylzinnverbindungen in der wässrigen Phase gemäß Gleichung 3.7 bestimmt:

$$[R_3SnX_{sorb}] = \left( [R_3SnX_{aq}]_{t=0} - [R_3SnX_{aq}] \right) \cdot \frac{V_{aq}}{M_{sorb}} \quad (3.7)$$

Dabei ist  $V_{aq}$  das Volumen der wässrigen Phase und  $M_{sorb}$  die Masse des Sorbens im jeweiligen Batchversuch. Die Bestimmung der Konzentration der zu untersuchenden Substanz in der festen Phase durch eine derartige Differenzbildung führt häufig zu einer Überschätzung der wahren Adsorption (Singh et al., 1990). Das Verschwinden einer Substanz wird dabei einzig der Sorption an der untersuchten Phase zugeschrieben und andere Prozesse, wie die Sorption an den Reaktionsgefäßen, das Verdampfen oder Nebenreaktionen, die auch zu einer Abnahme der Konzentration in der wässrigen Phase führen, werden vernachlässigt.

Deshalb wurden Desorptionsexperimente durchgeführt, um die rein rechnerische Massenbilanz aus Gleichung 3.7 zu überprüfen. Nach einem erfolgten Sorptionsexperiment und erfolgter Phasentrennung wurde  $[Bu_3Sn_{aq}]$  bestimmt. Danach wurde die mit  $Bu_3Sn$  belegte feste Phase zweimal mit 1.5 mL einer 100 mM NaCl-Lösung bei pH = 2.0 während fünf Stunden extrahiert und die in diesen Lösungen enthaltene Menge an  $Bu_3Sn$ , die ungefähr  $[Bu_3Sn_{sorb}]$  entspricht, bestimmt. Abbildung 3.3 zeigt exemplarisch die Ergebnisse eines Desorptionsexperimentes am Beispiel der Sorption von  $Bu_3Sn$  an K- und Cs-Kaolinit:



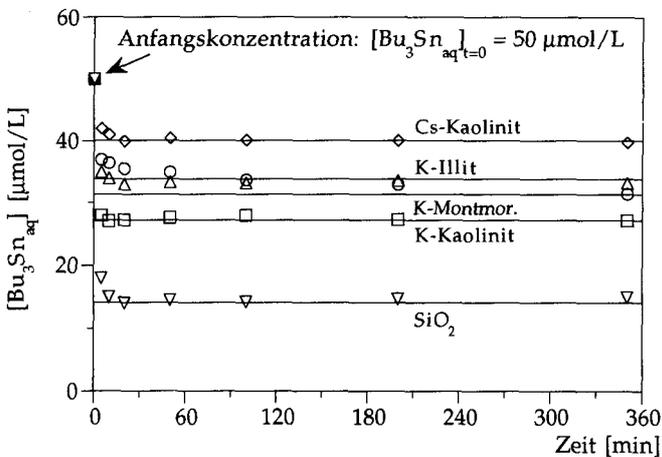
**Abbildung 3.3** Wiederfindungsraten für die Sorption von  $Bu_3Sn$  an K- und Cs-Kaolinit. (Feststoffkonzentration: 10 g/L,  $[Bu_3Sn_{aq}]_{t=0} = 80 \mu M$ ) Das Sorptionsexperiment wurde bei pH = 4.0 bei einer Ionenstärke von 1 mM KCl resp. CsCl durchgeführt.

Aufgrund der hohen Wiederfindungsraten, wurde die Konzentration von  $R_3SnX$  in der festen Phase in sämtlichen Sorptionsexperimenten durch die Konzentrationsdifferenz bestimmt. Die Zulässigkeit dieser Vorgehensweise wird weiterhin durch Eine Untersuchung der Adsorption und Desorption von  $Bu_3Sn$  an natürlichen Sedimenten mit geringem Anteil an organischem Material, bei der die  $Bu_3Sn$ -Konzentrationen in beiden Phasen bestimmt wurde, unterstützt die Zulässigkeit dieser Methodik durch gefundene Wiederfindungsraten zwischen 93 -105 % (Kram et al., 1989).

### 3.4 Resultate: Sorption von $R_3Sn^+$ an Mineraloberflächen bei $pH < pK_a$

#### 3.4.1 Sorptionskinetik

Abbildung 3.4 zeigt die Konzentrationsabnahme von  $Bu_3Sn$  als Funktion der Zeit in verschiedenen homoionischen Mineralsuspensionen.



**Abbildung 3.4** Sorptionskinetik von  $Bu_3Sn^+$  in verschiedenen Mineralsuspensionen ( $pH = 4.0$ ;  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ; je 10 g Mineral/L);  $\diamond$  : Cs-Kaolinit (1 mM CsCl);  $\Delta$  : K-Illit (1 mM KCl);  $\circ$  : K-Montmorillonit (1 mM KCl);  $\square$  : K-Kaolinit (1 mM KCl);  $\nabla$  :  $SiO_2$  (1 mM NaCl).

Bei homoionischem Kaolinit, K-Illit und bei  $\text{SiO}_2$  wurde eine schnelle Einstellung des Gleichgewichts beobachtet. Nach der Einstellung des Gleichgewichts ( $t < 30$  min) blieb die Konzentration in der Wasserphase über mehrere Stunden konstant. Bei K-Montmorillonit stellte sich das Sorptionsgleichgewicht erst nach 4 Stunden ein, die nach dieser Zeit erreichte Konzentration von  $\text{Bu}_3\text{Sn}$  in der Wasserphase,  $[\text{Bu}_3\text{Sn}_{\text{aq}}]$ , veränderte sich allerdings auch über eine Zeit von drei Tagen nicht mehr. Die relativ schnelle Sorption an den untersuchten Mineralien ist ein Hinweis darauf, daß die Sorptionsplätze für  $\text{Bu}_3\text{Sn}$  leicht zugänglich sind.

Die Desorptionskinetik, die für die Resuspension von  $\text{R}_3\text{SnX}$  aus kontaminierten Sedimenten in die Wasserphase relevant ist, wurde in dieser Arbeit nicht näher untersucht. Aus den Desorptionsexperimenten (3.3.5) kann jedoch geschlossen werden, daß die Desorption in etwa der gleichen Zeit abläuft wie die Sorption .

### 3.4.2 Sorptionsisothermen

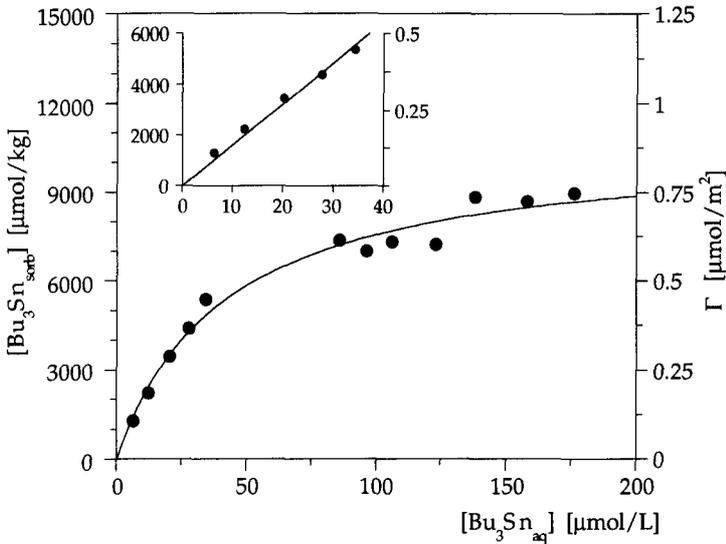
Abbildung 3.5 zeigt eine typische Sorptionsisotherme einer Trialkylzinnverbindung an einem homoionischen Tonmineral am Beispiel der Sorption von  $\text{Bu}_3\text{Sn}$  an Na-Kaolinit .

Im tiefen Konzentrationsbereich ( $[\text{Bu}_3\text{Sn}_{\text{aq}}] < 50 \mu\text{M}$  und  $[\text{Bu}_3\text{Sn}_{\text{sorb}}] < 6 \text{ mmol/kg}$ ) ist die Isotherme linear und aus der Steigung ergibt sich  $K_d = 161 \text{ L/kg}$ . Bei höherer Oberflächenbedeckung stellt sich eine konvexe Krümmung ein, die mit einer Langmuirgleichung beschrieben werden kann.

Unter den Annahmen, daß es nur eine begrenzte Anzahl von Sorptionsplätzen ( $\equiv\text{S}$ ) gibt, daß diese gleichwertig sind und sich höchstens eine monomolekulare Schicht von  $\text{R}_3\text{Sn}^+$  ausbildet, kann für die Sorptionsreaktion (3-3) ein Massenwirkungsgesetz (3.8) aufgestellt werden:



$$\text{mit:} \quad K_L = \frac{[\text{R}_3\text{Sn}_{\text{sorb}}]}{[\equiv\text{S}] \cdot [\text{R}_3\text{Sn}_{\text{aq}}]} \quad (3.8)$$



**Abbildung 3.5** Sorptionsisotherme von  $Bu_3Sn$  an Na-Kaolinit ( $I=1mM$  NaCl,  $pH=4.0$ ,  $T = 20$  °C). Der Ausschnitt links zeigt einen Ausschnitt der Isotherme im niedrigen Konzentrationsbereich. Die ausgezogene Linie zeigt die Anpassung der Daten an die Langmuirgleichung (3.10).  $\Gamma$  ist bezogen auf die gesamte BET Oberfläche.

Die Sorptionsplätze sind begrenzt und es gilt folgende Massenbilanz:

$$[R_3Sn_{sorb}]_{max} = [R_3Sn_{sorb}] + [\equiv S] \quad (3.9)$$

Die Kombination von Gleichung (3.8) und (3.9) führt zu der sogenannten Langmuirsorptionsisotherme (Langmuir, 1918):

$$[R_3Sn_{sorb}] = \frac{K_L \cdot [R_3Sn_{aq}]}{1 + K_L \cdot [R_3Sn_{aq}]} \cdot [R_3Sn_{sorb}]_{max} \quad (3.10)$$

Bei sehr kleinen Konzentrationen ( $[R_3Sn_{aq}] \rightarrow 0$ ) ergibt sich eine lineare Isotherme:

$$[R_3Sn_{sorb}] = K_L \cdot [R_3Sn_{sorb}]_{max} \cdot [R_3Sn_{aq}] = K_d^* \cdot [R_3Sn_{aq}] \quad (3.11)$$

Bei sehr hohen Konzentrationen ( $[R_3Sn_{aq}] \rightarrow \infty$ ) nähert sich die Isotherme der Sättigung der monomolekularen Schicht:

$$[R_3Sn_{sorb}] = [R_3Sn_{sorb}]_{max} \quad (3.12)$$

Für die Sorption von  $Bu_3Sn$  an Na-Kaolinit wird  $K_d^* = 242$  L/kg und  $[Bu_3Sn_{sorb}]_{max} = 11$  mmol/kg. Verglichen mit dem aus der Steigung der linearen Isothermen bestimmten  $K_d$ -Wert (161 L/kg), überschätzt die Langmuirgleichung die Steigung der Sorptionsisothermen für das  $Bu_3Sn^+$ -Kation im niedrigen Konzentrationsbereich um einen Faktor 1.5. Die aus der Langmuirgleichung resultierende Sättigungskonzentration einer mononuklearen Oberflächenbedeckung  $[Bu_3Sn_{sorb}]_{max}$  wird nicht erreicht, da die dazugehörige  $[Bu_3Sn_{aq}]$  über der Wasserlöslichkeit von  $Bu_3Sn$  liegt. Die Tatsache, daß der extrapolierte Wert  $[Bu_3Sn_{sorb}]_{max}$  ungefähr der halben Kationenaustauschkapazität von Kaolinit entspricht (KAK = 25 mmol/kg), ist ein erster Hinweis, daß die Sorption von  $R_3Sn$  an Tonmineralien über einen Kationenaustauschprozeß verläuft. Die Tatsache, daß  $[Bu_3Sn_{sorb}]_{max}$  nur der halben KAK entspricht, kann auch auf die Molekülgröße von  $Bu_3Sn$  zurückzuführen sein. Unter der Annahme, das Molekül sei eine Kugel, läßt sich aus dessen Molekularvolumen ( $374 \text{ \AA}^3$  (Luedke et al., 1991)) eine projizierte Fläche von  $63 \text{ \AA}^2$  berechnen, die ungefähr dem Platz entspricht, den das sorbierte  $Bu_3Sn^+$  auf der Siloxanfläche ( $4 \text{ m}^2/\text{g}$ ) von Kaolinit einnimmt. Daraus ergibt sich bei totaler Flächenbedeckung, die natürlich nicht ganz realistisch ist, eine maximale Konzentration von 10 mmol  $Bu_3Sn^+$ /kg Kaolinit, was ungefähr die halbe KAK ausmacht.

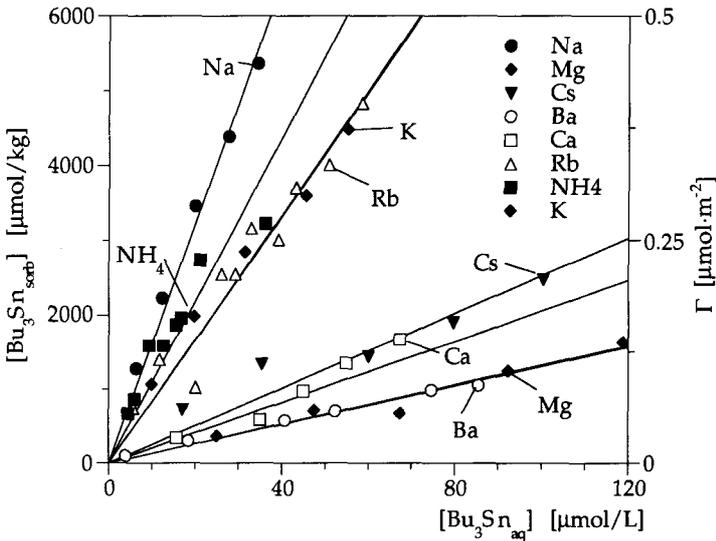
Messungen des Kationenaustauschs von homoionischem Na-Kaolinit mit Tetraethylammoniumchlorid zeigten beispielsweise den Austausch eines Viertels bis eines Drittels der austauschbaren  $Na^+$ -Ionen durch das quarternäre Ammoniumion (Weiss, 1959). Die meisten Untersuchungen der Adsorption von quarternären Ammoniumionen an Tonmineralien haben allerdings gezeigt, daß die erreichten Festphasenkonzentrationen  $[R_4N^+_{sorb}]$  die Kationenaustauschkapazitäten von Dreischichttonmineralien häufig übersteigen (Cowan & White, 1958).

Da die Daten im nichtlinearen Bereich der Sorptionsisothermen mehrere Größenordnungen über den in der Umwelt gemessenen Konzentrationen von  $R_3SnX$  liegen, und ein Vergleich von linearen Iso-

thermen und  $K_d$ -Werten physikalisch sinnvoller ist als der Vergleich von Langmuirparametern, werden nachfolgend nur die linearen Bereiche der Isothermen betrachtet.

### 3.4.3 Einfluß des sorbierten Alkali- oder Erdalkalinations, Selektivitätskoeffizienten

Der Einfluß des am Kaolinit sorbierten Kations auf die Sorption von  $Bu_3Sn$  an unterschiedlichen homoionischen Kaoliniten ist in Abbildung 3.6 dargestellt:

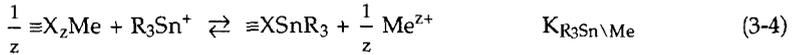


**Abbildung 3.6** Sorptionsisothermen von  $Bu_3Sn$  für verschiedene homoionische Kaolinite. ( $[MeCl_x] = 1 \text{ mM}$ ,  $pH = 4.0$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ , Feststoffkonzentrationen zwischen 3.3 und 40.0 g/L).  $\Gamma$  ist bezogen auf die gesamte BET Oberfläche.

Das  $Bu_3Sn^+$ -Kation sorbiert stärker an Kaoliniten, die mit Alkalikationen belegt sind als an solchen mit Erdalkalitionen. Außerdem nimmt die Affinität bei den Alkalikationen in der folgenden Reihenfolge ab:  $Na^+ > K^+ \approx Rb^+ > Cs^+$ , was der Hofmeisterschen Reihe für Ionentausch an Tonmineralien entspricht (Scheffer & Schachtschabel, 1989).

Es ist üblich, im Fall von Ionentauschprozessen Selektivitätskoeffizienten  $K_{Me1 \setminus Me2}$  der austauschenden Kationen zu bestimmen. Sie er-

möglichen einen qualitativen Vergleich zwischen verschiedenen Mineralien und Wasserzusammensetzungen (Appelo & Postma, 1993). Die Selektivitätskoeffizienten  $K_{R_3Sn \setminus Me}$  beruhen auf der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes für die in Gleichung (3-4) angegebene Austauschreaktion:



Dabei stellen  $\equiv X$  die Ionentauscherplätze an den permanent negativ geladenen Oberflächenplätzen der Tonmineralien und  $Me^{z+}$  die daran adsorbierten Kationen des homoionischen Me-Kaolinitis dar. Es gibt mehrere Konventionen, das Massenwirkungsgesetz für die Austauschreaktion (3-4) zu formulieren: Gaines-Thomas, Vanselow und Gapon (Appelo & Postma, 1993; Bolt, 1967; Sposito, 1981; Stumm & Morgan, 1981). Diese 3 Konventionen sind am gebräuchlichsten, sie unterscheiden sich in der Betrachtungsweise des heterovalenten Austauschs, für den homovalenten Austausch sind alle Konventionen gleich. In der vorliegenden Arbeit wird die Gaines-Thomas Konvention angewendet. Dabei wird davon ausgegangen, daß beim heterovalenten Austausch, die Sorptionsplätze gleichwertig bezüglich der Ladung sind. Die Konzentrationen in der festen Phase werden dabei üblicherweise gemäß Gleichung 3.13 als Equivalentfraktionen ( $\beta_{Me}$ ) bezüglich der Kationenaustauschkapazität (KAK) angegeben werden:

$$\beta_{Me} = \frac{[R_3 Sn_{sorb}]}{KAK} \quad [\beta_{Me}] = [-] \quad (3.13)$$

dabei gilt:

$$\sum_i \beta_i = 1 \quad (3.14)$$

Gemäß Gaines-Thomas ergibt sich folgende Definition der Selektivitätskoeffizienten (Gaines & Thomas, 1953):

$$K_{R_3 Sn \setminus Me} = \frac{\beta_{R_3 Sn} \cdot [Me_{aq}]^{1/z}}{[R_3 Sn_{aq}] \cdot \beta_{Me}^{1/z}} \quad (3.15)$$

Die Selektivitätskoeffizienten  $K_{R_3Sn \setminus Me}$  sind folgendermaßen mit den unter 3.4.2 angegebenen  $K_d$ -Werten verknüpft (Gleichungen 3.1, 3.13 und 3.15):

$$K_{R_3Sn \setminus Me} = K_d \cdot \frac{[Me_{aq}]^{1/z}}{KAK \cdot \beta_{Me}^{1/z}} \quad (3.16)$$

Wenn beim Auftragen von  $\beta_{R_3Sn}/[R_3Sn_{aq}]$  gegen  $\beta_{Me}/[Me_{aq}]$  eine Gerade resultiert können die Selektivitätskoeffizienten bestimmt werden. Im Anhang A.1 ist die Methode zur Bestimmung der Selektivitätskoeffizienten am Beispiel der Sorption von  $Bu_3Sn$  an Na-Kaolinit aufgezeigt. Dort sind auch sämtliche bestimmten Selektivitätskoeffizienten  $K_{R_3Sn \setminus Me}$  angegeben (Anhang A.2). Für die in Abb. 3.6 aufgeführten Isothermen wurden folgende Selektivitätskoeffizienten bestimmt:

**Tabelle 3.3** Selektivitätskoeffizienten  $K_{Bu_3Sn \setminus Me}$  für den Ionenaustausch zwischen  $Bu_3Sn$  und verschiedenen Alkali- und Erdalkalikationen an homoionischem Kaolinit gemäß der Gaines-Thomas Konvention sowie die aus den Steigungen der Geraden bestimmten  $K_d$ -Werte bei  $pH = 4.0$  und  $[Me^{z+}]_{t=0} = 1 \text{ mM}$ .

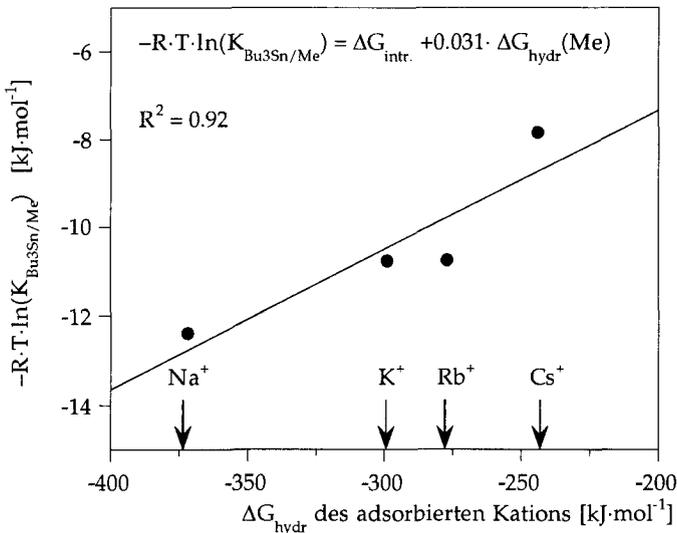
Kation $Me^{z+}$	$K_{Bu_3Sn \setminus Me}$	$K_d$ [L/kg]
$Na^+$	$9.1 \pm 0.3$	161
$K^+$	$4.4 \pm 0.2$	83
$Rb^+$	$4.6 \pm 0.1$	82
$Cs^+$	$1.2 \pm 0.1$	25
$Mg^{2+}$	$0.61 \pm 0.01$	14
$Ca^{2+}$	$0.87 \pm 0.03$	21
$Ba^{2+}$	$0.56 \pm 0.01$	13

Aus Tabelle 3.3 geht deutlich hervor, daß die berechneten Selektivitätskoeffizienten  $K_{Bu_3Sn \setminus Me}$  für die einwertigen Alkalikationen bedeutend größer sind als für die zweiwertigen Erdalkalikationen.

Bei den Alkalikationen wird folgende Selektivitätsreihenfolge von  $Bu_3Sn^+$  an den homoionischen Kaoliniten beobachtet:  $Na^+ > K^+ \approx Rb^+ > Cs^+$ . Das entspricht der zunehmenden Größe der nackten Kationen. Aufgrund der großen Hydrathülle das  $Na^+$ -Kation im Vergleich zum

$\text{Cs}^+$ -Kation, das eine geringe Hydratation aufweist, eher schwach an die negativ geladene Siloxanfläche des Kaolinites gebunden. Die Selektivitätsreihenfolge für  $\text{Bu}_3\text{Sn}^+$  gegenüber den Alkalkationen ist die typischerweise beobachtete Selektivitätsreihenfolge, wie sie für Kationenauschprozesse an Tonmineralien und Böden vorgefunden wird (Appelo & Postma, 1993). Es handelt sich dabei um die lyotrophe oder Hofmeistersche Reihe (Scheffer & Schachtschabel, 1989).

Bei der Sorption an negativ geladene Oberflächen verlieren Kationen einen Teil ihrer Hydrathülle (Sposito, 1984). Folglich müssen bei Ionenaustauschprozessen von Kationen an diesen Oberflächen neben der reinen elektrostatischen Anziehung ( $\Delta G_{\text{Coulomb}}$ ) zwischen der Oberfläche und den Kationen auch noch Hydratisierungseffekte ( $\Delta G_{\text{hydr}}$ ) der ad- bzw. desorbierten Kationen berücksichtigt werden (Eisenmann, 1961). Abbildung 3.7 zeigt den Einfluß der Hydratationsenergie des Alkalkations auf die Größe der Selektivitätskoeffizienten  $K_{\text{Bu}_3\text{Sn}\backslash\text{Me}}$  am Beispiel der homoionischen Alkalikaolinite.



**Abbildung 3.7** Einfluß der freien Hydratationsenergie des adsorbierten Alkalkations auf die Selektivitätskoeffizienten  $K_{\text{Bu}_3\text{Sn}\backslash\text{Me}}$ . ( $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $I = 1\text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 4.0$ ,  $\Delta G_{\text{hydr}}$ -Daten aus (Parker, 1986)).

Die freien Hydratationsenthalpien der adsorbierten Kationen beschreiben den Trend der beobachteten Selektivitätskoeffizienten, die angegebene LFE-Beziehung ist aufgrund der wenigen Datenpunkte allerdings höchst spekulativ.

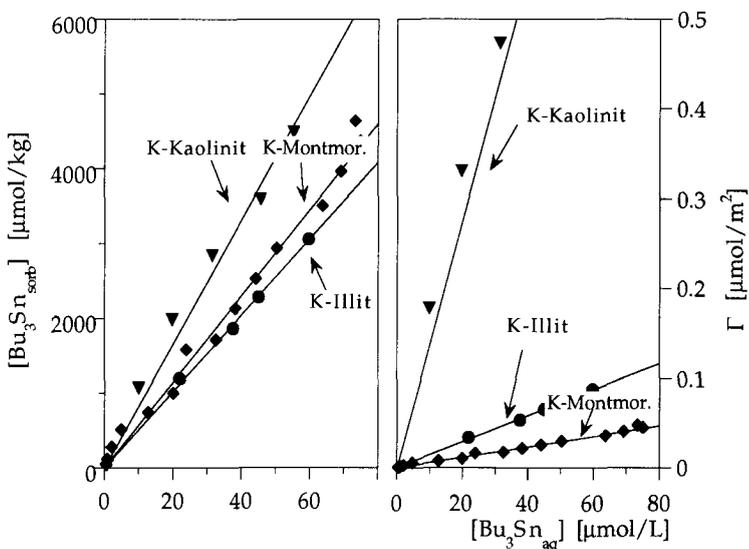
Die Bestimmung der Selektivitätskoeffizienten nach Gaines-Thomas beruht auf der Annahme, daß pro desorbiertem Erdalkaliation zwei Ladungsequivalente am Kaolinit frei werden. Es gibt Hinweise zur Annahme eines äquimolaren heterovalenten Austauschs. Die dadurch entstehende positive Ladung wird durch Anionen der Elektrolytlösung kompensiert (Weiss, 1959). Das führt dazu, daß die ermittelten Selektivitätskoeffizienten den Austausch für die zweiwertigen Kationen falsch beschreiben. Zur exakten Bestimmung dieser Selektivitätskoeffizienten müßten dementsprechend die desorbierten Alkalikationen gemessen werden. Es wurden Versuche mit Na- und K-Kaolinit in dieser Hinsicht unternommen, die aber aus operationellen Gründen scheiterten.

#### 3.4.4 Vergleich der verschiedenen Tonmineralien

Abbildung 3.8 zeigt die Sorptionsisothermen von  $Bu_3Sn^+$  an homoionischem K-Illit, K-Kaolinit und K-Montmorillonit.

Es ist erstaunlich, daß die massenbezogenen Feststoffkonzentrationen von  $Bu_3Sn^+$  für die drei verschiedenen Tonmineralien in der gleichen Größenordnung liegen. Vor allem bei Montmorillonit, wäre aufgrund der hohen massenbezogenen Kationenaustauschkapazität eine höhere Affinität erwartet worden.

Werden die Konzentrationen in der festen Phase jedoch bezüglich der Oberfläche (BET) dargestellt, fällt auf, daß sich die drei Tonmineralien völlig unterschiedlich verhalten. Die Affinität von  $Bu_3Sn$  zu K-Kaolinit, der eine hohe Oberflächenladungsdichte  $\sigma_{ie}$  aufweist, ist deutlich höher als diejenige zu K-Montmorillonit. Montmorillonit hat aufgrund des geringen isomorphen Ersatzes, der zum größten Teil in der Oktaederschicht stattfindet (Al(III) wird durch Mg(II) resp Fe(II) ersetzt), eine deutlich geringere Oberflächenladungsdichte.



**Abbildung 3.8** Sorptionsisothermen von  $\text{Bu}_3\text{Sn}$  an K-Illit (●), K-Kaolinit (▼) und K-Montmorillonit (◆). (je 10 g/L (Ton),  $I=1\text{mM}$  KCl,  $\text{pH}=4.0$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ). Linke Grafik:  $[\text{Bu}_3\text{Sn}_{\text{sorb}}]$  in molbezüglich der Masse, die rechte Grafik bezüglich der Oberfläche.  $\Gamma$  ist bezogen auf die gesamte BET Oberfläche.

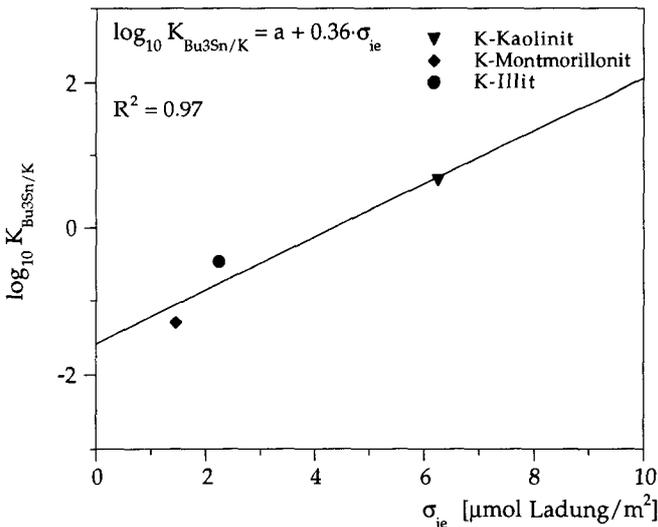
Die Steigungen der Isothermen mit oberflächenbezogenen  $\text{Bu}_3\text{Sn}_{\text{sorb}}^+$ -Konzentrationen lassen sich analog zu den massenbezogenen wie folgt definieren:

$$K_{\min} = \frac{\Gamma}{[\text{Bu}_3\text{Sn}_{\text{aq}}]} = \frac{K_d}{A} \cdot 10^{-3} \quad [K_{\min}] = [\text{L}/\text{m}^2] \quad (3.17)$$

**Tabelle 3.4**  $K_d$ ,  $K_{\min}$ , und  $K_{\text{Bu}_3\text{Sn}\backslash\text{K}}$ -Werte für die Sorption von  $\text{Bu}_3\text{Sn}$  an den 3 untersuchten homoionischen K-Tonen. (Versuchsbedingungen s. Abb. 3.8)

Tonmineral	$K_d$ [L/kg]	$K_{\min}$ [L/m <sup>2</sup> ]	$K_{\text{Bu}_3\text{Sn}\backslash\text{K}}$ [-]	$\sigma_{ie}$ [µmol/m <sup>2</sup> ]
K-Illit	50	$7.1 \cdot 10^{-4}$	$0.34 \pm 0.004$	2.3
K-Kaolinit	83	$4.2 \cdot 10^{-3}$	$4.4 \pm 0.2$	2.1
bzgl. Siloxanfläche		$1.3 \cdot 10^{-2}$	$4.4 \pm 0.2$	6.2
K-Montmorillonit	57	$7.0 \cdot 10^{-5}$	$0.12 \pm 0.003$	1.5

Da bei Kaolinit der Kationenaustausch bei  $pH$  4 hauptsächlich an den basalen Siloxanflächen stattfindet, wurden zusätzlich die Werte bezüglich dieser Oberfläche angegeben. Es fällt auf, daß mit steigender Oberflächenladungsdichte die  $K_{min}$ -Werte und die Selektivitätskoeffizienten  $K_{Bu_3Sn/K}$  zunehmen. Tabelle 3.4 zeigt außerdem, daß sowohl die  $K_{min}$ -Werte als auch die Selektivitätskoeffizienten  $K_{Bu_3Sn/K}$  den Sorptionsprozeß der Trialkylzinnverbindungen mit den untersuchten Tonmineralien besser beschreiben als beispielsweise  $K_d$ -Werte. Die Sorption scheint durch elektrostatische Wechselwirkungen ( $\Delta G_{coulomb}$ ) bestimmt zu sein. Die elektrostatischen Wechselwirkungen werden einerseits von der Ladungsdichte der Tonmineraloberfläche und andererseits von der Oberflächenladungsdichte des  $R_3Sn^+$ -Kations bestimmt (Gschwend & Wu, 1985; Stumm, 1992; Stumm & Morgan, 1981). Abbildung 3.9 zeigt eine Auftragung von  $\log_{10}K_{Bu_3Sn/K}$  als Funktion der Oberflächenladungsdichte der homoionischen K-Tone.



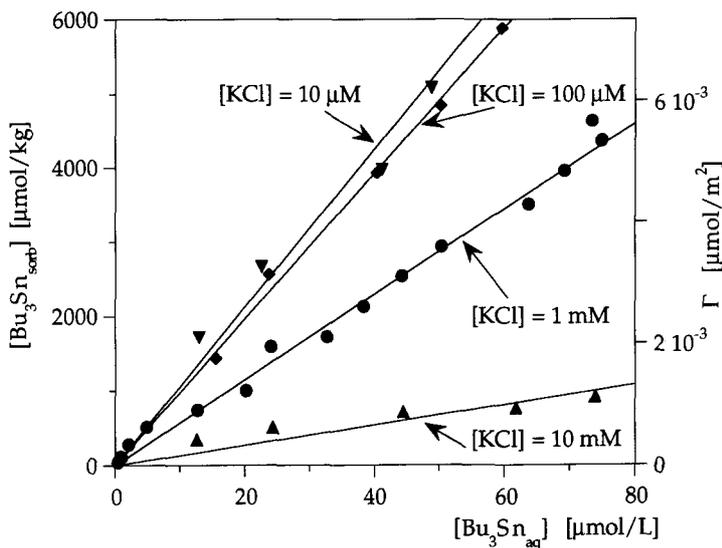
**Abbildung 3.9** Beziehung zwischen den Selektivitätskoeffizienten  $K_{Bu_3Sn/K}$  und der Oberflächenladungsdichte  $\sigma_{ie}$  der untersuchten K-Tone (je 10 g/L (Ton), I=1mM KCl, pH=4.0, T = 20 °C). Bei Kaolinit wurde die Oberflächenladungsdichte bzgl. der Siloxanflächen eingesetzt.

Die angegebene Beziehung stellt eine grobe Abschätzung der Verhältnisse dar und kann nicht einfach auf andere Systeme übertragen werden. Sie unterstützt die qualitative Aussage, daß die Sorption der Trialkylzinnkationen proportional mit der Anzahl negativer Ladungsplätze auf der Oberfläche der Sorbentien zunimmt.

Die Selektivitätskoeffizienten für den Ionentausch zwischen  $\text{Bu}_3\text{Sn}^+$  und Na-Montmorillonit ( $K_{\text{Bu}_3\text{Sn}\backslash\text{Na}} = 0.11 \pm 0.02$ ) und K-Montmorillonit ( $K_{\text{Bu}_3\text{Sn}\backslash\text{K}} = 0.05 \pm 0.001$ ) zeigen eine ähnliche Tendenz wie bei Kaolinit auf, das heißt etwa eine Verdopplung der Selektivität beim Übergang von Kalium zu Natrium. Untersuchungen der Selektivität von quarternären Ammoniumionen zu Na- und K-Montmorillonit zeigen den gleichen Effekt, sind aber um 2-4 Größenordnungen höher als die für  $\text{Bu}_3\text{Sn}^+$  gemessenen Selektivitäten (Zhong Zhang et al., 1993). Aufgrund dieser Tatsache kann angenommen werden, daß eventuell nicht alle Kationentauscherplätze für den Austausch von  $\text{Bu}_3\text{Sn}^+$  gegen  $\text{Na}^+$  oder  $\text{K}^+$  an dem untersuchten Montmorillonit zugänglich sind (Zwischenschichtkationen). Quarternäre Ammoniumionen zeigen eine um Größenordnungen höhere Affinität zu Montmorillonit (Cowan & White, 1958; Zhong Zhang et al., 1993). Diese Verbindungen können in die Zwischenschichten des Montmorillonits gelangen, was zur innerkristallinen Quellung führt. Diese Tatsache wird unter anderem dazu ausgenützt, diese Tone organophil zu machen, damit sie auch gegenüber ansonsten nicht sorbierenden Stoffen eine hohe Affinität erreichen (Übersicht in (Stockmeyer, 1992)). Die experimentell bestimmten, relativ geringen Oberflächenbedeckungen von  $\text{Bu}_3\text{Sn}$  an Montmorillonit sind ein Hinweis, daß die  $\text{Bu}_3\text{Sn}^+$ -Kationen nicht in die Zwischenschichten gelangen können.

### 3.4.5 Einfluß der Ionenstärke auf die Sorption

Der Einfluß der Ionenstärke des Hintergrundelektrolyten auf die Sorption der Trialkylzinnverbindungen an natürlichen Tonmineralien wurde am Beispiel der Sorption von  $\text{Bu}_3\text{Sn}$  an K-Montmorillonit untersucht und ist in Abbildung 3.10 dargestellt:



**Abbildung 3.10** Sorptionsisothermen von  $\text{Bu}_3\text{Sn}$  an homoionischem K-Montmorillonit in Abhängigkeit der Ionenstärke des Hintergrundelektrolyten KCl. ( $\text{pH} = 4.0$ ,  $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ ; (▼):  $[\text{KCl}] = 10\text{ }\mu\text{mol/L}$ ,  $10\text{ g/L}$  (Ton); (◆):  $[\text{KCl}] = 100\text{ }\mu\text{mol/L}$ ,  $10\text{ g/L}$  (Ton); (●):  $[\text{KCl}] = 1\text{ mmol/L}$ ,  $10\text{ g/L}$  (Ton); (▲):  $[\text{KCl}] = 10\text{ mmol/L}$ ,  $50\text{ g/L}$  (Ton).  $\Gamma$  ist bezogen auf die gesamte BET Oberfläche.

Aus Abbildung 3.10 ist klar ersichtlich, daß mit zunehmender Ionenstärke, die Isothermen flacher werden, das heißt die Sorption von  $\text{Bu}_3\text{Sn}$  an K-Montmorillonit abnimmt. Bei höherer Konzentration verdrängen die Alkalikationen gemäß des Ionenaustauschgleichgewichts (Reaktion 3-4) die  $\text{Bu}_3\text{Sn}^+$ -Kationen von den negativ geladenen Oberflächenplätzen am K-Montmorillonit, es herrscht Konkurrenz um die Sorptionsplätze. Tabelle 3.5 faßt die experimentell bestimmten Parameter für die Sorption von  $\text{Bu}_3\text{Sn}$  bei verschiedenen KCl-Konzentrationen zusammen.

Für den in Reaktionsgleichung 3-4 beschriebenen Ionenaustauschprozeß müßte die Zunahme von  $K_d$  bei abnehmender Ionenstärke proportional zur abnehmenden Kaliumkonzentration ( $[\text{K}^+]$ ) sein, was sich in einem konstanten Selektivitätskoeffizienten widerspiegeln würde (s. Gleichung 3.15). Aus Tabelle 3.5 ist allerdings klar ersichtlich, daß die berechneten Selektivitätskoeffizienten  $K_{\text{Bu}_3\text{Sn}/\text{K}}$  bei verschiedenen

Ionenstärken nicht konstant sind. Die im Anhang aufgezeigten Beispiele zeigen alle den gleichen Trend.

**Tabelle 3.5**  $K_d$ ,  $K_{\min}$ , und  $K_{\text{Bu}_3\text{Sn}\backslash\text{K}}$ -Werte für die Sorption von  $\text{Bu}_3\text{Sn}$  an K-Montmorillonit in Abhängigkeit der Ionenstärke. (Versuchsbedingungen s. Abb. 3.10)

[KCl] [mM]	$K_d$ [L/kg]	$K_{\min}$ [L/m <sup>2</sup> ]	$K_{\text{Bu}_3\text{Sn}\backslash\text{K}}$ [-]
0.01	107	$1.3 \cdot 10^{-4}$	$5.7(2) \cdot 10^{-3}$
0.10	98	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$1.5(4) \cdot 10^{-2}$
1.00	57	$7.0 \cdot 10^{-5}$	$5.0(1) \cdot 10^{-2}$
10.00	14	$1.7 \cdot 10^{-5}$	$1.1(1) \cdot 10^{-1}$

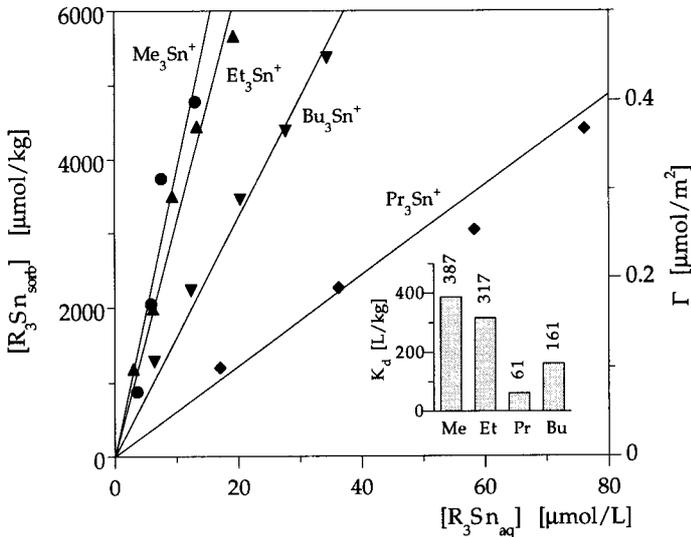
Mit zunehmender Ionenstärke gleichen sich die Affinitäten von  $\text{Bu}_3\text{Sn}^+$  und  $\text{K}^+$  an Montmorillonit immer mehr an. Dieses Phänomen wird bei Ionentauschprozessen häufig beobachtet (Appelo & Postma, 1993; Sigg & Stumm, 1994). Bei der Berechnung der Selektivitätskoeffizienten wurde die Annahme getroffen, die Oberflächenplätze ( $\equiv\text{X}$ ) seien alle gleich und ihr Verhalten wäre unabhängig von der vorherrschenden Ionenstärke, was nicht unbedingt zulässig ist (McBride, 1979). Mit zunehmender Ionenstärke nimmt die Dicke der diffusen Doppelschicht um die Mineraloberfläche ab, das heißt die Oberflächenladungsdichte dieser Schicht nimmt zu (Morel, 1983). Wie unter 3.4.4 erwähnt, würde das eine Zunahme der  $\text{Bu}_3\text{Sn}\backslash\text{K}$ -Selektivität hervorrufen.

Bei der Berechnung der Selektivitätskoeffizienten wurde vernachlässigt, daß neben den Alkalkationen zusätzlich noch Protonen und  $\text{Al}^{3+}$ -Kationen (wegen der Auflösung der Tonminerale) in den Suspensionen enthalten sind. Diese verfälschen vor allem bei niedrigen Ionenstärken die berechneten Resultate.

Die Selektivitätskoeffizienten beschreiben den Ionenaustauschprozeß zu ungenau, und es ist deshalb schwierig, sie für quantitative (Vor)aussagen des Sorptionsverhaltens heranzuziehen. Zur Modellierung der Spezierung der Trialkylzinnverbindungen in Tonmineralsuspensionen verschiedener Ionenstärke und -zusammensetzung müßte ein besseres Modell zur Beschreibung des Ionentauschs entwickelt werden. Die heute zur Verfügung stehenden Modelle sind diesbezüglich nicht anwendbar (Dzombak & Hudson, 1992).

### 3.4.6 Einfluß der Alkylkettenlänge auf die Sorption

Der Einfluß von Alkylsubstituenten auf die Sorption wurde an allen drei Tonen untersucht und ist in Abbildung 3.11 am Beispiel von Na-Kaolinit dargestellt.



**Abbildung 3.11** Sorptionsisothermen von  $R_3Sn$  an homoionischem Na-Kaolinit in Abhängigkeit des Alkylsubstituenten R. ( $pH = 4.0$ ,  $T = 20\text{ °C}$ ;  $I = 1\text{ mmol/L NaCl}$ ) (●):  $Me_3Sn$ ,  $5\text{ g/L (Ton)}$ ; (▲):  $Et_3Sn$ ,  $5\text{ g/L (Ton)}$ ; (◆):  $Pr_3Sn$ ,  $10\text{ g/L (Ton)}$ ; (▼):  $Bu_3Sn$ ,  $10\text{ g/L (Ton)}$ .  $\Gamma$  ist bezogen auf die gesamte BET Oberfläche. Der kleine Ausschnitt rechts unten zeigt die aus den Steigungen ermittelten  $K_d$ -Werte.

Aus Abbildung 3.11 geht deutlich hervor, daß es keinen einheitlichen Trend im Verlauf der Sorption der vier untersuchten Trialkylzinnverbindungen gibt. Die Affinität nimmt von Trimethyl zu Tripropylzinn ab,  $Bu_3Sn$  sorbiert allerdings wieder stärker als  $Pr_3Sn$ . Ein ähnlicher Trend wird bei anderen Tonmineralien beobachtet (Daten im Anhang A.2). In Tabelle 3.6 sind die experimentell bestimmten Parameter für die Sorption der untersuchten  $R_3Sn$ -Verbindungen an Na-Kaolinit dargestellt. Als zusätzliche Information sind Molekülvolumina ( $V$ ) und -oberflächen ( $A$ ) der  $R_3SnCl$  angegeben (Daten aus: Luedke et al., 1991):

**Tabelle 3.6**  $K_d$ ,  $K_{min}$ , und  $K_{Bu_3Sn\backslash K}$ -Werte für die Sorption der  $R_3Sn^+$  an Na-Kaolinit. Als Zusatzinformation sind Molekularvolumen ( $V$ ) und -oberfläche ( $A$ ) angegeben. (Versuchsbedingungen s. Abb. 3.11)

$R_3Sn$	$K_d$ [L/kg]	$K_{min}$ [L/m <sup>2</sup> ]	$K_{Bu_3Sn\backslash K}$ [-]	$V$ [Å <sup>3</sup> ]	$A$ [Å <sup>2</sup> ]
Me <sub>3</sub> Sn	387	$3.2 \cdot 10^{-2}$	$27.5 \pm 2.6$	166	184
Et <sub>3</sub> Sn	317	$2.6 \cdot 10^{-2}$	$25.5 \pm 1.3$	232	236
Pr <sub>3</sub> Sn	61	$5.1 \cdot 10^{-3}$	$4.0 \pm 0.2$	303	311
Bu <sub>3</sub> Sn	161	$1.3 \cdot 10^{-2}$	$9.1 \pm 0.3$	379	383

Bei der Sorption von quarternären Alkylammoniumionen an Na-Kaolinit werden genau umgekehrte Trends beschrieben, das heißt je größer der Alkylsubstituent, desto stärker seine Affinität für die Kaolinitoberfläche (Weiss, 1959). Bei anderen Mineraloberflächen zeigen Alkylammoniumkationen die gleiche Affinitätsreihenfolge auf wie bei Kaolinit (Zhong Zhang et al., 1993). Dieser Trend wird generell mit einer zusätzlichen van der Waals Wechselwirkung zwischen den Sorbanten und der Oberfläche des Sorbens erklärt ( $\Delta G_{sorb} = \Delta G_{coulomb} + \Delta G_{hydrophob}$ ). Für die Sorption von n-Alkylammoniumionen an Na-Montmorillonit wurde durch eine LFE-Beziehung ein Beitrag von  $\Delta G_{hydrophob} = -0.75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  pro (-CH<sub>2</sub>-)-Gruppe gefunden (Cowan & White, 1958).

Die freie Sorptionsenthalpie ( $\Delta G_{sorb}$ ) läßt sich für die Sorption der  $R_3Sn$ -Verbindungen an den untersuchten Mineralien folgendermaßen formulieren (Schwarzenbach et al., 1993):

$$\Delta G_{sorb} = \Delta G_{intr.} + \Delta G_{coulomb} + \Delta G_{hydrophob} \quad (3.18)$$

Die Coulomb-Wechselwirkung, die auf der Anziehung der positiv geladenen  $R_3Sn^+$ -Kationen durch die negativ geladenen Oberflächenplätze der Tonminerale beruht, hängt sehr stark von den Oberflächenladungsdichten der an der Wechselwirkung beteiligten Partner ab. Die Oberflächenladungsdichte der positiv geladenen Trialkylzinnkationen nimmt mit zunehmender Molekülgröße resp. -oberfläche (Tabelle 3.5) ab. Andererseits nimmt deren Hydrophobie zu und beide Effekte sind dementsprechend gegenläufig wie das deutlich aus Abbildung 3.11 hervorgeht. Der Versuch, mit den Beiträgen der Hydro-

phobie und der abnehmenden Molekülgröße eine LFE-Beziehung aufzustellen, scheiterte da es nicht möglich ist, mit nur vier Verbindungen den Einfluß von zwei gegenläufigen Trends zu untersuchen.

### 3.4.7 Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Die Resultate der Sorptionsexperimente von  $R_3Sn$  an den untersuchten Tonmineralien Illit, Kaolinit und Montmorillonit bei tiefem pH ergaben eine Vielzahl von Hinweisen auf eine unspezifische elektrostatische Wechselwirkung und eines Kationenaustauschs zwischen den  $R_3Sn^+$ -Kationen und den an den permanent negativ geladenen Oberflächen der Tonminerale sorbierten Kationen. Folgende Beobachtungen unterstützen diese These:

- Die Sorption wird durch die Art des am untersuchten Tonmineral adsorbierten Alkali- oder Erdalkalikkations beeinflusst, und die Affinitätsreihenfolge der  $R_3Sn^+$ -Kationen zu den einzelnen homioionischen Tonmineralien entspricht der lyotrophen Reihe.
- Die Affinität der  $R_3Sn^+$ -Kationen zu den einzelnen Tonmineralien hängt von der Oberflächenladungsdichte des Minerals ab.
- Mit zunehmender Ionenstärke der Tonmineraliensuspension nimmt die Sorption der  $R_3Sn^+$ -Kationen an den untersuchten Tonmineralien ab.
- Die Oberflächenladungsdichten der einzelnen  $R_3Sn^+$ -Kationen und deren Hydrophobie beeinflussen die Sorption gegenläufig.

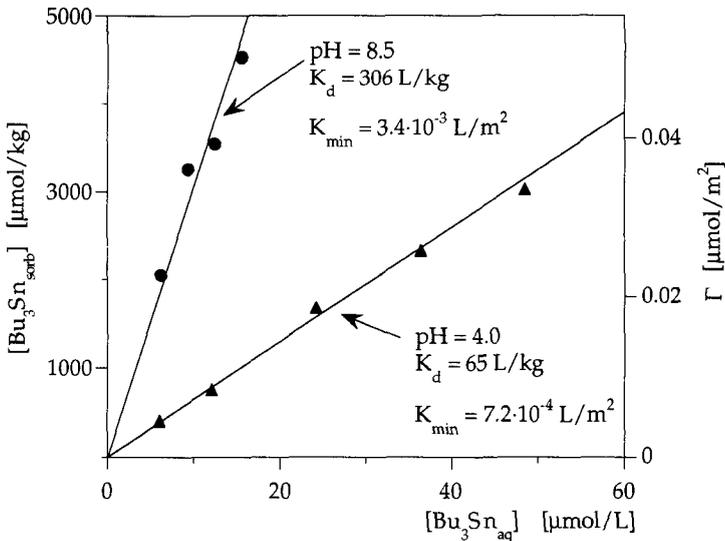
Diese Beobachtungen werden durch eine Arbeit untermauert, bei der die Sorption von Monobutylzinn an verschiedenen Tonmineralien bei  $pH = 2.0$  als Kationentausch interpretiert wurde (Hermosin et al., 1993).

### 3.5 Einfluß des pH-Werts auf die Sorption

Der Einfluß des pH-Werts auf die Sorption wird zuerst am Beispiel des amorphen Siliziumoxids Aerosil 90 diskutiert, um die gewonnenen Erkenntnisse auf die komplexere Oberflächenchemie der Tonminerale zu übertragen.

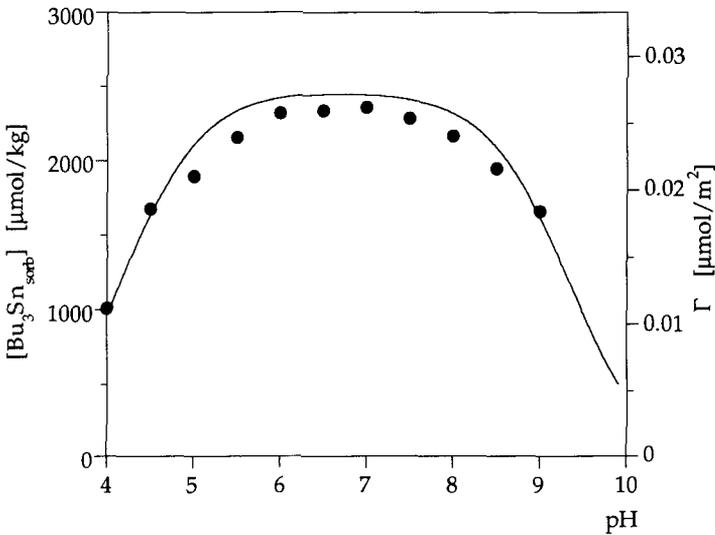
#### 3.5.1 pH-Abhängigkeit der Sorption an SiO<sub>2</sub>

Der Einfluß des pH-Werts auf die Sorption von R<sub>3</sub>Sn-Verbindungen an SiO<sub>2</sub> wurde am Beispiel von Bu<sub>3</sub>Sn an Aerosil bei pH = 4.0 und 8.5 untersucht und ist in Abbildung 3.12 dargestellt:



**Abbildung 3.12** Sorptionsisothermen von Bu<sub>3</sub>Sn an SiO<sub>2</sub> bei zwei verschiedenen pH-Werten (I = 10 mmol/L NaClO<sub>4</sub>; T = 20 °C); (▲): pH = 4.0 und 10 g SiO<sub>2</sub>/L; (●): pH = 8.5 und 2 g SiO<sub>2</sub>/L. Die aus den Steigungen bestimmten K<sub>d</sub>-Werte sind in der Grafik angegeben. Γ ist bezogen auf die gesamte BET Oberfläche.

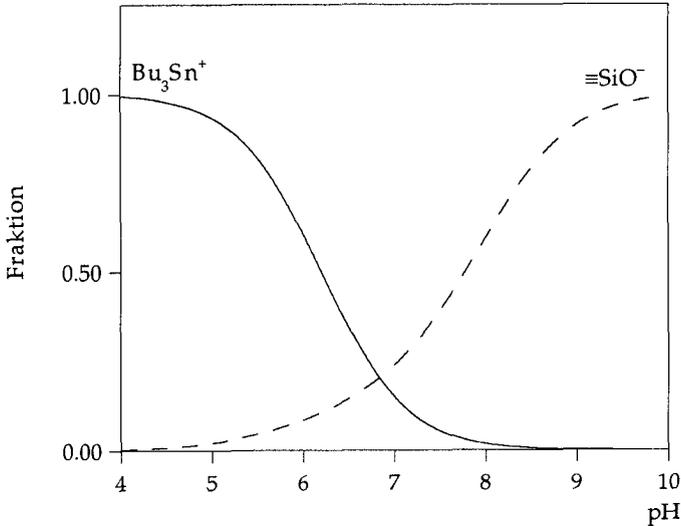
Aus Abbildung 3.12 geht deutlich hervor, daß der pH der Suspension die Sorption von  $\text{Bu}_3\text{Sn}$  an  $\text{SiO}_2$  sehr stark beeinflusst. Bei  $\text{pH} = 8.5$  ist der  $K_d$ -Wert, d.h. die Affinität, ungefähr 5 mal größer als bei  $\text{pH} = 4.0$ . Um den genauen Verlauf der pH-Abhängigkeit abzuklären wurden pH-Titrationen durchgeführt. Die Gesamtkonzentrationen an  $\text{Bu}_3\text{Sn}$  wurden so gewählt, daß sich das Titrationsexperiment in den linearen Bereichen der Isothermen bewegte. Abbildung 3.12 zeigt das Resultat einer derartigen pH-Titration:



**Abbildung 3.12** pH-Abhängigkeit (pH-edge) der Sorption von  $\text{Bu}_3\text{Sn}$  an  $\text{SiO}_2$  (am). ( $I = 10 \text{ mM NaClO}_4$ ,  $10 \text{ g/L}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $[\text{Bu}_3\text{Sn}]_{\text{tot}} = 25 \text{ } \mu\text{mol/L}$ ). Die ausgezogene Linie ist die Anpassung des Modells (siehe Text) an die Daten mit FITEQL (Westall, 1982).  $\Gamma$  ist bezogen auf die gesamte BET Oberfläche.

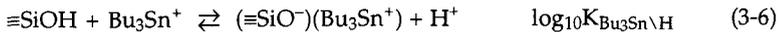
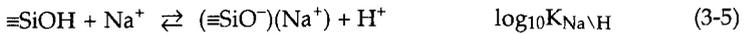
Die Sorption von  $\text{Bu}_3\text{Sn}$  zeigt ein Maximum im pH-Bereich zwischen 6 und 7, das heißt im Bereich des  $\text{pK}_a$ -Werts des  $\text{Bu}_3\text{Sn}^+$ -Kations. Unter der Annahme, das  $\text{Bu}_3\text{Sn}^+$ -Kation sei die einzige sorbierende Spezies und die Sorption finde an den deprotonierten  $\equiv\text{SiO}-\text{H}$  Gruppen statt läßt sich die pH-Abhängigkeit wie folgt veranschaulichen (Abbildung 3.13). Mit zunehmendem pH nimmt die Konzentration der  $\text{Bu}_3\text{Sn}^+$ -Kationen ab ( $\text{pK}_a = 6.2$ ). Gleichzeitig nimmt die Konzentration

der  $\equiv\text{SiO}^-$ -Gruppen zu ( $\text{pK}_{\text{a},2}^{\text{int}} = 6.56$ ). Aus diesen beiden gegenläufigen Trends resultiert die beobachtete pH-Abhängigkeit.



**Abbildung 3.13** Berechnung der Spezierung der beiden an der Sorption von  $\text{Bu}_3\text{Sn}$  an  $\text{SiO}_2$  beteiligten Spezies  $\text{Bu}_3\text{Sn}^+$  und  $\equiv\text{SiO}^-$  in Abhängigkeit des pH. (MacμQL (Müller, 1993))

Für die Beschreibung der Sorption von  $\text{Bu}_3\text{Sn}$  an Aerosil können dementsprechend folgende Reaktionen in Betracht gezogen werden:



a: (Hiemstra et al., 1989); b: (Gisler, 1981); c: diese Arbeit (Kapitel 2)

Durch Verknüpfung der Reaktionen (3-1) und (3-6) kann die intrinsische Komplexbildungskonstante für die Oberflächenkomplexierung von  $\text{Bu}_3\text{Sn}^+$  ermittelt werden. Die Reaktion des neutralen  $\text{Bu}_3\text{SnOH}$

mit der Siliziumoxidoberfläche und unspezifische hydrophobe Wechselwirkungen werden in erster Näherung vernachlässigt. In den Reaktionen (3-5) und (3-6) beschreiben  $(\equiv\text{SiO}^-)(\text{Na}^+)$  und  $(\equiv\text{SiO}^-)(\text{Bu}_3\text{Sn}^+)$  die jeweiligen sorbierten Spezies. Es wird dabei nicht unterschieden, ob es sich nur um reine elektrostatische Wechselwirkungen (*outer-sphere* Komplexierung) handelt, was für das  $\text{Na}^+$ -Kation sicher zutrifft oder um eine spezifische (*inner-sphere*) Oberflächenkomplexierung, wie sie für viele Metallkationen postuliert wird (Schindler & Stumm, 1987; Stumm, 1992; Stumm et al., 1970).

Aufgrund der durch Protolyse bedingten Oberflächenladung bildet sich eine elektrische Doppelschicht (*double layer*) an der Oberfläche von Aerosil aus. Das *Helmholtz-* oder *Constant Capacitance* Modell faßt diese Doppelschicht als Kondensator mit konstanter Ladung auf, die von der Oberfläche zur Lösung proportional mit dem Abstand abnimmt. In dieser Arbeit wurden sämtliche Oberflächenreaktionen mit diesem Modell berechnet. Wie das *Constant Capacitance* Modell geht auch das *Diffuse Layer* Modell (*Gouy-Chapman*) davon aus, daß alle sorbierenden Spezies in der gleichen Schicht sind und die Ladung diffus verteilt ist (Schindler & Stumm, 1987; Stumm et al., 1970). Zur Unterscheidung zwischen *inner-sphere* und *outer-sphere* Wechselwirkungen müßte ein Modell mit einer strukturierten Doppelschicht angenommen werden, in der sich die adsorbierenden Ionen in verschiedenen Schichten befinden (*Stern, Triple Layer Model* (Davis & Leckie, 1979)). Der Einfluß der einzelnen Modellansätze auf die Beschreibung und Modellierung der pH-abhängigen Adsorption von Metallionen an Mineralphasen ist in mehreren Übersichtsartikeln diskutiert (Dzombak & Morel, 1990; Goldberg, 1992).

Die Gleichgewichtskonstanten der Oberflächenreaktionen (3-5) und (3-6) lassen sich durch eine Modellrechnung mit dem Programm FITEQL (Westall, 1982) bestimmen. Es handelt sich dabei um ein Programm, mit welchem Komplexbildungskonstanten aus experimentellen Daten bestimmt werden können falls ein Modell vorgegeben wird. In Tabelle 3.7 sind die so berechneten Komplexbildungskonstanten für die Reaktionen (3-5) und (3-6) aufgelistet:

**Tabelle 3.7** Berechnete Konstanten für die Oberflächenreaktionen von  $\text{Na}^+$  und  $\text{Bu}_3\text{Sn}^+$  an amorphem  $\text{SiO}_2$ . (Constant Capacitance Model, Kapazität der Doppelschicht  $\kappa = 2 \text{ F/m}^2$ ,  $[\text{SiOH}]_{\text{tot}} = 6.88 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$  (Daten aus: (Gisler, 1981))

Reaktion	$\log_{10}K$	
$\equiv\text{SiOH} + \text{Na}^+ \rightleftharpoons (\equiv\text{SiO}^-)(\text{Na}^+) + \text{H}^+$	-5.07	(3-5)
$\equiv\text{SiOH} + \text{Bu}_3\text{Sn}^+ \rightleftharpoons (\equiv\text{SiO}^-)(\text{Bu}_3\text{Sn}^+) + \text{H}^+$	-2.03	(3-6)
$(\equiv\text{SiO}^-)(\text{Na}^+) + \text{Bu}_3\text{Sn}^+ \rightleftharpoons (\equiv\text{SiO}^-)(\text{Bu}_3\text{Sn}^+) + \text{Na}^+$	3.04	(3-7)

Reaktion 3-10 beschreibt den Kationenaustauschprozeß zwischen dem  $\text{Bu}_3\text{Sn}^+$ -Kation und  $\text{Na}^+$  an der  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche und die angegebene Stabilitätskonstante entspricht gemäß Gleichung (3.15) dem Selektivitätskoeffizienten  $K_{\text{Bu}_3\text{Sn}^+ \setminus \text{Na}^+} = 1.1 \cdot 10^3$ . Dieser Wert ist im Vergleich zu den an Tonmineralien bei  $\text{pH} = 4.0$  experimentell bestimmten Selektivitätskoeffizienten sehr hoch, was darauf hinweisen könnte, daß  $\text{Bu}_3\text{Sn}^+$  und  $\equiv\text{SiO}^-$  eine spezifische Wechselwirkung im Sinne eines 1:1 Oberflächenkomplexes eingehen, wie dies bei anderen Metallen und  $\text{SiO}_2$  beobachtet wird. Der Vergleich mit Oberflächenkomplexbildungskonstanten von Schwermetallkationen mit amorphem Siliziumoxid ist insofern schwierig, als diese Metalle zweifach geladen sind und einen binuklearen Komplex bezüglich der  $\equiv\text{SiO}^-$ -Gruppen eingehen können. Der Wert von  $\log_{10}K_{\text{Bu}_3\text{Sn}^+ \setminus \text{H}^+}$  (-2.03) liegt zwischen den  $\log_{10}K_1^{\text{int}}$ -Werten verschiedener Schwermetalle, die in dem großen Bereich zwischen -6.09 ( $\text{Cd}^{2+}$ ) und -0.81 ( $\text{Fe}^{3+}$ ) liegen (Schindler et al., 1976). Spektroskopische Untersuchungen der Wechselwirkung von  $\text{Bu}_3\text{Sn}$  mit Siliziumoxid mittels FTIR-Spektroskopie (Ballivet-Tkatchenko et al., 1993) und  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektroskopie (Nédez et al., 1993) unterstützen die Hypothese einer spezifischen Wechselwirkung.

Ein ähnliches pH-abhängiges Sorptionsverhalten wurde für 1-Aminonaphtalin und Chinolin an amorphem Siliziumoxid beobachtet (Zachara et al., 1990a). Der Punkt maximaler Sorption lag für diese beiden Stickstoff-Basen jeweils im Bereich des  $\text{pK}_a$ -Werts der jeweiligen N-Base. Für die Sorption von Chinolin an Bodenmaterial wurde eine ähnliche Tendenz festgestellt (Zachara et al., 1986). Die Autoren haben die pH-Abhängigkeit der Sorption damit erklärt, daß das N-(1-Naphtyl)-ammoniumkation die dominante Rolle bei der Sorption spielt. Unter der Annahme einer spezifischen Wechselwirkung zwischen den N-Basen und den Oberflächengruppen  $\equiv\text{SO}-\text{H}$  Gruppen

konnte die Sorption von 1-Aminonaphtalin und von Chinolin an dem untersuchten  $\text{SiO}_2$  erfolgreich modelliert werden. Die Komplexbildungskonstante für die Reaktion (3-7),  $\log_{10}K_{\text{Bu}_3\text{Sn},\text{Si}} = -2.03$ , liegt zwei Größenordnungen über denjenigen der gleichen Reaktion des N-(1-Naphtyl)-ammoniumkations ( $\log_{10}K = -4.62$ ) und des Chinoliniumkations ( $\log_{10}K = -4.04$ ) (Zachara et al., 1990a). Diese Tatsache stärkt die Hypothese einer spezifischen Wechselwirkung zwischen den  $\text{Bu}_3\text{Sn}^+$ -Kationen und den  $\equiv\text{SiO}^-$ -Gruppen.

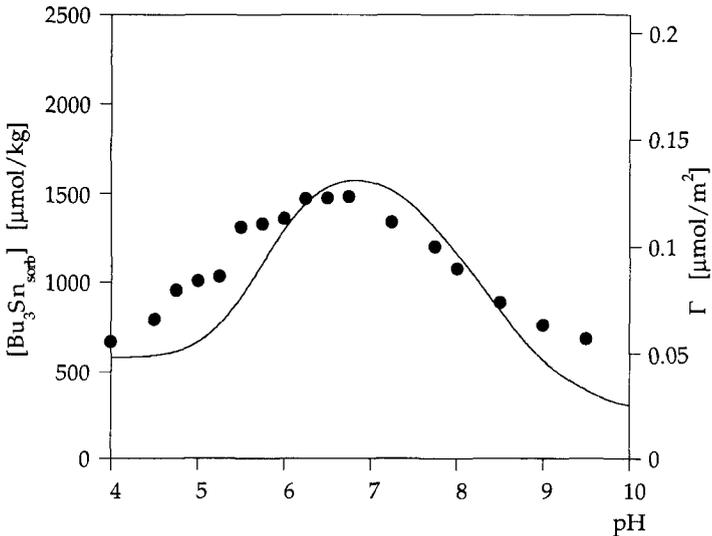
Die Stabilitätskonstante für die Reaktion zwischen  $\equiv\text{SiO}^-$  und  $\text{Na}^+$  (3-6) liegt höher als diejenige, die für diese Reaktion mit einer Modellierung unter Verwendung des *Tripple-Layer-Models* (TLM) ermittelt wurde ( $\log_{10}K_{\text{Na}^+\text{H}} = -7.0$ ) (Goldberg, 1992; Riese, 1982). In der vorliegenden Arbeit wurde das *Constant Capacitance* Modell verwendet, bei dem die Doppelschicht keine Struktur aufweist. Beim TLM-Modell wird eine strukturierte Doppelschicht angenommen, und die Sorption von  $\text{Na}^+$  findet in einer anderen Schicht statt als diejenige der Protonen, was zu anderen Resultaten führt.

### 3.5.2 Sorptionsexperimente mit Aluminium(hydr)oxiden

Zum besseren Verständnis der Sorptionsprozesse von  $\text{R}_3\text{Sn}$  an den untersuchten Tonmineralien bei höherem pH wurden Sorptionsexperimente mit  $\text{Bu}_3\text{Sn}$  an Gibbsit und  $\delta$ -Aluminiumoxid bei  $\text{pH} = 8.0$  durchgeführt.  $\text{Bu}_3\text{Sn}$  hat nur eine geringe Affinität zu den beiden untersuchten Aluminium(hydr)oxiden ( $K_d < 5 \text{ L/kg}$ ), was darauf zurückgeführt werden kann, daß beide Mineralien höhere  $\text{p}K_{\text{a}2}^{\text{int}}$ -Werte (Gibbsit: 8.0,  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ : 10.0) haben. Sie weisen also erst im höheren pH-Bereich eine negative Oberflächenladung auf und können folglich die  $\text{Bu}_3\text{Sn}^+$ -Kationen nicht komplexieren. Der verwendete Gibbsit hat weiterhin eine sehr geringe spezifische Oberfläche. Eine Abschätzung mit Hilfe von Gleichung (3.24) (Kapitel 3.6.2) zeigt, daß größere  $K_d$ -Werte ( $K_d > 5 \text{ L/kg}$ ) für die beiden Aluminium(hydr)oxide nur dann erreicht werden, wenn die Komplexbildungskonstanten der postulierten Oberflächenkomplexierung ( $K_{\text{Bu}_3\text{Sn},\equiv\text{AlOH}}$ ) wesentlich größer sind, als bei den anderen untersuchten Mineralien.

### 3.5.3 pH-Abhängigkeit der Sorption an Na-Kaolinit

Die pH-Abhängigkeit der Sorption von  $R_3Sn$ -Verbindungen an homoionischem Kaolinit wurde am Beispiel von  $Bu_3Sn$  und Na-Kaolinit untersucht und ist in Abbildung 3.14 dargestellt:

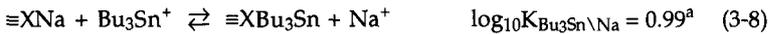


**Abbildung 3.14** pH-Abhängigkeit (pH-edge) der Sorption von  $Bu_3Sn$  an Na-Kaolinit. ( $I = 10 \text{ mM NaClO}_4$ ,  $10 \text{ g/L Na-Kaolinit}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $[Bu_3Sn]_{tot} = 25 \text{ } \mu\text{mol/L}$ . Die ausgezogene Linie beschreibt das mit FITEQL (Westall, 1982) berechnete Modell (siehe Text).  $\Gamma$  ist bezogen auf die gesamte BET Oberfläche.

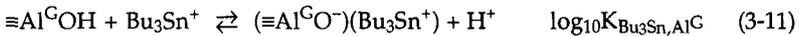
Die Sorption von  $Bu_3Sn$  zeigt bei Na-Kaolinit einen ähnlichen pH-Verlauf wie bei dem amorphen Aerosil 90. Analog zum Siliziumoxid wurde auch bei Kaolinit ein Modell verwendet, um die Daten damit plausibel und verständlich zu machen. Dabei wurden ähnliche Überlegungen angestellt wie beispielsweise bei der Modellierung der Adsorption von Schwermetallen (Liechti, 1982; Schindler et al., 1987) respektive von Borat (Singh & Mattigod, 1992) an Kaolinit. Neben der Oberflächenkomplexierung der  $Bu_3Sn^+$ -Kationen durch die einzelnen  $\equiv AlO^-$ -Gruppen (basale Gibbsflächen und Kanten) wird zusätzlich der Kationenaustausch mit  $Na^+$  an den permanent negativ geladenen

Oberflächengruppen ( $\equiv X$ ) der Siloxanflächen berücksichtigt. Die Oberflächenchemie des verwendeten China Clay Supreme Kaolinitis ist bereits eingehend untersucht worden, weswegen die Protolysekonstanten für die einzelnen Oberflächenreaktionen zur Verfügung standen (Wieland, 1988). Nachfolgend sind sämtliche Reaktionen aufgeführt, die bei der Modellierung berücksichtigt wurden:

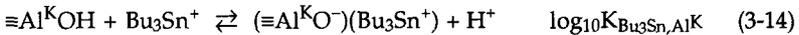
Kationenaustausch mit  $\text{Na}^+$  an den basalen Siloxanflächen:



Reaktionen an den basalen Gibbsitflächen ( $\equiv \text{Al}^{\text{G}}\text{OH}$ ):



Reaktionen an den Kanten ( $\equiv \text{Al}^{\text{K}}\text{OH}$ ):



Hydrolyse des  $\text{Bu}_3\text{Sn}^+$ -Kations:



a: diese Arbeit: Anhang A.2; b: (Wieland, 1988); c: diese Arbeit (Kapitel 2)

Für die Reaktionen an den  $\equiv \text{AlOH}$ -Gruppen wurde der Einfluß des  $\text{Na}^+$ -Kations nicht mehr berücksichtigt, da Messungen gezeigt haben, daß die Protolyse von Kaolinit über  $\text{pH} \geq 6.0$  nicht mehr von der Ionenstärke beeinflusst wird (Liechti, 1982).

Die Stabilitätskonstanten für die Oberflächenreaktionen (3-11) und (3-14) können mit einer Modellrechnung mit dem Programm FITEQL (Westall, 1982) bestimmt werden (Tabelle 3.8).

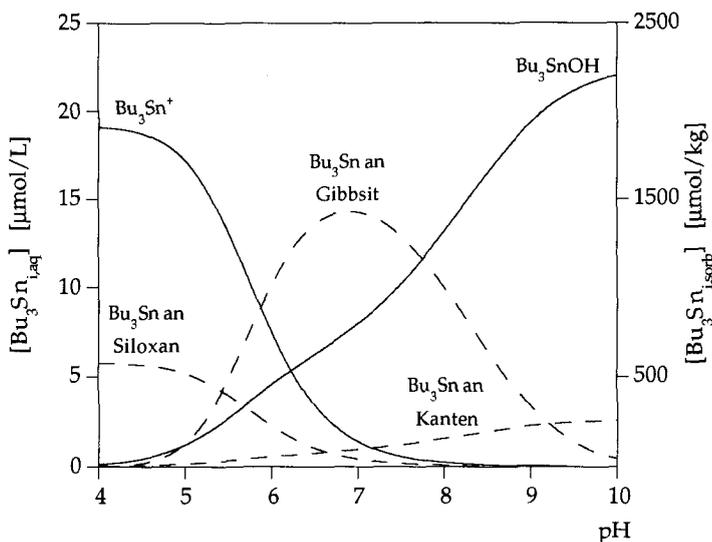
Das Modell beschreibt den ungefähren Verlauf der pH-Abhängigkeit recht gut. Das Sorptionsmaximum liegt in der Modellrechnung eine halbe pH-Einheit höher als die experimentellen Werte und im höheren pH-Bereich unterschätzt das Modell die experimentell gemessene Adsorption. Diese Diskrepanz kann eventuell auf eine

Beteiligung des neutralen  $\text{Bu}_3\text{SnOH}$  an der Sorption zurückzuführen sein, ein Prozeß, der im Modell nicht berücksichtigt wurde.

**Tabelle 3.8** Konstanten für die Oberflächenreaktionen von  $\text{Bu}_3\text{Sn}^+$  an Na-Kaolinit. (Constant Capacitance Model, Kapazität der Doppelschichten:  $\kappa = \text{je } 2 \text{ F/m}^2$ ,  $[\text{Al}^{\text{I}}\text{OH}]_{\text{tot}} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$  und  $[\text{Al}^{\text{K}}\text{OH}]_{\text{tot}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ , Daten aus: (Wieland, 1988)).

Reaktion	$\log_{10}K$	
Gibbsit:		
$\equiv\text{Al}^{\text{G}}\text{OH} + \text{Bu}_3\text{Sn}^+ \rightleftharpoons (\equiv\text{Al}^{\text{G}}\text{O}^-)(\text{Bu}_3\text{Sn}^+) + \text{H}^+$	-3.07	(3-11)
Kanten:		
$\equiv\text{Al}^{\text{K}}\text{OH} + \text{Bu}_3\text{Sn}^+ \rightleftharpoons (\equiv\text{Al}^{\text{K}}\text{O}^-)(\text{Bu}_3\text{Sn}^+) + \text{H}^+$	-0.55	(3-14)

Zur Veranschaulichung der an der Sorption beteiligten  $\text{Bu}_3\text{Sn}$ -Spezies ist in Abbildung 3.15 deren pH-abhängige Spezierung aufgezeigt.



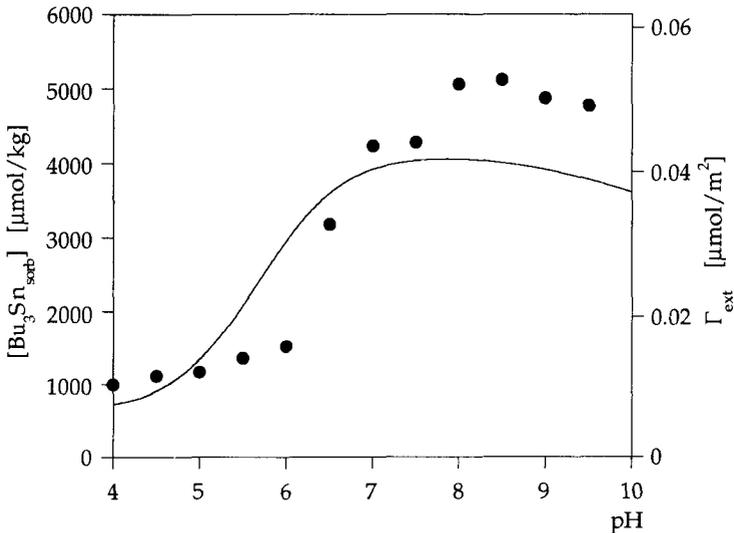
**Abbildung 3.15** Berechnete Spezierung von  $\text{Bu}_3\text{Sn}$  in einer Na-Kaolinit Suspension (10 g/L,  $[\text{Bu}_3\text{Sn}]_{\text{tot}} = 25 \mu\text{M}$ ,  $I = 10 \text{ mM NaClO}_4$ ). Die gelösten Spezies sind mit ausgezogenen Linien dargestellt (Y1-Achse), die gestrichelten Linien stellen die sorbierten Spezies dar (Y2-Achse).

Aus Abbildung 3.15 geht hervor, daß der Kationenaustausch mit Natrium an den Siloxanflächen nur im unteren pH-Bereich eine Rolle für den Sorptionsprozeß spielt. Die basalen Gibbsitflächen scheinen über einen weiten pH-Bereich die dominante reaktive Oberflächenspezies für die Sorption des  $\text{Bu}_3\text{Sn}^+$ -Kations an Kaolinit zu sein. Diese Tatsache kann damit erklärt werden, daß die  $\equiv\text{AlO-H}$ -Gruppen in diesem Bereich deprotoniert vorliegen ( $\text{pK}_{\text{a},2}^{\text{int}} = 7.04$ ). Die Kantenflächen spielen erst ab pH 9 eine gewisse Rolle, ihr  $\text{pK}_{\text{a},2}^{\text{int}}$  liegt fast zwei Größenordnungen über demjenigen von den Gibbsit  $\equiv\text{AlO-H}$ -Gruppen.

Stabilitätskonstanten für die Oberflächenkomplexbildung von Schwermetallkationen an Kaolinit liegen in ähnlichen Größenordnungen wie diejenigen, die für das  $\text{Bu}_3\text{Sn}^+$ -Kation in der vorliegenden Arbeit bestimmt wurden (Schindler et al., 1987).

### 3.5.4 pH-Abhängigkeit der Sorption an Na-Montmorillonit

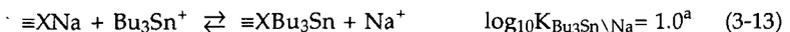
Der Einfluß des pH-Werts wurde am Beispiel der Sorption von  $\text{Bu}_3\text{Sn}$  an Na-Montmorillonit untersucht und ist in Abbildung 3.16 dargestellt:



**Abbildung 3.16** pH-Abhängigkeit (pH-edge) der Sorption von  $\text{Bu}_3\text{Sn}$  an Na-Montmorillonit. ( $I = 10 \text{ mM NaClO}_4$ ,  $10 \text{ g/L Na-Montmorillonit}$ ),  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $[\text{Bu}_3\text{Sn}]_{\text{tot}} = 75 \text{ } \mu\text{mol/L}$ . Die ausgezogene Linie beschreibt das mit FITEQL (Westall, 1982) berechnete Modell (siehe Text).  $\Gamma$  ist bezogen auf die gesamte BET Oberfläche.

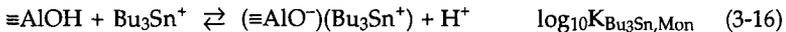
In Analogie zu Aerosil 90 und Na-Kaolinit kann die Adsorption von  $\text{Bu}_3\text{Sn}$  an Na-Montmorillonit mit folgendem Gleichungssystem beschrieben werden:

Ionenaustausch an den permanent negativ geladenen Oberflächen:

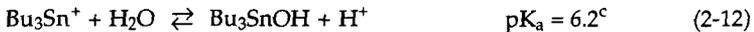


Reaktionen an den Kanten ( $\equiv\text{AlOH}$ ):





Hydrolyse des  $\text{Bu}_3\text{Sn}^+$ -Kations:



a: diese Arbeit (Anhang A.2); b: Daten für SWy-1 Montmorillonit (Lothenbach, 1994); c: diese Arbeit: Kapitel 2

Dabei kann analog analog zu Aerosil und Kaolinit von einer Oberflächenkomplexierung der  $\text{Bu}_3\text{Sn}^+$ -Kationen durch die deprotonierten  $\equiv\text{AlOH}$ -Gruppen der Kantenflächen von Montmorillonit ausgegangen werden. Da für den untersuchten SAz-1 Montmorillonit keine Daten über die Speziierung der Oberfläche zur Verfügung standen, wurden für die Modellrechnungen mit FITEQL Konstanten für einen gut untersuchten SWy-1 Montmorillonit übernommen. Die Anzahl reaktiver  $\equiv\text{AlOH}$ -Gruppen beträgt für SWy-1 Na-Montmorillonit  $[\equiv\text{AlOH}]_{\text{tot}} = 5.34 \cdot 10^{-6} \text{ mol/g}$  und die Kapazität der Helmholtzschicht  $\kappa = 1.8 \text{ F/m}^2$ . Diese Werte wurden am Institut für terrestrische Ökologie der ETH Zürich bestimmt und freundlicherweise zur Verfügung gestellt (Lothenbach, 1994). Durch Modellrechnung mit FITEQL (Westall, 1982) wurde folgende Stabilitätskonstante für Reaktion (3-16) bestimmt:

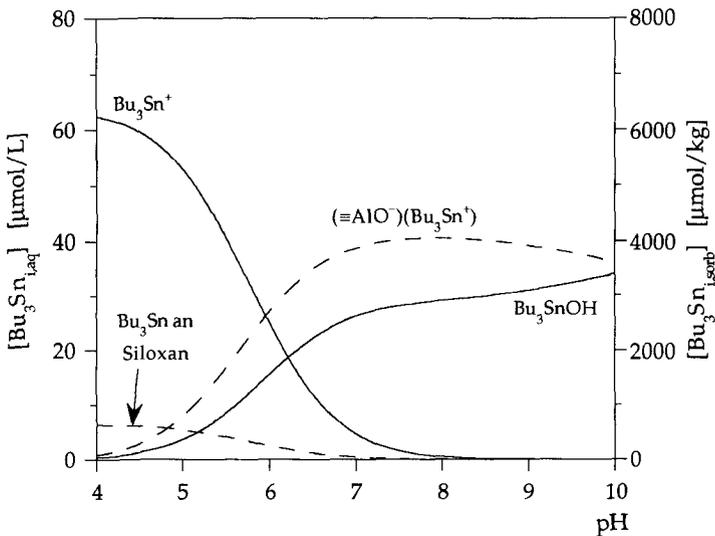
$$\log_{10}K_{\text{Bu}_3\text{Sn},\text{Mon}} = -1.8$$

Diese Konstante liegt zwischen denjenigen von  $\text{Bu}_3\text{Sn}^+$  mit den Gibbsit- und der Kanten  $\equiv\text{AlOH}$ -Gruppen von Kaolinit.

Die Modellierung erlaubt es, den Verlauf der pH-edge grob abzuschätzen. Das Sorptionsmaximum liegt bei Montmorillonit etwa eine pH-Einheit über demjenigen von Kaolinit, was auf den höheren Wert der Protolysekonstante ( $\text{pK}_{a,2}^{\text{int}} = 9.4$ ) im Vergleich zu derjenigen von Kaolinit ( $\text{pK}_{a,2}^{\text{int}} = 7.04$  resp. 8.70) zurückgeführt werden kann. Im oberen pH-Bereich ( $\text{pH} > 7$ ) unterschätzt das Modell das Ausmaß der Sorption um ungefähr 20%. Das mag einerseits auf die Tatsache zurückzuführen sein, daß im hohen pH-Bereich das im Modell nicht sorbierende Hydroxid eine Rolle spielt oder ein anderer Prozeß stattfindet, der nicht berücksichtigt wurde. Andererseits kann die

schlechtere Anpassung auf die ungenauere Kenntnis der Montmorillonitoberfläche zurückgeführt werden. Die totale Anzahl der zur Verfügung stehenden  $\equiv\text{AlOH}$ -Gruppen ( $[\equiv\text{AlOH}]_{\text{tot}}$ ) liegt nur knapp über der erreichten  $[\text{Bu}_3\text{Sn}_{\text{sorb}}]$ -Konzentration. Die  $[\equiv\text{AlOH}]_{\text{tot}}$ -Konzentration von SAz-1-Montmorillonit müßte zur genauen Modellierung mittels pH-Titrationen ermittelt werden.

Zur Veranschaulichung der relevanten Sorptionsprozesse ist in Abbildung 3.17 die Spezierung von  $\text{Bu}_3\text{Sn}$  in einer Na-Montmorillonit Suspension angegeben:



**Abbildung 3.17** Spezierung von  $\text{Bu}_3\text{Sn}$  in einer Na-Montmorillonit Suspension (10 g/L,  $[\text{Bu}_3\text{Sn}]_{\text{tot}} = 75 \mu\text{M}$ ,  $I = 10 \text{ mM NaClO}_4$ ). Die gelösten Spezies sind mit ausgezogenen Linien dargestellt (Y-Achse), die gestrichelten Linien stellen die sorbierten Spezies dar (Y2-Achse).

Bei Montmorillonit spielen die permanent negativ geladenen Siloxanflächen eine noch unbedeutendere Rolle für den Sorptionsprozeß als bei Kaolinit. Ab  $\text{pH} > 5$  wird der Sorptionsprozeß durch die Wechselwirkung der  $\equiv\text{AlOH}$ -Gruppen mit den  $\text{Bu}_3\text{Sn}^+$ -Kationen kontrolliert.

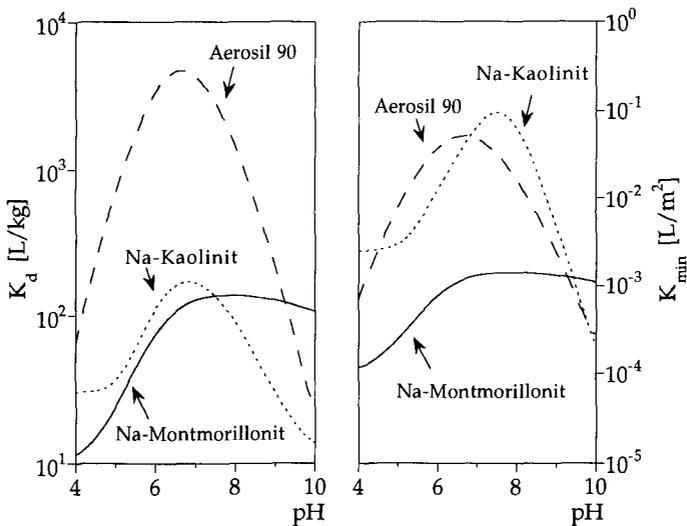
Die Sorptionsexperimente mit Kaolinit und Montmorillonit haben gezeigt, daß die Sorption an den Tonmineralien als Wechselwirkung zwischen den  $\text{Bu}_3\text{Sn}^+$ -Kationen und negativ geladenen Oberflächen-

stellen beschrieben werden kann. Dabei stehen einerseits die Oberflächenplätze zur Verfügung, die wegen isomorphen Ersatzes eine permanente negative Ladung tragen und an denen ein Kationenaustauschprozeß stattfindet. Bei pH-Werten, wie sie in natürlichen Gewässern auftreten, spielt aber vor allem die Oberflächenkomplexierung der  $\text{Bu}_3\text{Sn}^+$ -Kationen durch deprotonierte  $\equiv\text{SOH}$ -Gruppen (S: surface, Oberfläche) die dominante Rolle. Die pH-Abhängigkeit der Sorption von  $\text{Bu}_3\text{Sn}$  an K-Illit zeigt den gleichen Trend wie bei Kaolinit und Montmorillonit.

## 3.6 Umweltrelevanz der Ergebnisse

### 3.6.1 Berechnung von $K_d$ - und $K_{min}$ -Werten

Zur Abschätzung der Verteilung von  $Bu_3Sn$  in wässrigen Tonmineralsuspensionen können mittels der angegebenen Modelle für jeden pH-Wert  $K_d$ - resp.  $K_{min}$ -Werte berechnet werden. Diese ergeben sich aus dem Verhältnis aller sorbierten  $Bu_3Sn$ -Spezies zu der Summe der gelösten Spezies. Abbildung 3.18 zeigt die pH-Abhängigkeit der  $K_d$ -Werte der Sorption von  $Bu_3Sn$  an Aerosil, Na-Kaolinit und Na-Montmorillonit.



**Abbildung 3.18** Berechnete  $K_d$ - und  $K_{min}$ -Werte für die Sorption von  $Bu_3Sn$  an Aerosil, Na-Kaolinit und Na-Montmorillonit in Abhängigkeit des pH-Werts der Suspension. Die Werte gelten für eine Ionenstärke von  $[NaClO_4] = 10$  mM und  $T = 20$  °C. Die  $K_{min}$ -Werte sind auf die BET Oberfläche bezogen.

$Bu_3Sn$  hat ungefähr die gleiche Affinität, sich an die Oberfläche des synthetischen Aerosils als an diejenige von Kaolinit anzulagern. Bei Montmorillonit liegen die berechneten  $K_{min}$ -Werte zwei Größenordnungen unter denjenigen von Kaolinit und Aerosil. Das kann einer-

seits darauf zurückgeführt werden, daß nur die äußere Oberfläche für die Sorption zur Verfügung steht. Andererseits sind weniger Oberflächengruppen ( $\equiv\text{AlO-H}$ ) vorhanden. Falls also eine genügend hohe Anzahl von gut zugänglichen, deprotonierten oberflächenständigen  $\equiv\text{SO-H}$ -Gruppen zur Verfügung stehen, können natürliche Mineralien im pH-Bereich zwischen  $6 < \text{pH} < 8$  die Verteilung von Trialkylzinnverbindungen in natürlichen Gewässern wesentlich beeinflussen. Anhand des folgenden Fallbeispiels soll dies veranschaulicht werden.

### 3.6.2 Ein Fallbeispiel

Am Beispiel eines Sees ( $\text{pH} = 8.0$ ) soll die Verteilung von  $\text{Bu}_3\text{Sn}$  zwischen der Wasserphase und sedimentierenden Partikeln abgeschätzt werden. Die Sorption von  $\text{R}_3\text{Sn}$  an sedimentierende Partikel wird durch deren Gehalt an partikulärer organischer Substanz ( $f_{oc}$ ) und an Mineralien mit deprotonierten  $\equiv\text{SO-H}$  Gruppen ( $f_{min}$ ) bestimmt. Die sedimentierenden Partikel können folglich als ein System zweier Phasen mit unterschiedlichen Sorptionseigenschaften beschrieben werden und der  $K_d$ -Wert ist folgendermaßen definiert:

$$K_d = f_{oc} \cdot K_{d,oc} + f_{min} \cdot K_{d,min} \quad (3.19)$$

Die Verteilung zwischen der partikulären organischen Substanz und Wasser wird durch  $K_{d,oc}$  beschrieben. Für verschiedene Klassen hydrophober, organischer Verbindungen wurden lineare freie Energiebeziehungen zwischen der Hydrophobie der Substanz ( $K_{ow}$ ) und deren Verteilung in partikuläres organisches Material aufgestellt und es wurde folgende allgemeine Beziehung gefunden:

$$\log_{10}K_{d,oc} = 0.82 \cdot \log_{10}K_{ow} - 0.16 \quad (R^2 = 0.93) \quad (3.20)$$

Zur Aufstellung dieser Beziehung wurden nur apolare organische Verbindungen berücksichtigt (Schwarzenbach et al., 1993). Unter der Annahme, die Verteilung von  $\text{Bu}_3\text{Sn}$  in partikuläres organisches Material würde nur durch unspezifische hydrophobe Wechselwirkungen bestimmt, kann folgende Näherung gemacht werden ( $\text{pH} = 8.0$ ,  $\log_{10}D_{ow} = 4.1$ ):  $\log_{10}K_{d,oc} = 3.2$ . Aufgrund funktioneller Gruppen weist natürliches organisches Material eine relativ hohe Kationenaustausch-

kapazität auf. Die Wechselwirkung der  $\text{Bu}_3\text{Sn}^+$ -Kationen mit funktionellen Gruppen des organischen Materials wird in der Folge vernachlässigt.

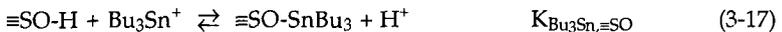
Bei  $\text{pH} = 8.0$  wird die Sorption von  $\text{Bu}_3\text{Sn}$  an Mineralphasen durch das Vorhandensein deprotonierter  $\equiv\text{SO}-\text{H}$  Gruppen bestimmt. Folglich sind sämtliche Mineralphasen, die bei  $\text{pH} = 8.0$  deprotoniert vorliegen für die Sorption von Bedeutung. Neben den Aluminosilikaten müßten also zusätzlich Manganoxide berücksichtigt werden, die allerdings nur einen geringen Anteil an den Partikeln ausmachen. Ihr Beitrag wurde trotz ihrer relativ großen spezifischen Oberfläche vernachlässigt. Die Verteilung von  $\text{Bu}_3\text{Sn}$  zwischen den Mineralphasen der Partikel und Wasser ( $K_{d,\text{min}}$ ) ist wie folgt definiert:

$$K_{d,\text{min}} = \frac{[\text{Bu}_3\text{Sn}_{\text{sorb}}]}{[\text{Bu}_3\text{Sn}_{\text{aq}}]} \quad (3.21)$$

Unter der Annahme, nur die  $\equiv\text{SO}-\text{H}$  Gruppen seien relevant läßt sich Gleichung (3.21) leicht umformulieren:

$$K_{d,\text{min}} = \frac{\{\equiv\text{SO}-\text{SnBu}_3\}}{[\text{Bu}_3\text{Sn}_{\text{aq}}^+] + [\text{Bu}_3\text{SnOH}_{\text{aq}}]} \quad (3.22)$$

Dabei stellt  $\{\equiv\text{SO}-\text{SnBu}_3\}$  die massenbezogene Konzentration (mol/kg) des an den  $\equiv\text{SO}-\text{H}$  Gruppen adsorbierten  $\text{Bu}_3\text{Sn}$  dar. Diese ergibt sich aus dem Massenwirkungsgesetz (3.22) für die Reaktion (3-17):



und: 
$$K_{\text{Bu}_3\text{Sn},\equiv\text{SO}} = \frac{\{\equiv\text{SO}-\text{SnBu}_3\} \cdot [\text{H}^+]}{\{\equiv\text{SO}-\text{H}\} \cdot [\text{Bu}_3\text{Sn}_{\text{aq}}^+]} \quad (3.23)$$

unter Berücksichtigung des Protolysegleichgewichtes des  $\text{Bu}_3\text{Sn}^+$ -Kations ( $\text{p}K_a$ ) ergibt sich  $K_{d,\text{min}}$  zu:

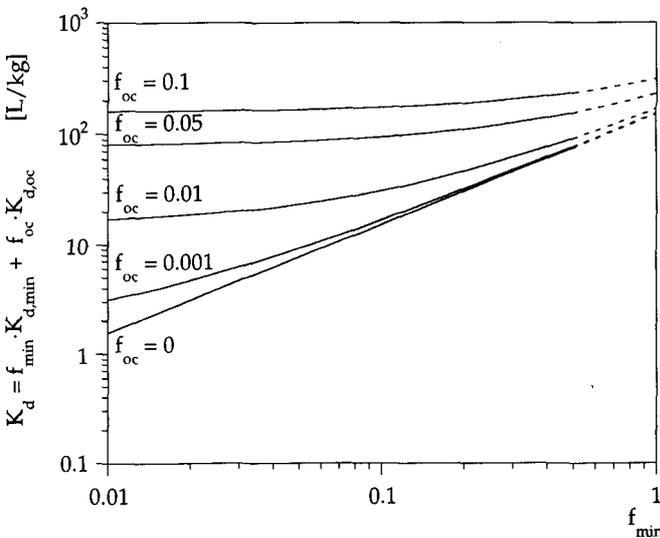
$$K_{d,\text{min}} = \frac{K_{\text{Bu}_3\text{Sn},\equiv\text{SO}} \cdot \{\equiv\text{SO}-\text{H}\}}{[\text{H}^+] \cdot (1 + 10^{\text{pH}-\text{p}K_a})} \quad (3.24)$$

oder:

$$K_{d,\min} = f_{\text{Bu}_3\text{Sn}^+} \cdot \frac{K_{\text{Bu}_3\text{Sn},\text{=SO}} \cdot \{\text{=SO-H}\}}{[\text{H}^+]} \quad (3.25)$$

Dabei ist  $\{\text{=SO-H}\}$  die (unbekannte) Konzentration an reaktiven  $\text{=SO-H}$  Gruppen. Unter der Annahme einer spezifischen Oberfläche der sedimentierenden Mineralien von  $20 \text{ m}^2/\text{g}$  (Sigg, 1994) und  $\Gamma_{\text{=SO-H}} = 0.5 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$  (Wieland, 1988), ergibt sich  $\{\text{=SO-H}\} = 10 \text{ mmol}/\text{kg}$ . Wird  $K_{\text{Bu}_3\text{Sn},\text{=SO}} = 10^{-2}$  gesetzt, ergibt sich  $K_{d,\min} = 150 \text{ L}/\text{kg}$ .

Zur Abschätzung der relativen Bedeutung mineralischer Phasen bei der Sorption von  $\text{Bu}_3\text{Sn}$  an sedimentierende Partikel ist in Abbildung 3.19 der totale  $K_d$ -Wert als Funktion des Gehaltes an Mineralphasen bei verschiedenen Gehalten an partikulärem organischen Kohlenstoff aufgetragen.



**Abbildung 3.19** Relative Bedeutung von Mineralien und partikulärem organischen Kohlenstoff für die Sorption von  $\text{Bu}_3\text{Sn}$  an sedimentierenden Partikeln

Aus Abbildung 3.19 geht eindeutig hervor, daß der Beitrag der Mineralphasen zur Sorption von  $\text{Bu}_3\text{Sn}$  mit zunehmendem Gehalt an partikulärem organischen Kohlenstoff immer unbedeutender wird. Falls  $f_{\text{oc}} < 5 \%$  ist der Beitrag von  $f_{\text{min}}K_{d,\min}$  zu  $K_d$  in einer ähnlichen

Größenordnung als derjenige von  $f_{oc}K_{d,oc}$ , bei höheren Gehalten an organischem Kohlenstoff ist dieser Beitrag irrelevant. Für  $f_{min} = 10 \cdot f_{oc}$  gilt:  $f_{min} \cdot K_{d,min} = f_{oc} \cdot K_{d,oc}$  und die Mineralien liefern den gleichen Beitrag zu  $K_d$  als das partikuläre organische Material.

Bei dieser Abschätzung wurden einige Annahmen gemacht, die einer experimentellen Überprüfung bedürften. Es wurde angenommen, daß die im Labor bestimmten Stabilitätskonstanten des  $(\equiv SO^-)(SnBu_3^+)$ -Komplexes ohne weiteres auf das Feldsystem übertragen werden können. Diese Werte wurden bei einer Ionenstärke von 10 mM  $NaClO_4$  gemessen. Im See sind neben Natrium und Calcium noch andere Alkali- Erdalkali- und Schwermetalle vorhanden, es herrscht Konkurrenz um die Sorptionsplätze an den  $\equiv SO-H$ -Gruppen und zur genauen Abschätzung von  $K_{d,min}$  müßten sämtliche Metalle, die mit den  $\equiv SO-H$ -Gruppen Oberflächenkomplexe bilden berücksichtigt werden. Weiterhin ist es schwierig die Konzentration reaktiver  $\equiv SO-H$ -Gruppen zu bestimmen.

Weiterhin wurde die grobe Vereinfachung gemacht,  $Bu_3Sn$  wäre nur durch unspezifische hydrophobe Wechselwirkungen an das partikuläre organische Material gebunden. POC weist allerdings viele funktionelle Gruppen auf, die eine spezifische Wechselwirkung mit  $Bu_3Sn$  eingehen können. Die berechneten  $K_{d,oc}$ -Werte unterschätzen folglich den Beitrag des partikulären organischen Materials bei der Sorption an sedimentierende Partikel.

In einem natürlichen Gewässer müßte zusätzlich der Beitrag von gelöstem organischem Material (DOC) berücksichtigt werden, das  $Bu_3Sn$  in ähnlicher Weise wie das partikuläre organische Material komplexieren kann. Dementsprechend würde sich die Spezierung in der Wasserphase ändern, was sich folglich auf die Sorption ausübt. Häufig ist organisches Material an mineralischen Partikeln sorbiert, so daß diese Partikel auch eine Rolle bezüglich der Spezierung spielen können. Durch die Einführung einer neuen Phase, des gelösten organischen Materials, könnte diesen Wechselwirkungen im betrachteten Modell Rechnung getragen werden (Schwarzenbach et al., 1993).

Dieses Fallbeispiel zeigt, daß die Sorption von Trialkylzinnverbindungen an sedimentierende Partikel nicht vollständig durch eine hydrophobe Verteilung in das organische Material beschrieben werden kann, wie das in den meisten Arbeiten getan wurde.

### 3.6.3 Schlußfolgerungen

Die Resultate der Sorptionsexperimente an natürlichen Mineralien lieferten eine Vielzahl von Hinweisen, daß die Sorption von Trialkylzinnverbindungen als Wechselwirkung zwischen den  $R_3Sn^+$ -Kationen und negativ geladenen Oberflächenplätzen interpretiert werden kann. Dabei kommen generell zwei unterschiedliche Typen von Sorptionsplätzen in Frage:

- Sorptionsplätze die infolge isomorphen Ersatzes eine strukturell bedingte permanente negative Ladung aufweisen, die durch (austauschbare) Kationen kompensiert wird. An diesen Sorptionsplätzen kann ein Kationenaustausch zwischen den Trialkylzinnkationen und sorbierten Kationen stattfinden. Die Selektivitätsreihenfolge entspricht der lyotropen Reihe. Dieser Kationenaustausch kann als unspezifische elektrostatische Wechselwirkung verstanden werden.
- Oberflächenständige  $\equiv SO-H$ -Gruppen, die spezifische Wechselwirkungen mit den Trialkylzinnkationen eingehen können. Diese Wechselwirkungen lassen sich mit dem Modell der Oberflächenkomplexbildung zwischen den  $R_3Sn^+$ -Kationen und den deprotonierten  $\equiv SO^-$ -Gruppen beschreiben. Sie sind ab  $pH > 5$  die dominanten Sorptionsplätze für die Sorption von  $R_3Sn$  an Tonmineralien.

Leer - Vide - Empty

## 4

### Fazit

Mit der vorliegenden Arbeit wurde ein wichtiger Beitrag geleistet, die Speziierung und das Verteilungsverhalten von  $R_3Sn$ -Verbindungen in natürlichen Gewässern zu verstehen und qualitativ zu beschreiben. Mit Hilfe von Modellsystemen (Oktanol/Wasser, Mineraloxid/Wasser) wurden Grundlagen erarbeitet, die es erlauben, bestehende Daten besser zu interpretieren und verbesserte Voraussagen über das Verteilungsverhalten der  $R_3Sn$  in der Umwelt zu machen.

Die Hydrolyse des  $R_3Sn^+$ -Kations und seine Eigenschaften, Komplexe zu bilden ziehen sich als roter Faden durch diese Arbeit. Bei bekannter Wasserzusammensetzung läßt sich ein Oktanol/Wasser-Verteilungsverhältnis aus der Speziierung von  $R_3Sn$  berechnen. Weiterhin kann die Sorption an Mineraloberflächen als Wechselwirkung zwischen den  $R_3Sn^+$ -Kationen und negativ geladenen Oberflächengruppen verstanden werden. Zur quantitativen Beschreibung des Umweltverhaltens der  $R_3Sn$ -Verbindungen sind zusätzlich Kenntnisse über deren Verteilung in gelöstes und/oder partikuläres organisches Material nötig. Aufgrund möglicher spezifischer Wechselwirkungen zwischen den  $R_3Sn^+$ -Kationen und funktionellen Gruppen des organischen Materials wäre denkbar, daß diese Verteilung nicht ausschließlich durch unspezifische hydrophobe Wechselwirkungen beschrieben werden kann. Die zugrundeliegenden Mechanismen sollen in einer Folgearbeit eingehender untersucht werden.

Es ist erstaunlich, daß trotz der Vielzahl an Publikationen über das Umweltverhalten, die Bioakkumulation, die Bioverfügbarkeit und die

Toxizität von Trialkylzinnverbindungen bis heute keine genauen Kenntnisse über deren Chemie in wässriger Lösung vorhanden sind. Dies ist umso mehr verwunderlich, als es sich bei den Organozinnverbindungen um ökotoxikologisch äußerst bedenkliche Substanzen handelt, die willentlich, z.B. durch ihren Einsatz in bioziden Unterwasseranstrichen, in die Umwelt eingetragen wurden.

Die Verbote, die mittlerweile in verschiedenen westlichen Ländern der nördlichen Hemisphäre für den Verkauf und/oder die Anwendung von organozinnhaltigen Antifoulingfarben erlassen wurden, werfen die Frage nach Alternativen auf. Die Wirkung von Ersatzstoffen wie z.B. 2-tert-Butylamino-4-cyclopropylamino-6-methylthio-1,3,5-triazin, beruht ebenfalls auf den bioziden Eigenschaften der gelösten Moleküle, und ähnliche unerwünschte Nebeneffekte sind deshalb nicht auszuschließen. Generell sollten Anstriche, wie Teflon, die aufgrund ihrer optimierten Oberflächenspannung die Boote glatter machen, deren Wirkung also auf physikalischen Eigenschaften beruht, bevorzugt werden.

Es bleibt zu wünschen, daß zukünftig Überlegungen bezüglich des Umweltverhaltens von Xenobiotika nicht erst dann angestellt werden, wenn diese Stoffe bereits ein Umweltproblem sind. Bereits bei der Entwicklung einer neuen Chemikalie muß deren Umweltverträglichkeit im Sinne eines nachhaltigen Umweltschutzes berücksichtigt werden. In diesem Zusammenhang stellt diese Arbeit auch einen generellen Beitrag zur Verbesserung der grundlegenden Kenntnisse über das Verteilungsverhalten von organischen Verbindungen dar.

## Literaturliste

- Alzieu, C.; M. Heral; Y. Thibaud; M. J. Dardignac & M. Feuillet (1982), "Influence des peintures antisalissures à base d'organostanniques sur la calcification de la coquille de l'huître *Crassostrea gigas*", *Rev. Trav. Inst. Pêch. Marit.*, **45**, 101-116.
- Alzieu, C.; J. Sanjuan; J. P. Deltreil & M. Borel (1986), "Tin Contamination in Arcachon Bay, France: Effects on Oyster Shell Anomalies", *Mar. Pollut. Bull.*, **17**, 494-498.
- Appelo, C. A. J. & D. Postma (1993), *Geochemistry, Groundwater and Pollution*, A.A. Balkema, Rotterdam, NL.
- Aso, M. & G. Carpéni (1968), "Recherches sur le Point Isohydrique et les Equilibres Acido-Basiques de Condensation ou Association en Chimie. XXVII. Les Hydroxocomplexes des Sels Organostanniques (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SnCl et (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, en Solutions Aqueuses, à 25°C et à Différentes Forces Ioniques.", *Can. J. Chem.*, **46**, 1795-1802.
- Aue, W. A. & C. G. Flinn (1977), "A Photometric Tin Detector for Gas Chromatography", *J. Chromatogr.*, **142**, 145-154.
- Ballivet-Tkatchenko, D.; J. H. Z. dos Santos & M. Malisova (1993), "Reactions of Organostannanes with Silica,  $\gamma$ -Alumina, and Silica-Alumina", *Langmuir*, **9**, 3513-3517.
- Becker van Slooten, K. (1994) *Origine, Contamination et Comportement des Organoétains dans les Ecosystèmes Lacustres*, Diss. EPF Lausanne.
- Becker van Slooten, K. & J. Taradellas (1994), "Organotins in Swiss Lakes after their Ban: Assessment of Water, Sediment and Dreissena Polymorpha Contamination during Four Years", *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, submitted.
- Bijsterbosch, B. H. (1974), "Characterization of Silica Surfaces by Adsorption from Solution. Investigations into the Mechanism of Adsorption of Cationic Surfactants", *J. Colloid Interface Sci.*, **47**, 186-198.
- Blunden, S. J. (1983), "The Ultraviolet Degradation of the Methyltin Chlorides in Carbon Tetrachloride and Water", *J. Organomet. Chem.*, **248**, 149-160.
- Blunden, S. J. & A. Chapman (1986), "Organotin Compounds in the Environment", in: *Organometallic Compounds in the Environment, Principles and Reactions*, Ed. by Craig, P. J., Longman Group Ltd., Essex, UK, pp. 111-159.
- Blunden, S. J. & C. J. Evans (1990), "Organotin Compounds", in: *The Handbook of Environmental Chemistry*, Ed. by Hutzinger, O., Vol. 3 Part E: Anthropogenic Compounds, Springer, Berlin, Germany, pp. 1-44.
- Blunden, S. J. & R. Hill (1984), "A <sup>119</sup>Sn Mössbauer and <sup>119</sup>Sn-NMR Spectroscopic Study of Some Triorganotin Alkanesulfonates", *Inorg. Chim. Acta*, **87**, 83-85.
- Bock, R. (1981), "Triphenyltin Compounds and their Degradation Products", in: *Residue Reviews, Residues of Pesticides and Other Contaminants in the Total Environment*, Ed. by Gunther, F. A. & J. D. Gunther, Vol. 79, Springer, New-York, Heidelberg, Berlin, pp. 1-270.
- Bolt, G. H. (1957), "Determination of the Charge Density of Silica Sols", *J. Phys. Chem.*, **61**, 1166-1169.

- Bolt, G. H. (1967), "Cation-Exchange Equations Used in Soil Science - A Review", *Neth. J. Agric. Sci.*, **15**, 81-103.
- Bolt, G. H. & M. J. Frissel (1960), "The Preparation of Clay Suspensions with Specified Ionic Composition by Means of Exchange Resins", *Soil. Sci. Soc. Am. Proc.*, 172-177.
- Brimble, T. W. (1981), "The Developing Role of the Zwitterionic Buffer", *Kontakt*, **1/81**, 37-43.
- Britton, D. & J. D. Dunitz (1981), "Chemical Reaction Paths. 7.1 Pathways for  $S_N2$  and  $S_N3$  Substitution at Sn(IV)", *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2971-2979.
- Brown, J. M.; A. C. Chapman; R. Harper; D. J. Mowthorpe; A. G. Davies & P. J. Smith (1972), "The Characterization of Triorganotin Hydroxides and of Bis(triorganotin)-Oxides by Infrared and Mössbauer Spectroscopy", *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 338-341.
- Brownawell, B. J.; H. Chen; J. M. Collier & J. C. Westall (1990), "Adsorption of Organic Cations to Natural Material", *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 1234-1241.
- Cai, Y.; S. Rapsomanikis & M. O. Andreae (1994), "Determination of Butyltin Compounds in Sediments using an Improved Aqueous Ethylation Method", *Talanta*, **41**, 589-594.
- Cairns-Smith, A. G. (1985), "Bestanden die ersten Lebensformen aus Ton?", *Spektrum der Wissenschaft*, **8/85**, 82-91.
- Cassol, A.; L. Magon & R. Barbieri (1967), "Complexes of Organometallic Compounds. XVI. Stability Constants of Organotin(IV)-Fluoride and -Chloride Complexes in Aqueous Solution", *Inorg. Nuclear Chem. Lett.*, **3**, 25-29.
- Chiou, C. T.; V. H. Freed; D. W. Schmedding & R. L. Kohnert (1977), "Partition Coefficients and Bioaccumulation of Selected Organic Chemicals", *Environ. Sci. Technol.*, **11**, 475-478.
- Chiou, C. T.; L. J. Peters & V. H. Freed (1979), "A Physical Concept of Soil-Water Equilibria for Nonionic Compounds", *Science*, **206**, 831-832.
- Chromy, L. & K. Uhacz (1978), "Antifouling Paints Based on Organotin Compounds. Leaching of Organotin Toxins from Paint Films", *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, **61**, 39-42.
- Clark, E. A.; R. M. Sterritt & J. N. Lester (1988), "The Fate of Tributyltin in the Aquatic Environment", *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 600-604.
- Connors, K. A. (1987), "Liquid Liquid Partitioning", in: *Binding Constants: The Measurement of Molecular Complex Stability*, by K. A. Connors, John Wiley & Sons, New-York, pp. 283-304.
- Cotton, F. A. & G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 4th edition, John Wiley & Sons, New-York, pp 403-404.
- Cowan, C. T. & D. White (1958), "The Mechanism of Exchange Reactions Occurring between Sodium Montmorillonite and Various n-Primary Aliphatic Amine Salts", *J. Chem. Soc. Farad Trans. I*, **54**, 691-697.
- Craig, P. J. (1980), "Metal Cycles and Biological Methylation", in: *The Handbook of Environmental Chemistry*, Ed. by Hutzinger, O., Vol. 3 Part E: Anthropogenic Compounds, Springer, Berlin, Germany, pp. 169-227.
- Dauchy, X. (1993) *Spéciation des Butylétains dans les Sédiments Marins par Couplage Chromatographie en Phase Liquide - Plasma à Couplage Inductif/Spectrométrie de Masse (HPLC-ICP-MS)*, Diss. Université de Pau et des Pays de l'Adour Nr. 173.

- Davies, A. G.; J. P. Goddard; H. M.B. & N. P. C. Walker (1983), "X-Ray Crystal Structure of an Ionic Trialkyldiaquotin(IV) Cyclopentadiene Derivative,  $[\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{OH}_2)_2]^+[\text{C}_5(\text{CO}_2\text{Me})_5]^-$ ", *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 597-598.
- Davies, A. G. & P. J. Smith (1982), "Tin", in: *Comprehensive Organometallic Chemistry: the Synthesis, Reactions and Structures of Organometallic Compounds*, Ed. by Wilkinson, G., F. G. A. Stone & E. W. Abel, Vol. Vol. 2, Pergamon Press, Oxford.
- Davis, J. A. & J. O. Leckie (1979), "Speciation of Adsorbed Ions at the Oxide/Water Interface", in: *Chemical Modeling in Aqueous Systems*, Ed. by Jenne, E. A., Vol. , American Chemical Society, Washington D.C.
- Donard, O. F. X.; L. Randall; S. Rapsomanikis & J. H. Weber (1986), "Developments in the Speciation and Determination of Alkylmetals (Sn; Pb) using Volatilization Techniques and Chromatography-Atomic Absorption Spectroscopy", *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **27**, 55-67.
- Dowson, P. H.; D. Pershke; J. M. Bubb & J. N. Lester (1992), "Spatial Distribution of Organotins in Sediments of Lowland River catchments", *Environ. Pollut.*, **76**, 259-266.
- Drees, L. R.; L. P. Wilding; N. E. Smeck & A. L. Senkayi (1989), "Silica in Soils: Quartz and Disordered Silica Polymorphs", in: *Minerals in Soil Environments*, Ed. by Dixon, J. B. & S. B. Weed, Book Series, No 1, Soil Science Society of America, Madison, WI, pp. 913-974.
- Dzombak, D. A. & R. J. M. Hudson (1992), "Ion Exchange: The Contributions of Electrostatic Sorption and Surface Complexation", in proceedings of ACS-Meeting, San Francisco, CA.
- Dzombak, D. A. & F. M. M. Morel (1990), *Surface Complexation Modeling, Hydrous Ferric Oxide*, John Wiley & Sons, New York.
- Ebdon, L. & J. I. G. Alonso (1987), "Determination of Tributyltin Ions in Estuarine Water by High-Performance Liquid Chromatography with Fluorimetric Detection Using Morin in a Micellar Solution", *Analyst*, **112**, 1551-1554.
- Eisenmann, G. (1961), "On the Elementary Origin of Equilibrium Ionic Specificity", in: *Symposium on Membrane Transport and Metabolism*, Ed. by Kleinzeller, A. & A. Kotyk, Academic Press, New York.
- Elliott, B. M.; W. N. Aldridge & J. W. Bridges (1979), "Triethyltin Binding to Cat Haemoglobin. Evidence for Two Chemically Distinct Sites and a Role for Both Histidine and Cysteine Residues", *Biochem. J.*, **177**, 461-470.
- Escher, B. (1995) Diss. ETH, in Vorbereitung.
- Evans, C. J. (1989), "Industrial Uses of Tin Chemicals", in: *Chemistry of Tin*, Ed. by Harrison, P. G., Blackie, Glasgow and London, UK, pp. 421-451.
- Evans, C. J. & R. Hill (1983), "Organotin-based Antifouling Systems", in: *Reviews on Silicon, Germanium Tin and Lead Compounds*, Ed. by Gielen, M., Vol. 7, Freund, Tel-Aviv, Israel, pp. 57-124.
- Faust, B. C. (1992), "The Octanol/Water Distribution Coefficients of Methylmercuric Species: The Role of Aqueous-Phase Chemical Speciation", *Environ. Toxicol. Chem.*, **11**, 1373-1376.
- Fent, K. & T. D. Bucheli (1994), "Inhibition of Hepatic Microsomal Monooxygenase System by Organotins in Vitro in Freshwater Fish", *Aquatic Toxicology*, **28**, 107-126.
- Fent, K. & J. Hunn (1991), "Phenyltins in Water, Sediment, and Biota of Freshwater Marinas", *Environ. Sci. Technol.*, **5**, 956-963.

- Fent, K. & M. D. Müller (1991), "Occurrence of Organotins in Municipal Wastewater and Sewage Sludge and Behavior in a Treatment Plant", *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 489-493.
- Fish, R. H.; E. C. Kimmel & J. E. Casida (1976), "Bioorganotin Chemistry: Reactions of Tributyltin Derivatives with a Cytochrome P-450 Dependent Monooxygenase System", *J. Organomet. Chem.*, **118**, 41-54.
- Fluri, K. H. (1991) *Beitrag zur mechanistischen Aufklärung der Wirkungsweise von Trialkylzinnverbindungen in Anionenselektiven PVC-Flüssigmembranen*, Diss. ETH Nr. 9537.
- Frankland, E. (1849), "Über die Isolierung der organischen Radicale", *Liebigs Ann. Chem.*, **71**, 171-213.
- Furrer, G. (1985) *Die Oberflächenkontrollierte Auflösung von Metalloxiden: Ein koordinationschemischer Ansatz zur Verwitterungskinetik*, Diss. ETHZ Nr. 7737.
- Gaines, G. L. & H. C. Thomas (1953), "Adsorption Studies on Clay Minerals. II. A Formulation of the Thermodynamics of Exchange Adsorption", *J. Phys. Chem.*, **21**, 714-718.
- Gisler, A. (1981) *Die Adsorption von Aminosäuren an Grenzflächen Oxid-Wasser*, Diss. Universität Bern.
- Gmelin, L. (1971), *Handbuch der Anorganischen Chemie. Zinn. Teil A*, Verlag Chemie, Weinheim.
- Goldberg, S. (1992), "Use of Surface Complexation Models in Soil Chemical Systems", in: *Advances in Agronomy*, Ed. by Sparks, D., Vol. 47, Academic Press, New York, pp. 233-329.
- Good, N. E.; G. D. Winget; W. Winter & T. N. Connolly (1966), "Hydrogen Ion Buffers for Biological Research", *Biochem.*, **5**,
- Grünenfelder, J. (1992) *Verteilungsverhalten nitroaromatischer Substanzen in wässrigen Tonmineralsuspensionen*, Diplomarbeit EAWAG.
- Gschwend, P. M. & S.-C. Wu (1985), "On the Constancy of Sediment-Water Partition Coefficients of Hydrophobic Organic Pollutants", *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 90-96.
- Haderlein, S. B. (1992) *Die Bedeutung mineralischer Oberflächen für die Mobilität von substituierten Nitrophenolen und Nitrobenzolen in Böden und Grundwasser*, Diss. ETH Nr. 9744.
- Haderlein, S. B. & R. P. Schwarzenbach (1993), "Adsorption of Substituted Nitrobenzenes and Nitrophenols to Mineral Surfaces", *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 316-326.
- Hansch, C. & A. Leo (1979), *Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology*, John Wiley & Sons, New York.
- Harrison, P. G. (1989), "Tin - the Element", in: *Chemistry of Tin*, Ed. by Harrison, P. G., Vol., Blackie, Glasgow, pp.
- Heim, D. (1990), *Tone und Tonminerale*, Enke Verlag, Stuttgart.
- Hermosin, C.; P. Martin & J. Cornejo (1993), "Adsorption Mechanisms of Monobutyltin in Clay Minerals", *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 2606-2611.
- Hiemstra, T.; H. van Riemsdijk & G. H. Bolt (1989), "Multisite Proton Adsorption at the Solid/Solution Interface of (Hydr)oxides: A new Approach I. Model Description and Evaluation of Intrinsic Reaction Constants", *J. Colloid Interface Sci.*, **133**, 91-104.

- Hill, H. H., Jr. & W. A. Aue (1972), "Selective Detection of Organometallics in Gas Chromatographic Effluents by Flame Photometry", *J. Chromatogr.*, **74**, 311-319.
- Huggett, R. J.; M. A. Unger; P. F. Seligman & A. O. Valkirs (1992), "The Marine Biocide Tributyltin. Assessing and Managing the Environmental Risks", *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 232-237.
- Hynes, M. J.; J. M. Keely & J. McManus (1991), "Investigation of the Hydrolysis of  $[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]^+$  in Aqueous Solution by Tin-119 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 3427-3429.
- Hynes, M. J. & M. O'Dowd (1985), "Metal Toxicity: Complexing of Alkyltin Species with Low Mr Ligands in Aqueous Solution", *Biochem. Soc. Trans.*, **13**, 490.
- Hynes, M. J. & M. O'Dowd (1987), "Interactions of the Trimethyltin (IV) Cation with Carboxylic Acids, Amino Acids and Related Ligands", *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 563-566.
- Jafvert, C. T.; J. C. Westall; E. Grieder & R. P. Schwarzenbach (1990), "Distribution of Hydrophobic Ionogenic Organic Compounds between Octanol and Water: Organic Acids", *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 1795-1803.
- Johnson, C. A. & J. C. Westall (1990), "Effect of pH and KCl Concentration on the Octanol-Water Distribution of Methylanilines", *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 1869-1875.
- Karickhoff, S. W.; D. S. Brown & T. A. Scott (1979), "Sorption of Hydrophobic Pollutants on Natural Sediments", *Water Res.*, **13**, 241-248.
- Kleiböhmer, W. & K. Cammann (1989), "Trennung und Bestimmung zinnorganischer Verbindungen durch HPLC und fluorimetrische Detektion in micellaren Systemen", *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **335**, 780-784.
- Kram, M. L.; P. M. Stang & P. F. Seligman (1989), "Adsorption and Desorption of Tributyltin in Sediments of San Diego Bay and Pearl Harbor", *Appl. Organomet. Chem.*, **3**, 523-536.
- Kriegsmann, H. & S. Pischtschan (1961), "Untersuchungen an Zinnverbindungen. I Schwingungsspektren, Konstitution und Assoziation von Trimethylzinnderivaten", *Z. anorg. allgem. Chem.*, **308**, 212-225.
- Langmuir, I. (1918), "The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum", *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1361-1403.
- Laughlin, R. B., Jr.; H. E. Guard & W. M. Coleman (1986), "Tributyltin in Seawater: Speciation and Octanol-Water Partition Coefficient", *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 201-204.
- Leversee, G. J.; P. F. Landrum; J. P. Giesy & T. Fannin (1983), "Humic Acids Reduce Bioaccumulation of some Polycyclic Aromatic Hydrocarbons", *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, **40** (Suppl. 2), 63-69.
- Liechti, P. (1982) *Adsorption von Metallionen an der Grenzfläche Kaolinit-Wasser*, Diss. Universität Bern.
- Lothenbach, B. (1994) Diss. ETHZ in Vorbereitung.
- Luedke, E.; E. Lucero & G. Eng (1991), "Molecular Volume as a Predictor of Organotin Biototoxicity", *Main Group Metal Chemistry*, **14**, 59-66.
- Maguire, R. J. (1984), "Butyltin Compounds and Inorganic Tin in Sediments in Ontario", *Environ. Sci. Technol.*, **18**, 291-294.
- Maguire, R. J. (1987), "Environmental Aspects of Tributyltin. Review", *Appl. Organomet. Chem.*, **1**, 475-498.

- Maguire, R. J.; J. H. Carey & E. J. Hale (1983), "Degradation of the Tri-n-butyltin Species in Water", *J. Agric. Food Chem.*, **31**, 1060-1065.
- Major, M. A.; D. H. Rosenblatt & K. A. Bostian (1991), "The Octanol/Water Partition Coefficient of Methylmercuric Chloride and Methylmercuric Hydroxide in Pure Water and Salt Solutions", *Environ. Toxicol. Chem.*, **10**, 5-8.
- Malle, K.-G. (1984), "Die Bedeutung der 129 Stoffe der EG-Liste für den Gewässerschutz", *Z. Wasser-Abwasser-Forsch.*, **17**, 75-81.
- Marquardt, D. W. (1963), "An Algorithm for Least-Squares Estimation of Non-linear Parameters", *J. Soc. Indust. Appl. Math.*, **11**, 431-441.
- McBride, M. B. (1979), "An Interpretation of Cation Selectivity Variations in M<sup>+</sup>-M<sup>+</sup> Exchange on Clays", *Clays Clay Miner.*, **27**, 417-422.
- Meyer, H. (1899), "Zur Theorie der Alkohol-narkose. I. Welche Eigenschaft der Anesthetica bedingt ihre narkotische Wirkung", *Arch. Exp. Pathol. Pharmacol.*, **42**, 109-118.
- Moore, J. W. (1991), *Inorganic Contaminants of Surface Water, Research and Monitoring Priorities*, Springer Verlag, New York.
- Morel, F. M. M. (1983), *Principles of Aquatic Chemistry*, Wiley-Interscience, New-York.
- Motais, R.; J. L. Cousin & F. Sola (1977), "The Chloride Transport Induced by Trialkyl-Tin Compound Across Erythrocyte Membrane", *Biochim. Biophys. Acta*, **467**, 357-363.
- Motta, M. M. & C. F. Miranda (1989), "Molybdate Adsorption on Kaolinite, Montmorillonite, and Illite: Constant Capacitance Modeling", *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **53**, 380-385.
- Müller, B. (1993), *MacuQL.1.1*, EAWAG, Kastanienbaum, Schweiz
- Müller, M. D. (1984), "Tributyltin Detection at Trace Levels in Water and Sediments Using GC with Flame-Photometric Detection and GC-MS. Nachweis von Spuren Tributylzinn in Wasser und Sedimenten mit Hilfe der GC mit flammenphotometrischer Detektion und der GC-MS", *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **317**, 32-36.
- Müller, M. D. (1987), "Comprehensive Trace Level Determination of Organotin Compounds in Environmental Samples Using High-Resolution Gas-Chromatography with Flame Photometric Detection", *Anal. Chem.*, **59**, 617-623.
- Nédez, C.; A. Theolier; F. Lefebvre; A. Choplin; J. M. Basset & J. F. Joly (1993), "Surface Organometallic Chemistry of Tin: Reactivity of Tetraalkyltin Complexes and Tributyltin Hydride toward Silica", *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 722-729.
- Nicklin, S. & M. W. Robson (1988), "Organotins: Toxicology and Biological Effects", *Appl. Organomet. Chem.*, **2**, 487-508.
- OECD (1981), "Partition Coefficient (n-octanol/water)", in: *OECD Guidelines for Testing of Chemicals*, Ed. by OECD, Vol. No. 107, Paris, France.
- Okawara, R. & K. Yasuda (1964), "Occurrence of Dimeric Trimethyltin Hydroxide", *J. Organomet. Chem.*, **1**, 356-359.
- Overton, E. (1899), "Über die allgemeinen osmotischen Eigenschaften der Zelle, ihre vermutlichen Ursachen und ihre Bedeutung für die Physiologie", *Vierteljahresschrift der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich*, **44**, 88-135.
- Parker, J. C. (1986), "Hydrostatics of Water in Porous Media", in: *Soil Physical Chemistry*, Ed. by Sparks, D. L., CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, pp. 209-296.

- Pearson, R. G. (1968), "Hard and Soft Acids and Bases, HSAB, Part I Fundamental Principles", *J. Chem. Educ.*, **45**, 643-648.
- Pham, H.-V. (1987) *Molekulare Grundlagen der Wechselwirkung von Zinnorganischen Verbindungen mit Anionen und Konsequenzen für deren Einsatz als Ionophore in Flüssigmembranelektroden*, Dissertation ETH Nr. 8315.
- Pham, H. V.; E. Pretsch; K. Fluri; A. Bezegh & W. Simon (1990), "Anion Selectivity of Tetravalent Tin Compounds in Membranes Studied by  $^{119}\text{Sn}$ -,  $^{13}\text{C}$ - and  $^1\text{H}$ -NMR", *Helv. Chim. Acta*, **73**, 1894-1904.
- Powers, M. F. & A. D. Beavis (1991), "Triorganotins Inhibit the Mitochondrial Inner Membrane Anion Channel", *J. Biol. Chem.*, **266**, 17250-17256.
- Pretsch, E. (1994), persönliche Mitteilung
- Randall, L. & J. H. Weber (1986), "Adsorptive Behavior of Butyltin Compounds under Simulated Estuarine Conditions", *The Science of the Total Environment*, **57**, 191-203.
- Ribeaud, D. (1994) *Sorption von Trialkylzinnverbindungen an Illit und Montmorillonit*, Diplomarbeit EAWAG.
- Riese, A. C. (1982) *Adsorption of Radium and Thorium onto Quartz and Kaolinite: A Comparison of Solution/Surface Equilibria Models*, Ph.D. Thesis, Colorado School of Mines, Golden, CO.
- Schebek, L.; M. O. Andreae & H. J. Tobschall (1991), "Methyl- and Butyltin Compounds in Water and Sediments of the Rhine River", *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 871-878.
- Scheffer, F. & P. Schachtschabel (1989), *Lehrbuch der Bodenkunde*, 12. Auflage, Enke Verlag, Stuttgart.
- Schindler, P. W.; B. Fürst; R. Dick & P. U. Wolf (1976), "Ligand Properties of Surface Silanol Groups I. Surface Complex Formation with  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , and  $\text{Pb}^{2+}$ ", *J. Colloid Interface Sci.*, **55**, 469-475.
- Schindler, P. W.; P. Liechti & J. C. Westall (1987), "Adsorption of Copper, Cadmium and Lead from Aqueous Solution to the Kaolinite/Water Interface", *Neth. J. Agric. Sci.*, **35**, 219-230.
- Schindler, P. W. & W. Stumm (1987), "The Surface Chemistry of Oxides, Hydroxides, and Oxide Minerals", in: *Aquatic Surface Chemistry, Chemical Processes at the Particle-Water Interface*, Ed. by Stumm, W., Environmental Science and Technology Series, Metcalf, R. L. & W. Stumm eds., John Wiley & Sons, New York, pp. 83-110.
- Schulze, D. G. (1989), "An Introduction to Mineralogy", in: *Minerals in Soil Environments*, Ed. by Dixon, J. B. & S. B. Weed, Vol. , Book Series No 1, Soil Science Society of America, Madison, WI, Chapter 1.
- Schwarzenbach, G. & M. Schellenberg (1965), "Die Komplexchemie des Methylquecksilber-Kations", *Helv. Chim. Acta*, **48**, 28-46.
- Schwarzenbach, R. P.; P. M. Gschwend & D. Imboden (1993), *Environmental Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, New-York.
- Schwarzenbach, R. P. & J. C. Westall (1981), "Transport of Nonpolar Organic Compounds from Surface Water to Groundwater. Laboratory Sorption Studies", *Environ. Sci. Technol.*, **15**, 1360-1367.
- Seligman, P. F.; J. G. Grovrough; A. O. Valkirs; P. M. Stang; R. Fransham; M. O. Stallard; B. Davidson & R. F. Lee (1989), "Distribution and Fate of Tributyltin in the United States Marine Environment", *Appl. Organomet. Chem.*, **3**, 31-47.

- Selwyn, M. J. (1989), "Biological Chemistry of Tin", in: *Chemistry of Tin*, Ed. by Harrison, P. G., Blackie, Glasgow and London, UK, pp. 358-396.
- Selwyn, M. J. (1992), "Ionophoretic Activity and Biological Effects of Triorganotin Compounds", in: *Chemistry and Technology of Silicon and Tin: Proceedings of the First Asian Network for Analytical and Inorganic Chemistry International Chemical Conference on Silicon and Tin*, Ed. by Kumar Das, V. G., N. Seik Weng & M. Gielen, Oxford University Press, Oxford, pp. 298-311.
- Shoukry, M. M. (1992), "Coordination Compounds of Trimethyltin (IV)", *J. Coord. Chem.*, **25**, 111-116.
- Shoukry, M. M. (1993), "Equilibrium Study of Tributyltin (IV) Complexes with Amino Acids and Related Compounds", *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **130**, 117-120.
- Sigg, L. (1994), persönliche Mitteilung
- Sigg, L. & W. Stumm (1994), *Aquatische Chemie*, 3. Auflage, Verlag der Fachvereine und B. G. Teubner Verlag, Zürich und Stuttgart.
- Singh, G.; W. F. Spencer; M. M. Cliath & M. T. van Genuchten (1990), "Sorption Behavior of s-Triazine and Thiocarbamate Herbicides on Soils", *J. Environ. Qual.*, **19**, 520-525.
- Singh, S. P. N. & S. V. Mattigod (1992), "Modeling Boron Adsorption on Kaolinite", *Clays Clay Miner.*, **40**, 192-205.
- Smith, R. M. & A. E. Martell (1976), *Critical Stability Constants*, Plenum Press, New York and London.
- Somasundaran, P.; T. W. Healy & D. W. Fuerstenau (1964), "Surfactant Adsorption at the Solid-Liquid Interface - Dependence of Mechanism on Chain Length", *J. Phys. Chem.*, **68**, 3562-3566.
- Sposito, G. (1981), *The Thermodynamics of Soil Solutions*, Clarendon Press, Oxford, UK.
- Sposito, G. (1984), *The Surface Chemistry of Soils*, Oxford University Press and Clarendon Press, New-York and Oxford.
- Stäb, J. A.; W. P. Cofino; B. van Hattum & U. A. T. Brinkman (1994), "Assessment of Transport Routes of Triphenyltin Used in Potato Culture in the Netherlands", *Anal. Chim. Acta*, **286**, 335-341.
- Stockmeyer, R. M. (1992) *Organophile Bentonite als Komponente in Deponiebarriere-Systemen*, Diss. ETH Nr. 9740.
- Streitwieser, A., Jr. & C. H. Heathcock (1985), *Introduction to Organic Chemistry*, Third Edition, Macmillan Publishing Company, New York.
- Stumm, W. (1992), *Chemistry of the Solid-Water Interface*, John Wiley & Sons, New York.
- Stumm, W.; C. P. Huang & S. R. Jenkins (1970), "Specific Chemical Interactions Affecting the Stability of Dispersed Systems", *Croatica Chimica Acta*, **42**, 223-244.
- Stumm, W. & J. J. Morgan (1981), *Aquatic Chemistry*, 2nd edition, John Wiley & Sons, New-York.
- Tas, J. W. (1993) *Fate and Effects of Triorganotins in the Aqueous Environment*, Diss. University of Utrecht.
- Tobias, R. S. (1978), "The Chemistry of Organometallic Cations in Aqueous Media", in: *Organometals and Organometalloids: Occurrence and Fate in the Environment*, Ed. by Brinckman, F. E. & J. M. Bellama, ACS Symposium Series 82, Ed. by Gould, R. F., American Chemical Society, Washington, DC, pp. 130-148.

- Tobias, R. S.; H. N. Farrer; M. B. Hughes & B. A. Nevett (1966), "Hydrolysis of the Aquo Ions  $R_3Sn^+$  and  $R_2Sn^{2+}$ : Steric Effects on the Dissociation of Aquo Acids", *Inorg. Chem.*, **5**, 2052-2055.
- Tsuda, T.; S. Aoki; M. Kojima & H. Harada (1990), "The Influence of pH on the Accumulation of Tri-N-Butyltin Chloride and Triphenyltin Chloride in Carp", *Comp. Biochem. Physiol.*, **95C**, 151-153.
- Unger, M. A.; W. G. MacIntyre & R. J. Huggett (1987), "Equilibrium Sorption of Tributyltin Chloride by Chesapeake Bay Sediments", in proceedings of *IEEE Oceans '87*, Halifax, Canada, 1381-1387.
- Unger, M. A.; W. G. MacIntyre & R. J. Huggett (1988), "Sorption Behaviour of Tributyltin on Estuarine and Freshwater Sediments", *Environ. Toxicol. Chem.*, **7**, 907-915.
- Valkirs, A. O.; P. F. Seligman & R. F. Lee (1986), "Butyltin Partitioning in Marine Waters and Sediments", in proceedings of *IEEE Oceans '86, International Organotin Symposium*, Washington, DC, 1165-1170.
- Vogt, M. (1994) *Der Einfluss von Huminsäure auf die spezifische Adsorption von nitroaromatischen Verbindungen an Kaolinit und Montmorillonit*, Diplomarbeit EAWAG.
- Walton, R.; C. M. Adema & P. F. Seligman (1986), "Mathematical Modelling of the Transport and Fate of Organotin in Harbors", in proceedings of *IEEE Oceans '86, International Organotin Symposium*, Washington, DC, 1297-1301.
- Weiss, A. (1959), "Der Kationentausch bei Kaolinit", *Z. anorg. allgem. Chem.*, **299**, 92-120.
- Westall, J. C. (1982), *FITEQL, A Program for Determination of Chemical Equilibrium Constants from Experimental Data.*, User's Guide Version 1.2, Report No. 82-01, Oregon State University, Corvallis, OR.
- Wieland, E. (1988) *Die Verwitterung schwerlöslicher Mineralien- ein koordinationschemischer Ansatz zur Beschreibung der Auflösungskinetik*, Diss. ETH Nr. 8532.
- Wolfram, S. & T. Gray (1991), *Mathematica 2.0*, Wolfram Res. Inc., Champaign, IL.
- Wulf, R. G. & K. H. Byington (1975), "On the Structure-Activity Relationships and Mechanism of Organotin Induced, Nonenergy Dependent Swelling of Liver Mitochondria", *Arch. Biochem. Biophys.*, **167**, 176-185.
- Wuthier, U. (1987) *Zinnorganische Verbindungen als neutrale Carrier mit Anionenselektivität in Flüssigmembran-Elektroden*, Diss. ETH Nr. 8291.
- Yonezawa, Y.; M. Fukui; T. Yoshida; A. Ochi; T. Tanaka; Y. Noguti; T. Kowata; Y. Sato; S. Masunaga & Y. Urushigawa (1994), "Degradation of Tri-n-Butyltin in Ise Bay Sediment", *Chemosphere*, **29**, 1349-1356.
- Zachara, J. M.; C. C. Ainsworth; C. C. Cowan & R. L. Schmidt (1990a), "Sorption of Aminonaphtalene and Quinoline on Amorphous Silica", *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 118-126.
- Zachara, J. M.; C. C. Ainsworth; L. C. Felice & C. T. Resch (1986), "Quinoline Sorption to Subsurface Materials: Role of pH and Retention of the Organic Cation", *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 620-627.
- Zachara, J. M.; C. C. Ainsworth & S. C. Smith (1990b), "The Sorption of N-Heterocyclic Compounds on Reference and Subsurface Smectite Clay Isolates", *J. Contam. Hydrol.*, **6**, 281-305.

- Zhong Zhang, Z.; D. Sparks L. & N. L. Crivner (1993), "Sorption and Desorption of Quaternary Amine Cations on Clays", *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 1625-1631.
- Zubieta, J. A. & J. J. Zuckerman (1978), "Structural Tin Chemistry", *Prog. Inorg. Chem.*, **24**, 251-477.
- Zuckerman, J. J.; R. P. Reisdorf; H. V. Ellis & R. R. Wilkinson (1978), "Organotins in Biology and the Environment. Review", in: *Organometals and Organometalloids: Occurrence and Fate in the Environment*, Ed. by Brinckman, F. E. & J. M. Bellama, ACS Symposium Series 82, Ed. by Gould, R. F., American Chemical Society, Washington, DC, pp. 388-424.
- Zünd, R. E. (1982) *Untersuchungen an Zinnorganischen Verbindungen im Hinblick auf einen Einsatz als Ionophore in Flüssigmembranelektroden mit Selektivität für Bicarbonationen*, Dissertation ETH No. 7144.

### A.1 Berechnung von $K_{R_3Sn \setminus Me}$

Die Selektivitätskoeffizienten  $K_{R_3Sn \setminus Me}$  sind gemäß Gleichung (A.1) folgendermaßen definiert:

$$K_{R_3Sn \setminus Me} = \frac{\beta_{R_3Sn} \cdot [Me_{aq}]^{1/z}}{[R_3Sn_{aq}] \cdot \beta_{Me}^{1/z}} \quad (A.1)$$

Nach erfolgtem Sorptionsexperiment kann  $\beta_{R_3Sn}$  wie folgt bestimmt werden:

$$\beta_{R_3Sn} = \frac{[R_3Sn_{sorb}]}{KAK} \quad (A.2)$$

Es gilt folgende Massenbilanz:

$$\sum_i \beta_i = 1 = \beta_{R_3Sn} + \beta_{Me} \quad (A.3)$$

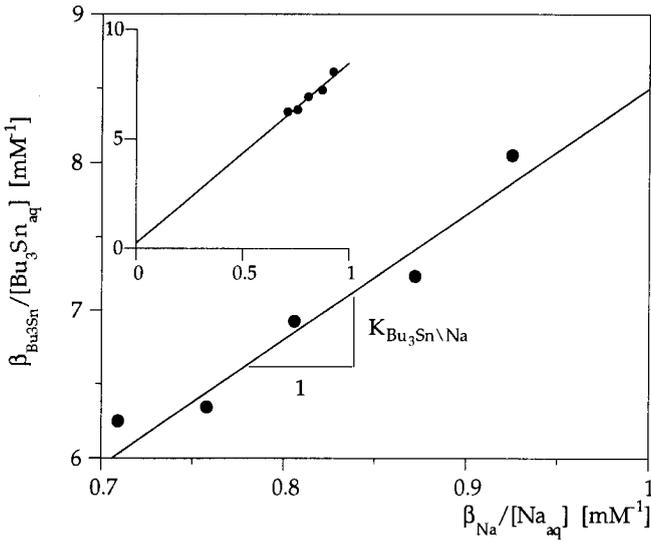
woraus sich die Konzentration der  $Me^{z+}$  Kationen nach Einstellung des Gleichgewichts folgendermaßen ergibt:

$$[Me_{aq}] = [Me_{aq}]_{t=0} + \frac{1}{z} \cdot \beta_{R_3Sn} \cdot KAK \cdot \frac{M_{sorb}}{V_{aq}} \quad (A.4)$$

dabei ist  $[Me_{aq}]_{t=0}$  die Konzentration von Me in der Spikelösung,  $\frac{M_{sorb}}{V_{aq}}$  die eingesetzte Feststoffkonzentration und z die Ladung des ausgetauschten Kations.

Wird  $\frac{\beta_{R_3Sn}}{[R_3Sn_{aq}]}$  gegen  $\left(\frac{\beta_{Me}}{[Me_{aq}]}\right)^{1/z}$  aufgetragen, ergibt sich aus der Geradensteigung der Selektivitätskoeffizient.

In Abbildung A.1 ist eine derartige Auftragung am Beispiel der Sorption von  $Bu_3Sn$  an Na-Kaolinit bei pH = 4.0 aufgezeigt:

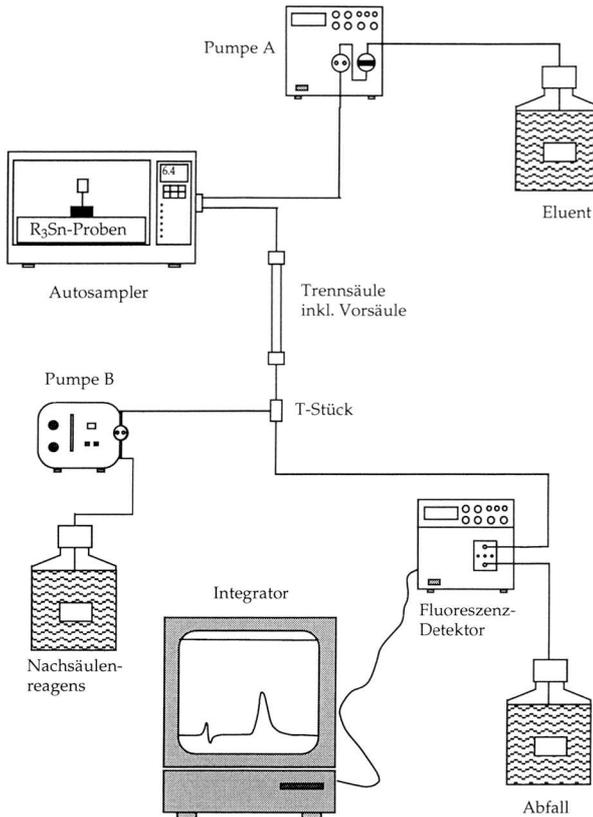


**Abbildung A.1** Auftragung von  $\beta_{\text{Bu}_3\text{Sn}} / [\text{Bu}_3\text{Sn}_{\text{aq}}]$  vs.  $\beta_{\text{Na}} / [\text{Na}_{\text{aq}}]$  zur Bestimmung der Selektivitätskoeffizienten ( $\text{pH} = 4.0$ ,  $I = 1 \text{ mmol/L NaCl}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ). Der Ausschnitt links zeigt die Extrapolation auf den Ursprung (0,0). Die Steigung der Geraden ergibt den Selektivitätskoeffizienten  $K_{\text{Bu}_3\text{Sn} \setminus \text{Na}}$ .

## A.2 Resultate der Sorptionsversuche bei pH = 4.0

R <sub>3</sub> Sn	Festphase	Me	[Me] <sub>t=0</sub> [M]	K <sub>R<sub>3</sub>Sn\Me</sub>	K <sub>d</sub> [L/kg]	K <sub>min</sub> [L/m <sup>2</sup> ]
Bu <sub>3</sub> Sn	Kaolinit	Na	10 <sup>-2</sup>	9.7 ± 0.6	3.1·10 <sup>1</sup>	2.6·10 <sup>-3</sup>
Bu <sub>3</sub> Sn	Kaolinit	Na	10 <sup>-3</sup>	9.1 ± 0.3	1.6·10 <sup>2</sup>	1.3·10 <sup>-2</sup>
Bu <sub>3</sub> Sn	Kaolinit	K	10 <sup>-3</sup>	4.4 ± 0.2	8.3·10 <sup>1</sup>	6.9·10 <sup>-3</sup>
Bu <sub>3</sub> Sn	Kaolinit	Rb	10 <sup>-2</sup>	7.1 ± 0.2	1.7·10 <sup>1</sup>	1.4·10 <sup>-3</sup>
Bu <sub>3</sub> Sn	Kaolinit	Rb	10 <sup>-3</sup>	4.6 ± 0.1	8.2·10 <sup>1</sup>	6.8·10 <sup>-3</sup>
Bu <sub>3</sub> Sn	Kaolinit	Rb	10 <sup>-4</sup>	2.2 ± 0.2	2.5·10 <sup>2</sup>	2.1·10 <sup>-2</sup>
Bu <sub>3</sub> Sn	Kaolinit	Rb	10 <sup>-5</sup>	1.4 ± 0.1	3.3·10 <sup>2</sup>	2.7·10 <sup>-2</sup>
Bu <sub>3</sub> Sn	Kaolinit	Cs	10 <sup>-3</sup>	1.2 ± 0.1	2.5·10 <sup>1</sup>	2.1·10 <sup>-3</sup>
Bu <sub>3</sub> Sn	Kaolinit	Ca	10 <sup>-3</sup>	8.7(3)·10 <sup>-1</sup>	2.1·10 <sup>1</sup>	1.8·10 <sup>-3</sup>
Bu <sub>3</sub> Sn	Kaolinit	Mg	10 <sup>-2</sup>	1.4 ± 0.3	5.0·10 <sup>0</sup>	4.2·10 <sup>-4</sup>
Bu <sub>3</sub> Sn	Kaolinit	Mg	10 <sup>-3</sup>	6.1(1)·10 <sup>-1</sup>	1.4·10 <sup>1</sup>	1.2·10 <sup>-3</sup>
Bu <sub>3</sub> Sn	Kaolinit	Mg	10 <sup>-4</sup>	2.5(1)·10 <sup>-1</sup>	4.5·10 <sup>1</sup>	3.8·10 <sup>-3</sup>
Bu <sub>3</sub> Sn	Kaolinit	Mg	10 <sup>-5</sup>	1.5(1)·10 <sup>-1</sup>	7.7·10 <sup>1</sup>	6.4·10 <sup>-3</sup>
Bu <sub>3</sub> Sn	Kaolinit	Ba	10 <sup>-3</sup>	5.6(1)·10 <sup>-1</sup>	1.3·10 <sup>1</sup>	1.1·10 <sup>-3</sup>
Pr <sub>3</sub> Sn	Kaolinit	Na	10 <sup>-3</sup>	4.0 ± 0.2	6.1·10 <sup>1</sup>	5.1·10 <sup>-3</sup>
Et <sub>3</sub> Sn	Kaolinit	Na	10 <sup>-3</sup>	2.6(1)·10 <sup>1</sup>	3.2·10 <sup>2</sup>	2.6·10 <sup>-2</sup>
Me <sub>3</sub> Sn	Kaolinit	Na	10 <sup>-3</sup>	2.8(2)·10 <sup>1</sup>	3.9·10 <sup>2</sup>	3.2·10 <sup>-2</sup>
Bu <sub>3</sub> Sn	Montmorillonit	Na	10 <sup>-2</sup>	9.0(1)·10 <sup>-2</sup>	1.0·10 <sup>1</sup>	1.2·10 <sup>-5</sup>
Bu <sub>3</sub> Sn	Montmorillonit	Na	10 <sup>-4</sup>	1.4(1)·10 <sup>-2</sup>	1.4·10 <sup>2</sup>	1.5·10 <sup>-4</sup>
Bu <sub>3</sub> Sn	Montmorillonit	K	10 <sup>-2</sup>	1.1(1)·10 <sup>-1</sup>	1.4·10 <sup>1</sup>	1.7·10 <sup>-5</sup>
Bu <sub>3</sub> Sn	Montmorillonit	K	10 <sup>-3</sup>	5.0(1)·10 <sup>-2</sup>	5.7·10 <sup>1</sup>	7.0·10 <sup>-5</sup>
Bu <sub>3</sub> Sn	Montmorillonit	K	10 <sup>-4</sup>	1.5(1)·10 <sup>-2</sup>	9.8·10 <sup>1</sup>	1.2·10 <sup>-4</sup>
Bu <sub>3</sub> Sn	Montmorillonit	K	10 <sup>-5</sup>	5.7(2)·10 <sup>-3</sup>	1.1·10 <sup>1</sup>	1.3·10 <sup>-4</sup>
Pr <sub>3</sub> Sn	Montmorillonit	K	10 <sup>-2</sup>	5.4(3)·10 <sup>-1</sup>	6.6·10 <sup>1</sup>	8.0·10 <sup>-5</sup>
Pr <sub>3</sub> Sn	Montmorillonit	K	10 <sup>-3</sup>	1.2(03)·10 <sup>-1</sup>	1.4·10 <sup>2</sup>	1.7·10 <sup>-4</sup>
Pr <sub>3</sub> Sn	Montmorillonit	K	10 <sup>-4</sup>	2.3(2)·10 <sup>-2</sup>	1.7·10 <sup>2</sup>	2.0·10 <sup>-4</sup>
Et <sub>3</sub> Sn	Montmorillonit	Na	10 <sup>-1</sup>	1.2(2)·10 <sup>1</sup>	1.4·10 <sup>2</sup>	1.7·10 <sup>-4</sup>
Et <sub>3</sub> Sn	Montmorillonit	Na	10 <sup>-2</sup>	9.0 ± 0.5	9.2·10 <sup>2</sup>	1.1·10 <sup>-3</sup>
Et <sub>3</sub> Sn	Montmorillonit	Na	10 <sup>-3</sup>	4.9 ± 0.3	4.4·10 <sup>3</sup>	5.4·10 <sup>-3</sup>
Bu <sub>3</sub> Sn	Illit	K	10 <sup>-3</sup>	3.4(04)·10 <sup>-1</sup>	5.0·10 <sup>1</sup>	7.1·10 <sup>-4</sup>
Et <sub>3</sub> Sn	Illit	K	10 <sup>-4</sup>	8.7(2)·10 <sup>-2</sup>	9.0·10 <sup>1</sup>	1.3·10 <sup>-3</sup>
Et <sub>3</sub> Sn	Illit	K	10 <sup>-5</sup>	4.7(1)·10 <sup>-2</sup>	1.2·10 <sup>2</sup>	1.7·10 <sup>-3</sup>
Et <sub>3</sub> Sn	Illit	K	10 <sup>-2</sup>	5.6 ± 0.1	8.5·10 <sup>1</sup>	1.2·10 <sup>-3</sup>
Et <sub>3</sub> Sn	Illit	K	10 <sup>-3</sup>	1.2(03)·10 <sup>1</sup>	9.4·10 <sup>2</sup>	1.4·10 <sup>-2</sup>
Et <sub>3</sub> Sn	Illit	K	10 <sup>-4</sup>	1.1(1)·10 <sup>1</sup>	2.6·10 <sup>3</sup>	3.7·10 <sup>-2</sup>

### A.3 Schema der Analysenmethode



**Abbildung A.3** Schema der HPLC-Methode mit Nachsäulenderivatisierung zur Analyse von  $\text{Bu}_3\text{Sn}$ . Zur Analyse der anderen Trialkylzinnverbindungen ( $\text{Me}_3\text{Sn}$ ,  $\text{Et}_3\text{Sn}$ ,  $\text{Pr}_3\text{Sn}$ ) wurde die Trennsäule entfernt, und es handelte sich dementsprechend um eine FIA-Methode. Die beiden Methoden sind unter 2.3.1 und 3.3 beschrieben.

# Lebenslauf

11. Februar 1966 geboren in Esch-sur-Alzette (Luxemburg)  
Staatsangehörigkeit: Luxemburg
- 1972-1978 Primarschule in Esch/Lallange
- 1978-1985 Lycée de Garçons d'Esch-sur-Alzette  
Section latin-sciences option sciences mathématiques (B cl.)
- Juni 1985 Examen de fin d'études secondaires (Matura)
- 1985-1989 Chemiestudium an der ETH Zürich (Abt. IV)
- August und September 1988 Industriepraktikum in präparativer Organischer Chemie  
im Hauptlabor der Hoechst AG, Frankfurt a./M, (D)
- 1988-1989 Hilfsassistent in Organischer Chemie (Abt. IV)
- Juni 1989 Fertigstellung der Diplomarbeit am Laboratorium für  
Organische Chemie unter der Leitung von PD Dr. T. Laube.  
Thema: "Untersuchung hyperkonjugativer Effekte in  $\alpha$ -Halogenketonen"
- November 1989 Diplomprüfung in den Fächern: Organische Chemie, Phy-  
sikalische Chemie, Analytische Chemie, Kristallographie  
und Chemie + Umwelt
- März 1990 Beginn der Dissertation am Institut für Gewässerschutz  
und Wassertechnologie, ETH Zürich. Leiter: Prof. Dr. R.  
Schwarzenbach
- Oktober 1990- Juni 1991 Nachdiplomstudium "Siedlungswasserbau und Gewässer-  
schutz" an der ETH Zürich (Abt. II) und der EAWAG  
Dübendorf
- 1990-1992 Assistent im Praktikum Umweltchemie (Abt. VIII)
- 1992-1994 Vorlesungs- und Übungsassistent in Organischer Umwelt-  
chemie I und II (Abt. XB)
- November 1994 Fertigstellung der Promotionsarbeit. Thema: "Trialkyl-  
zinnverbindungen: Speziierung im Oktanol/Wasser-  
System, Sorption an Mineraloberflächen"

Zürich, im November 1994

Leer - Vide - Empty